

分类号_____

密级_____

U D C_____

编号_____

厦 门 大 学
博 士 后 研 究 工 作 报 告

中文题名：典型微量有机污染物的海-气交换研究

博士后姓名：吴水平

工作完成日期 2007.12

报告提交日期 2008.1

厦门大学

2008 年 1 月

典型微量有机污染物的海-气交换研究
(中文题名)

Air-Sea Gas Exchange of Typical Trace Organic Pollutants
(英文提名)

博 士 后 姓 名 吴水平

流动站(一级学科)名称 环境科学与工程

专 业(二级学科)名称 环境科学

研究工作起始时间 2005.12

研究工作期满时间 2007.12

厦 门 大 学

2008 年 1 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

内 容 摘 要

持久性有机污染物在海-气界面之间的传输对此类化合物在全球环境中的分布是非常重要的,而定量污染物以此机制进行迁移需要准确测量大气和海水中的浓度及经适当方式推导而得的质量传输系数与理化参数来计算求得。本研究旨在分析厦门港秋季大气和海水中的有机氯农药(HCHs和DDTs)和多氯联苯(PCBs)的浓度及南海中北部冬季表层海水和底层大气中多环芳烃(PAHs)化合物的浓度,以计算出各化合物的海-气交换通量与方向。于2007年11月采集并分析了厦门内、外港区微表层和次表层海水及大气中的有机氯化物。厦门港区有机氯化物海-气交换通量计算采用微表层中真溶解态和大气中气态化合物浓度及经温度校正的无量纲亨利常数带入Whitman薄膜模型中计算各化合物海-气交换之通量。研究结果显示,厦门港区秋季HCHs化合物为大气向海水的净吸收,吸收通量为 $222.67 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ (内港)和 $199.90 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ (外港),DDTs和PCBs为海水向大气的净挥发,在内、外港区的挥发通量分别为 $142.63 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 、 $247.73 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 和 $50.84 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 、 $74.22 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 。有机氯农药不同异构体之间的分布模式显示厦门港区仍存在p,p'-DDT化合物的“新”输入源,但 β -HCH化合物的相对最高含量表明HCH化合物没有“新”的输入。总之,秋季厦门港水体为大气中DDTs和PCBs的源,而上覆大气却为水体中HCHs的源。不确定性分析表明有机氯化物海-气交换通量值的误差在40%~43%之间,个别化合物交换通量的误差存在异常。于2006年11月25日-12月25日同步采集并分析了南海中北部表层海水和大气样品16种优控PAHs化合物,采用逸度方法对气态PAHs化合物在海-气界面之间挥发或吸收进行了分析。研究显示,2-3环低分子量PAHs以海水向大气的挥发为主,而4环以上PAHs以大气向海水的吸收为主,且化合物在大气-海水界面逸度商的绝对值随分子量的增加呈先减小后增大的趋势,3环PAHs处于近稳定的挥发-吸收平衡状态。典型特征来源比值分析表明,南海表层海水中溶解相PAHs更多受石油与燃烧混合来源的影响,而颗粒相更多受化石燃料燃烧来源的影响,且木材、草或煤的燃烧来源也有一定贡献;底层大气中的PAHs主要以化石燃料燃烧来源为主,草、木材或煤的燃烧来源也有一定贡献。

关键词: 厦门港 南海 有机氯化物 多环芳烃 海-气交换

Abstract

Air-sea gas exchange is a very important process influencing the levels and fate of persistent organic pollutants (POPs) in the environment at a global scale. Estimation of the transport of POPs via air-sea exchange requires precise field concentrations and adequate mass transport coefficient and physical-chemical parameters generated proper methods. In this study, concentrations of organochlorine pesticides (OCPs including HCHs and DDTs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in the ambient air and seawater microlayer of Xiamen Harbor estuary and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the surface water and ambient air of South China Sea were measured and used to determine the air-sea exchange fluxes of these compounds during November, 2007 and December, 2006, respectively. A modified Whitman's thin-film model was used to calculate the fluxes by taking temperature corrected unitless Henry's law constants into the model. In addition, congener profiles of OCPs and PCBs in the water and air were used to apportion their possible source in the harbor. Instantaneous air-sea exchange fluxes of Σ HCH, Σ DDT and Σ PCB in the inner and outer harbor were -222.67 (absorptive), +142.63 (volatile), +247.73 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ and +199.90, +50.84, +74.22 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ respectively. The predominant of p,p'-DDT and β -HCH in the OCPs profiles indicate that there are new input of p,p'-DDT instead of HCHs compounds. PAHs concentrations in the ambient air and surface seawater in the South China Sea were measured to determine the direction of the air-sea exchange, i.e. volatile or absorptive. The air-sea exchange direction of low molecular weight PAHs (from 2- to 3-ring) are from water to air (net volatilization), while the net absorption was observed for 4- & 5-ring PAHs in this study. Furthermore, the fugacity quotient of air to water (f_a/f_w) decreased from naphthalene to anthracene and then increased again from fluoranthene to benzo(a)pyrene. Source apportionment by the isomer ratios, PAHs in the air phase were mainly from the liquid fossil fuel combustion and some from grass, wood and coal combustion. Unlike that in air phase, water phase PAHs were mainly from mixture sources of petroleum and fossil fuel combustion while particulate phase PAHs were affected more by liquid fossil fuel combustion.

Keywords: Xiamen Harbor Estuary, South China Sea, Organochlorines, Polycyclic aromatic hydrocarbons, air-sea gas exchange

目 次

1 前言	1
1.1 研究意义	1
1.2 研究目的	2
1.3 研究内容	2
1.4 报告结构	2
2 研究进展	3
3 研究方法	8
3.1 概述	8
3.2 样品采集	8
3.3 阴离子表面活性剂的分析	9
3.4 海水中 OCs 化合物的分析	11
3.4.1 样品制备	11
3.4.2 色谱分析	11
3.5 海水及大气中 PAHs 的分析	13
4 厦门西港秋季 OCs 化合物的海-气交换	14
4.1 海水及大气气溶胶中阴离子表面活性剂	14
4.2 OCs 在海-气界面的分布	16
4.3 OCs 的海-气交换	20
4.4 不确定性分析	25
5 南海中北部冬季 PAHs 的海-气交换	27
5.1 表层海水总悬浮物及大气气溶胶的浓度分布	27
5.2 表层海水中 PAHs 的分布	30
5.3 PAHs 在大气环境中附存形态分析	36
5.4 PAHs 在海-气之间的交换	39
6 总结	42
7 参考文献	43
致 谢	54
博士生期间发表的学术论文、专著	55
博士后期间发表的学术论文、专著	57
个人简历	58
联系地址	59

1 前言

1.1 研究意义

海水微表层是 (Sea Surface Microlayer) 是海洋-大气之间一很薄的界面水层, 厚度在几十到几百微米之间, 是海洋-大气之间物质和能量的传输通道, 具有独特的物理、化学和生物特性 (Hardy, 1982; Liss and Duce, 1997; 戴树桂 等, 1994), 对污染物的海洋生物地球化学循环起重要的影响。很多有机物质 (天然和人为来源) 都可在该层内富集而形成一层有机薄膜 (主要为表面活性物质, 如氨基酸、蛋白质、脂肪酸、脂类、酚类和人工合成的表面活性剂等) (Parker and Barson, 1970; 孙红文 等, 1999; GESAMP, 1995)。这层有机薄膜的存在能改变表面疏水特性, 有效降低气-水界面张力, 造成额外的水-气迁移屏障, 同时改变水面的水动力学, 形成光滑的水面, 使由涡流引起的到达水面的污染物迁移减少, 作为一个缓冲系统影响着持久性有机污染物 (POPs) 在海洋-大气之间的通量交换 (Garret, 1967; Schwarzenbach et al., 2003)。而且, 很多海洋鱼类和无脊椎动物的卵因具有较高含量的脂肪都漂浮于海表面, 在孵化长成幼体进入更深水层之前有几小时到几天的时间处于海水微表层高浓度有毒污染物的暴露中, 而卵和幼体是生物抵抗力最弱的时期, 对有毒污染物非常敏感。当微表层中污染物浓度处于较低浓度时, 卵的发育就会变得迟缓、畸变甚至死亡 (Von Westernhagen et al., 1987; Hardy et al., 1987; McFadzen and Cleary, 1994; GESAMP, 1995)。

边缘海及近岸海域因靠近主要城市和工业中心, 水体中的 POPs 除来自河流输入和城市污水的直接排放外, 因临近陆地 POPs 排放源, 以海-气交换方式输入的量也比其它海区多 (Wania et al., 1998)。近岸海域因有大量营养盐的输入, 浮游生物大量繁殖产生大量的天然表面活性物质, 再加上大量人为表面活性物质 (如洗涤业中大量使用的十二烷基苯磺酸盐) 的输入, 使近岸海水微表层中有机膜的存在更为普遍, 厚度也比外海海域大, 对半挥发性 POPs 在海洋环境中的归趋起着更加重要的作用。而且, 当大气中持久性有机污染物的浓度降低到一定程度时, 曾作为“汇”的沿海水体转变为“源”而向大气释放污染物 (Hornbuckle et al., 1994; Jantunen and Bidleman, 1995; Nelson et al., 1998; Bamford et al., 1999)。但在已有的 POPs 海-气交换模型中, 海水微表层的相对重要性并没有得到足够重视, 模型计算结果也具有很大的不确定性 (Schwarzenbach et al., 2003)。

研究表明, 厦门周边海域表层海水及沉积物都不同程度地受到 OCs (PCBs 和 OCPs) 和 PAHs 的污染, 并有向海洋生物转移的趋势 (张珞平等, 1996; 张祖麟等, 2000; 陈伟琪等, 1996, 2001; 田蕴等, 2004)。从全球经济发展带分布看, 南海周边也是经济发展最为迅速的地区之一, 经济快速发展对资源的过度开发及产生的污染对南海带来的潜在影响都是巨大的 (Mortno and Blackmore, 2001)。PAHs 主要是人为活动的产物, 因具有半挥发性特性, 可以在大气中迁移很远的距离, 对其它地方造成污染。海洋环境中这类污染物的来源途径主要包括石油污染、船舶排污、大气沉降和陆地径流输入。迄今, 有关南海这类污染物的资料很少报道, 且大都集中在南海北部及河口、海湾地区 (Luo et al., 2006; Mai et al., 2001; Peng et al., 2005)。因此, 对厦门海域 OCs (PCBs 和 OCPs) 及南海 PAHs 的海-气

交换过程进行研究, 对了解这些微量有机污染物是如何从大气传输到海洋环境及其生态系统, 以及海水微表层在这些传输过程中所起的作用都是很有必要的, 而且可以一步加深对污染物排放量和环境浓度之间关系的科学认识。

1.2 研究目的

微量有机污染物的海-气交换过程主要包括扩散气体交换、干沉降和湿沉降, 这些过程的相对重要性很大程度上依赖于化合物本身的特性(如挥发性、疏水性等), 而不仅仅因为这些特性会影响其在大气和水体中的分配行为。上述海-气交换的三个主要过程中, 扩散气体交换在整个海-气交换中的作用是显著的。根据 GESAMP (1989) 的简单预测, 净的气体传输占到有机氯化物大气沉降入海通量的 50-85%。即使对一些水溶性较高的化合物, 如 HCH, 尽管很容易被降水冲刷沉降, 其气体吸收也占到大气输入量的 1/4-1/3 (Wania et al., 1998)。气体的扩散交换主要是化合物在大气(气相)和水相(真溶解相)之间的浓度梯度造成的。化合物在大气和水相之间的平衡并不一定意味着两相中具有等同的逸度, 因为其它过程如干、湿沉降的输入在一定程度上可由气体挥发所抵消。Bidleman 和 McConnell (1995) 海洋及大湖中有机氯农药的气体扩散吸收量与干湿沉降量相当或更大。已有研究表明, 北美大湖中的许多 POPs 的污染水平是由大气-水体之间的扩散气体交换控制的 (Mackay and Bentzen, 1997)。本研究以厦门西港和南海为例, 分别研究 OCs 和 PAHs 的扩散气体交换, 同时考虑微表层、温度、悬浮颗粒物及溶解有机碳对海-气交换的影响, 在一定程度上有助于海洋环境微量有机污染物的来源分析, 同时可以增进对这类污染物海洋环境地球化学行为的认识, 为其它挥发或半挥发性污染物如 PBDEs、汞和二甲基硫等的海-气交换研究提供重要的参考信息。

1.3 研究内容

受采样条件的局限, 只对厦门西港秋季 OCs 和南海冬季 PAHs 的海气交换进行了研究。同步采集海水和大气样品, 对悬浮颗粒相与水相、气溶胶颗粒相和气相分别进行分析, 结合已有的扩散气体交换薄膜模型, 对 OCs 和 PAHs 的海-气交换方向和通量进行研究。根据厦门西港和南海的海况差异, 厦门西港以微表层中污染物的浓度作为模型的输入参数, 而南海则以混合层中的浓度为输入参数。模型中因输入参数如亨利常数、测量浓度和受温度、盐度、微表层中表面活性剂影响的质量传输系数等的不确定性, 造成模型计算结果存在很大的误差。因此, 采用了误差传递方法对计算结果进行不确定分析。

1.4 报告结构

第一章初步介绍海-气交换的研究意义、海水微表层对海气交换的影响、研究目的和研究内容。第二章回顾了国内外关于 POPs 海-气交换的文献, 不同方法之间的比较及模型的进展。第三章详细介绍研究区域的背景、采样和实验分析方法。第四章和第五章分别对厦门西港秋季 OCs 和南海 PAHs 的海-气进行初步分析。最后是在结果与讨论的基础上对本研究工作进总结。

2 研究进展

有关海湾及沿海地区 POPs 的海-气交换研究，国外已开展了大量的工作 (Dickhut and Gustafson, 1995; Park et al., 2002; Bamford et al., 2002; Totten et al., 2004)，但国内尚很少报道 (孙红文 等, 1999; 迟杰 等, 1999)。POPs 从大气进入水体的三个主要输入途径包括干颗粒沉降、湿沉降和气体的海-气扩散交换。与干、湿沉降不同，海-气界面发生的气体交换是双向的 (Achman 1993; McConell et al., 1993)，有时甚至是净的挥发而造成沿海大气的污染 (Nelson et al., 1998; Bamford et al., 1999)。近年来，气体的海-气交换在 POPs 海洋-大气界面之间传输的重要性越来越明显，甚至有超过干、湿沉降量的趋势 (Hornbuckle et al., 1994; Jantuen and Bidleman, 1995; Hillery et al., 1998; Zhang et al., 1999; Bruhn et al., 2003; Sundqvist et al., 2004; Totten et al., 2004)。Bidleman 和 McConnell (1995) 对 POPs 气-水交换通量的现场测量方法进行了综述，认为气-水交换具有季节循环特征，且气-水交换通量的估算具有很大的不确定性，主要是由于质量传输系数受风速强烈影响造成的。Wania 等 (1998) 对与 POPs 在气-水界面交换相关的一些过程，如大气中 POPs 的气-粒分配、干颗粒沉降、湿沉降、气-水界面的气体扩散交换、水柱混合、表层薄膜对 POPs 的富集、海浪飞溅、气泡破裂和海冰等进行了总结，指出了动力学方法相对于快速平衡假说的优点，水柱过程 (化合物在颗粒与水相之间的分配、生物吸收和垂直传输) 和表面膜/海冰对气-水交换有明显影响。

描述 POPs 气-水交换过程使用最广泛是 Whitman (1923) 及 Liss 和 Slater (1974) 提出的薄膜模型 (Schwarzenbach et al., 2003)，它将气-水界面描述为一个一层或两层的瓶颈边界，气-水界面由紧邻界面的气滞膜层和水滞膜层组成，水体和大气都是均匀混合的，水体中湍流传输速率超出分子传输几个数量级，质量传输主要由穿过滞膜边界层的分子扩散控制。描述穿过界面的传输通量的基本方程为

$$F = k_{ol} \left(C_w - \frac{C_a}{H'} \right) \quad (2.1)$$

式中， F 是通量 ($\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$)， C_w 是混合水体中 POPs 的溶解浓度 (mol/m^3)， C_a 是大气中 POPs 的气相浓度 (mol/m^3)， k_{ol} 为整体质量传输系数 (m/day) (其值依赖于化合物的理化性质和环境条件)， H' 是无量纲亨利常数 (为平衡时的气-水分配比)。通量负值表示净的沉降，正值表示净的挥发。

k_{ol} 可由 POPs 穿过水、气滞膜层的质量传输系数 k_w 和 k_a 来表示，有

$$\frac{1}{k_{ol}} = \frac{1}{k_w} + \frac{1}{k_a H'} \quad (2.2)$$

$$H' = \frac{H}{RT} \quad (2.3)$$

这里， R 为普适气体常数 ($8.2057 \times 10^{-5} \text{ atm} \cdot \text{m}^3 / \text{mol K}$)， T 为气-水界面温度 (K)， H 为亨利定律常数 ($\text{atm} \cdot \text{m}^3 / \text{mol}$)，是环境温度和盐度的函数。污染物传输通过气滞膜层的传输系数

($k_{a,pollut}$) 可通过水蒸汽在大气中传输速率得到 (Smith et al., 1980 ; Schwarzenbach et al., 2003) , 即

$$k_{a,pollut} = k_{a,H_2O} \left(\frac{D_{pollut,air}}{D_{H_2O,air}} \right)^{0.61} \quad (2.4)$$

$$k_{a,H_2O} = 0.2u_{10} + 0.3 \quad (2.5)$$

k_{a,H_2O} 是水蒸汽在气滞膜层的质量传输系数, u_{10} 为在水面 10 m 高处观测的风速, $D_{pollut,air}$ 和 $D_{H_2O,air}$ 是污染物和 H_2O 在气滞膜层中的分子扩散率 (cm^2/s), 可以根据各自的摩尔质量、摩尔体积及环境温度、压力计算得到 (Fuller et al., 1966)。Mackay 和 Yeun (1983) 用标准边界层理论 (高约为 0.03cm, 风压系数 1.5×10^{-3}) 将标准高度的风速 (u_{10}) 与其它高度处的风速 (u_z) 联系起来, 更适合实际试验需要, 即

$$u_{10} = \left(\frac{10.4}{\ln z + 8.1} \right) u_z \quad (2.6)$$

其中 u_{10} 、 u_z 分别时高度 10 m 和 z m 处的风速。

污染物在水滞膜层一侧的传输可根据 CO_2 在水滞膜层中的传输速率得到 (Wanninkhof et al., 1991) , 表示为

$$k_{w,pollut} = k_{w,CO_2} \left(\frac{Sc_{pollut}}{Sc_{CO_2}} \right)^{-0.5} \quad (2.7)$$

其中, k_{w,CO_2} 和 $k_{w,pollut}$ 分别为 CO_2 和污染物在水一侧的质量传输系数; Sc 为水体中化合物的 Schmidt 数, 即水体黏度 ($\mu_w, g/cm \cdot s$) 与分子扩散率 ($D, cm^2/s$) 及水体密度 ($\rho_w, g/cm^3$) 的比值。因此, 方程 (2.7) 可转化为下面的形式,

$$k_{w,pollut} = k_{w,CO_2} \left(\frac{D_{w,CO_2}}{D_{w,pollut}} \right)^{-0.5} \quad (2.8)$$

POPs 污染物和 CO_2 分子在水相中分子扩散率 $D_{w,pollut}$ 和 D_{w,CO_2} 可分别由下面的两个方程得到 (Hayduk and Laudie, 1974) , 即

$$D_{w,pollut} = \frac{13.26 \times 10^{-5}}{\mu_w^{1.14} (\bar{V}_{pollut})^{0.589}} (cm^2 / s) \quad (2.9)$$

$$D_{w,CO_2} = \frac{13.26 \times 10^{-5}}{\mu_w^{1.14} (\bar{V}_{CO_2})^{0.589}} (cm^2 / s) \quad (2.10)$$

μ_w 为水的黏度 ($g/cm \cdot s$), \bar{V}_{pollut} 和 \bar{V}_{CO_2} 分别为污染物和 CO_2 的摩尔体积 (cm^3/mol)。 CO_2 穿过水滞膜层的质量传输系数可表示为 10 m 高度处风速的函数 (Wanninkhof et al., 1991) ,

$$k_{w,CO_2} = 0.45u_{10}^{1.64} \quad (2.11)$$

气-水界面的扩散气体交换也可用逸度及手性化合物方法进行计算 (Mackay, 1991; McConnell et al., 1993; Bruhn et al., 2003; Sundqvist et al., 2004)。值得注意的是, 上述这些模型关注的只是水柱的混合层, 没有考虑海水微表层在污染物海-气传输过程中所起的作用。两性有机分子(表面活性物质), 因同时具有亲水基团和疏水基团, 可以在任何天然水体表面富集。为达到热动力学的稳定平衡状态, 亲水基团指向水相一侧, 而疏水基团则指向大气一侧, 成为 POPs 在海水微表层富集的主要原因之一 (Zuev et al., 2001; Garcia-Flor et al., 2005)。Mackay 等 (1990) 认为海水微表层对 POPs 的富集存储能力足够延缓其在海-气之间的交换。Hoff 等 (1993) 和 Wania 等 (1998) 对海水微表层在 POPs 海-气交换中的重要影响进行了强调。张正斌等 (1997) 提出用海水微表层中化合物的浓度 (C_{SML}) 来代替海水混合层中的浓度 (C_w) 作为模型的输入参数来计算二甲基硫的海-气交换。Wurl 等 (2006) 考虑海水微表层的影响, 对新加坡周围海域有机氯化物的海-气交换进行了研究。而且, Whitman 薄膜模型中使用的水相浓度只是试验测得的 POPs 表观溶解浓度 (C_w), C_w 可分解为“真正”溶解态 (C_d) 和胶体态 (C_{DOC}) 两种, 而只有“真正”溶解态才可用于气-水交换 (Totten et al., 2001; Guitart et al., 2004)。Totten 等 (2001) 采用三相分配模型对真溶解相 PCBs 的浓度进行了计算。水体中 POPs 的总浓度 (C_T , ng/L) 可表示为

$$C_T = C_d + C_{DOC} + C_p = C_d(1 + K_{DOC} \times DOC + K_{OC} \times TSM \times f_{OC}) \quad (2.12)$$

其中 C_p 为吸附于颗粒相的浓度 (ng/L), DOC 为溶解有机碳浓度 ($\mu\text{g/L}$), K_{DOC} 为 DOC 中化合物的平衡分配常数 ($\text{L}/\mu\text{g}$), K_{OC} 为化合物的颗粒有机碳平衡分配常数 ($\text{L}/\mu\text{g}$), TSM 为水体中采用玻璃纤维滤膜过滤得到的总悬浮颗粒物浓度 (mg/L), f_{OC} 为颗粒有机碳含量 ($\mu\text{g}/\text{mg}$)。根据表观溶解浓度 C_w 、海水 DOC 值及不同化合物的 K_{DOC} 值, 即可得到水体中化合物真溶解相浓度 C_d , 即

$$C_d = \frac{C_w}{1 + K_{DOC} \times DOC} \quad (2.13)$$

同时, 微表层中浮游生物对污染物的吸收也会影响可用于气-水交换的“真正”溶解性污染物的量 (Dach et al., 1999)。张安慧 等 (2002) 研究了因海水微表层效应对海水粘度的影响, 认为微表层效应对物质的质量传输系数 (k_{ol}) 的影响相对于微表层中物质浓度增加的影响是可以不考虑的, 但没有涉及到微表层中有机膜的存在对水柱中物质垂直湍流扩散传输的影响。因此, 在计算 POPs 海-气瞬时交换通量时, 不能忽略微表层效应的影响。

对海水微表层的研究最初是从生物地球化学的角度对其化学组成和生物结构特征进行分析, 并发展了许多取样方法。这些取样方法基本上可以分为三类: 转鼓 (Harvey, 1966)、筛网 (Garret, 1965) 和玻璃板 (Harvey and Burzell, 1972)。不同的采样器在不同的海况条件下采集的微表层的厚度也是不同的, 因而所分析的污染物浓度水平和富集因子(相对于混合层)也不同 (戴树桂等, 1994; 丁海兵和刘效兰, 1999; 于志刚 等, 2000; Liss and Duce, 1997; Guitart et al., 2004)。黄国兰 等 (1995) 对转鼓采样器性能进行了测试, 认为转速是影响微表层测量厚度的主要因素, 水温和盐度也有一定的影响。Falkowska 等 (1999a, b)

对海水微表层的 Teflon 板、玻璃板和筛网三种采样技术进行了评价，分别可以采集最薄为 10 μm 、90 μm 和 250 μm 厚度的微表层；在各种天气情况下，采样厚度都有随风速增大而增加的趋势，且玻璃板和筛网采样受海况影响明显；指出筛网有采样时间短、采集样品量大和无需能源动力的优势；因海水微表层不同微结构层位的光化学和生物过程的差异，建议使用各种采样方法同时进行研究。张正斌 等（2003）用 pH 微电极法原位直接测得的沿海海水微表层厚度的平均值为 56.8 μm 。Guitart 等（2004）采用玻璃板、转鼓、金属筛网和表面膜等采样器采集微表层，认为转鼓和玻璃板虽然能够得到较高的 PAHs 富集倍数，但金属筛网采集的样品不同采样时间和不同站位的分析结果不存在统计差异，而且还具有制作简单、操作方便、采集样品量大和适合于各种海况采样的优点，缺点就是收集的微表层较厚（150~300 μm ）。Agogue 等（2004）采用玻璃板和筛网分别采集微表层中的细菌类漂浮生物，认为筛网采样相对于玻璃板具有更高的富集因子，且没有偏差出现。

富集在海水微表层的天然及人为来源的表面活性物质（表面活性剂），除能增加 POPs 在微表层中的富集程度外，还可以改变海表面的物理和光学特性，降低气-水界面张力，形成一个边界区域减弱湍流混合，有效地降低气体的传输速率（Liss and Duce, 1997）。Schwarzenbach 等（2003）给出了引入表面膜阻力的整体质量传输系数的计算方法，

$$\frac{1}{k_{ol}} = \frac{1}{k_w} + \frac{1}{k_a H'} + \frac{1}{k_f H_{f/w}} \quad (2.14)$$

$$k_f = \frac{D_f}{\delta_f} \quad (2.15)$$

式中 k_f 是 POPs 化合物在薄膜中的质量传输系数， D_f 为薄膜中化合物的分子扩散系数， δ_f 为薄膜的厚度， $H_{f/w}$ 是微表层中化合物相对于混合水层的无量纲平衡分配系数。通常薄膜的厚的很薄，（14）式右边第三项对 k_{ol} 无显著影响。但当薄膜厚度因污染而增加时，气-水交换过程就会被严重抑制。Downing 和 Truesdale（1955）对不同薄膜厚度下 O_2 分子的整体质量传输系数的研究表明，当有机薄膜的厚度达到 100 μm ，总的质量传输系数 k_{ol} 会显著减小。

表面活性剂膜对气-水交换过程的影响还表现在水动力阻滞方面。Jarvis 等（1967）通过提取海水中的有机物质，发现天然有机物质可抑制细浪的产生。如果这种平静的水面能减弱表面下的水体混合，则气-水交换过程越来越受到化学物质的扩散能力而不是小涡流作用的控制。Broecker 等（1978）在一个有风浪的水池中研究了在有、无污染物情况下， CO_2 的迁移速率与风速之间的关系。Broecker 等（1978）发现，在较低风速下（ ≤ 2 m/s），表面有机膜（油醇）的存在不足以影响水体的混合，当风速超出细浪开始形成的门限值（2~3 m/s）时，有机膜能抑制表面起伏的形成，使 CO_2 气体的迁移速率降低至“清洁水面”时的 1/4（在风速为 10 m/s 时）。沈学优 等（2004，2005）研究了表面活性剂对苯系物和萘在静水面挥发的影响，当表面活性剂浓度增加到临界胶束浓度值以上时，能明显降低它们的挥发速率，且亲水性表面活性剂对降低萘的挥发速率的能力明显强于亲油性的表面活性剂。由此可见，气-水交换双层模型认为的 POPs 在水体中的传输是不受速度限制的前提条件在海水微表层中有表面活性剂存在时不成立。因此，当海水微表层中表面活性剂浓度增加到一定程度时，在

质量传输系数表达式 (14) 的基础上还要增加垂直湍流传输阻力 ($1/k_{turb}$)，则整体质量传输系数的表达式变为

$$\frac{1}{k_{ol}} = \frac{1}{k_w} + \frac{1}{k_a H'} + \frac{1}{k_f H_{f/w}} + \frac{1}{k_{turb}} \quad (2.16)$$

式中， k_{turb} 是垂直湍流传输系数，直接测量很困难，可由实验室模拟污染物的挥发速率与微表层中的表面活性剂浓度、有机薄膜厚度、流速和风速等之间的经验关系后差减求出。

目前，对海水微表层中表面活性剂在 POPs 海-气交换过程的影响的研究很少报道，而这种影响又是非常重要的，尤其是在受表面活性剂污染严重的近海海域。因此通过现场监测和室内模拟试验来研究海水微表层中表面活性剂对 POPs 海-气交换的影响是非常有必要的。

需要注意的是，在海-气交换模型中因输入参数如亨利常数、测量浓度和受温度、盐度、微表层中表面活性剂和湍流影响的质量传输系数等的不确定性，造成模型计算结果存在很大的误差。Nelson 等 (1998)，Bamford 等 (2002) 和 Xie 等 (2005) 用误差传递的方法对 F 的不确定性进行了分析：气-水交换通量的变差方 $\sigma^2(F)$ 是质量传输系数 k_{ol} 、无量纲亨利常数 H' 和测量浓度变差方的线性组合。在计算某个研究区域年海-气交换通量时，因采样站点和采样时间的限制，还要考虑时、空插值带来的误差 (www.ccr.buffalo.edu/mlgreen)。

3 研究方法

3.1 概述

厦门西港是厦门港的中心，随着海堤、码头的兴建和马銮湾、杏林湾、东屿湾、筭筭港等大面积围海，以及大量无序的填海，导致各海区发生不同程度的冲淤变化，甚至出现航道淤积，深水码头也不同程度的受到影响。随着西港周边近岸水域和岸线资源开发接近饱和，工业废水和生活污水中大量未处理完全的有机污染物大量进入西港水域，而且随着厦门港吞吐量的增加，船舶垃圾倾倒入和含油污水排放对厦门西港的影响更是严重。一些半挥发性有机污染物除直接随污水排入港区外，大气沉降输入的量也是不可忽略的，如干湿沉降和海水对气体的吸收。一些半挥发性有机污染物也能以扩散气体的形式从海水表面挥发进入大气中，而成为大气中此类污染物的来源之一。南海是太平洋西岸最大的边缘海，海域面积为 $3.5 \times 10^6 \text{ km}^2$ ，具有较高的海面温度和较低的生产力，周边生活的人口总量达 2.7 亿之多。南海周边也是经济发展最为迅速的地区之一，经济快速发展对资源的过度开发及产生的污染对南海带来的潜在影响都是巨大的，而关于南海持久性有机污染的研究只集中与南海周边近岸水域，更大范围内的研究还存在空白，因此有必要对南海表层海水和大气中关于 PAHs 的分析，为确定海洋环境中此类污染物的来源及生态影响提供研究基础。

3.2 样品采集

于 2007 年秋季采集厦门西港表层和微表层海水及大气样品（图 3.1）。表层海水用 QCC-9 型表层油类分析采水器采集，采水器每次采水 1 L，每个点采集 10 L；微表层海水用不锈钢板采集（提

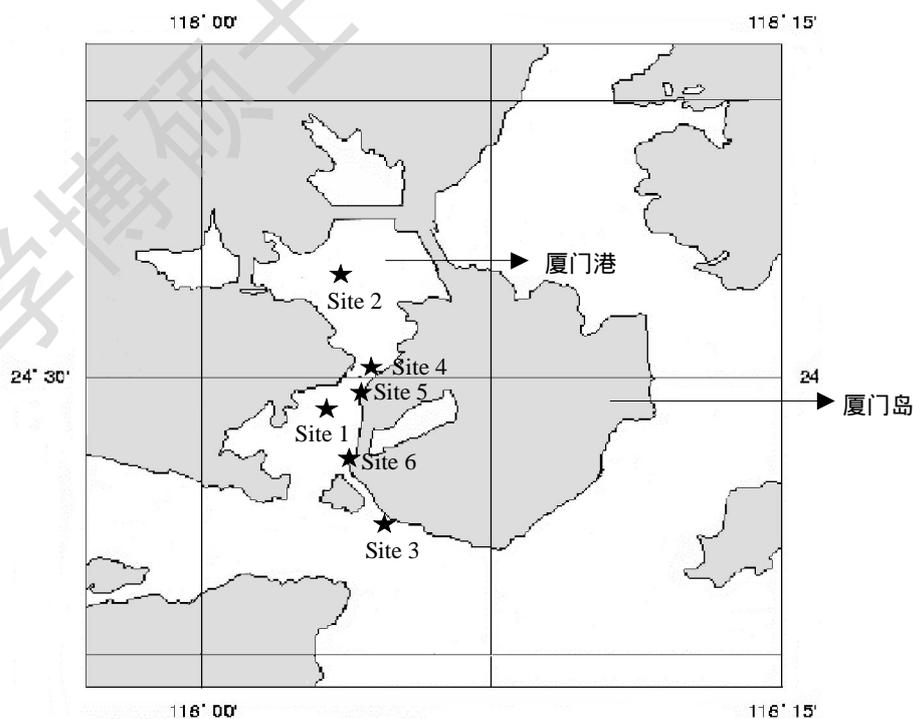


图 3.1 采样位置图

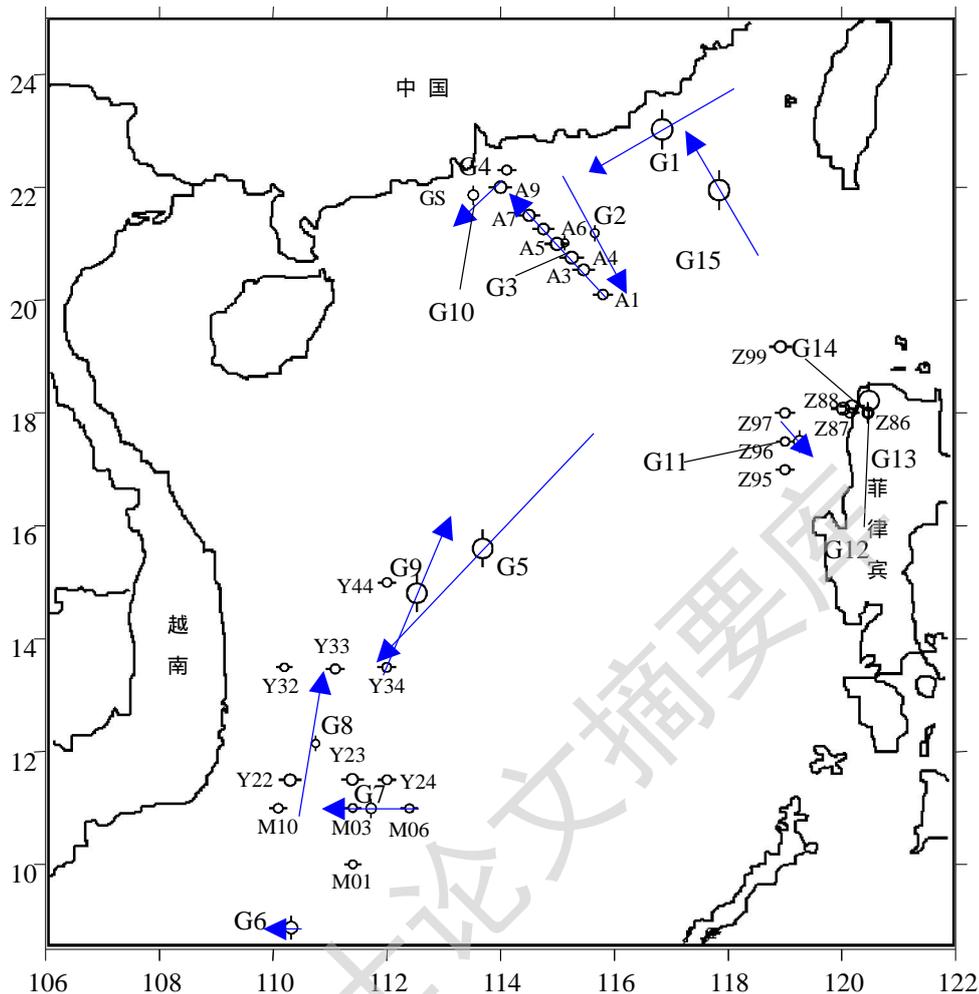


图 3.2 南海表层海水中总悬浮颗粒物颗粒的空间分布 (●表示水样采集点, ○表示大气采样中点, 箭头指示大气采样开始-结束方向)

升速度 20 cm/s), 平板提出海面后, 马上用自制的硅胶刷将板上的水膜刷至棕色玻璃收集瓶中, 以加快采样速度。每个站点采集 4 L 微表层水样和 10 L 表层海水样。海水样品采集时船只动力关闭以减少对采样的干扰。大气样品用崂应 2030B 中流量 TSP/PM₁₀ 采样器采集, 气溶胶颗粒收集于 90mm 玻璃纤维滤膜 (Whatman), 气体用 PUF 富集 (6 cm OD×7.6 cm length)。南海表层海水样品用不锈钢筒采集 (约 0.5 m 水深), 每个点采集 20 L; 大气气溶胶颗粒和气体分别用 90mm 的 GFF 和 PUF 采集 (图 3.2)。海水样品采集后, 棕色瓶盛装, 避光运至实验室, 一天内完成分析。大气样品采集后, 于 -20 °C 保存至分析。采样时记录盐度、温度、电导率、采样时间、地点、风向、风速, 样品进行编号。

3.3 阴离子表面活性剂的分析

甲基蓝分光光度方法是海水中阴离子表面活性剂的常规分析方法, 在海水中加入阳离子染色剂亚甲基蓝, 使阴离子表面活性剂与甲基蓝反应, 生成蓝色的离子对化合物, 用氯仿萃取后, 在 652 nm 波长处测定吸光值。测定结果以直链烷基苯磺酸钠 (LAS, 烷基平均碳原子数为 12) 的表现浓度表示, 实际上是测定了亚甲基蓝活性物质 (MBAS)。乙基紫是一种三苯甲烷染色剂, 与阴离子表面活

性剂在水溶液中反应形成离子缔合物，加入醋酸缓冲液调节 pH 值，加入硫酸钠溶液促进相分离，加入 EDTA 减少由其它多价态金属离子的干扰，最后在 612 nm 处测量吸光值。

甲基蓝分光光度法参照 GB3097-1997 来进行。取 100 mL 过滤后的海水，用酚酞作指示剂调节 pH 值，加入亚甲蓝染色剂，用 20 mL 氯仿分两次萃取，以 NaH_2PO_4 作洗涤液以除去其它盐类及非离子表面活性剂的干扰，用 1 cm 光程的比色皿在 652 nm 处测定吸光值（HP8543 UV-Vis 分光光度计），再根据标准曲线（以十二烷基苯磺酸钠作标准）定量甲基蓝活性物质 MBAS 的含量，以 mg/L 表示。

乙基紫方法可以免除多次萃取的麻烦，反应和萃取在分液漏斗中可以同步进行。将 100 mL 水样转移至分液漏斗中，依次加入 5 mL 1M 的 Na_2SO_4 溶液、1 mL 0.1M 的 EDTA 溶液、2 mL 醋酸缓冲液、2 mL 0.001M 的乙基紫溶液和 5 mL 甲苯，振摇 10 min，静置分层，弃去水相，并用 20 mL 去离子水萃取有机相，振摇 1 min，待分层后保留有机相，在 612 nm 处测定吸光值，同样以十二烷基苯磺酸钠作标准进行定量。结果表明，相同浓度的阴离子表面活性剂的乙基紫方法测量的吸光值明显大于相应的甲基蓝方法，且空白样品的干扰明显降低（图 3.3），说明乙基紫方法相比于甲基蓝方法具有更高的灵敏度和更低的检测限。Motomizu 等（1982）研究认为阴离子表面活性剂与乙基紫形成的活性物质相比于甲基蓝活性物质更容易被萃取进入有机相；乙基紫方法的溶液 pH 值在 5 附近，使其能与更多的化合物反应。而且，乙基紫活性物质相比于甲基蓝活性物质在紫外光照射下更稳定（Latif and Brimblecombe, 2004）。

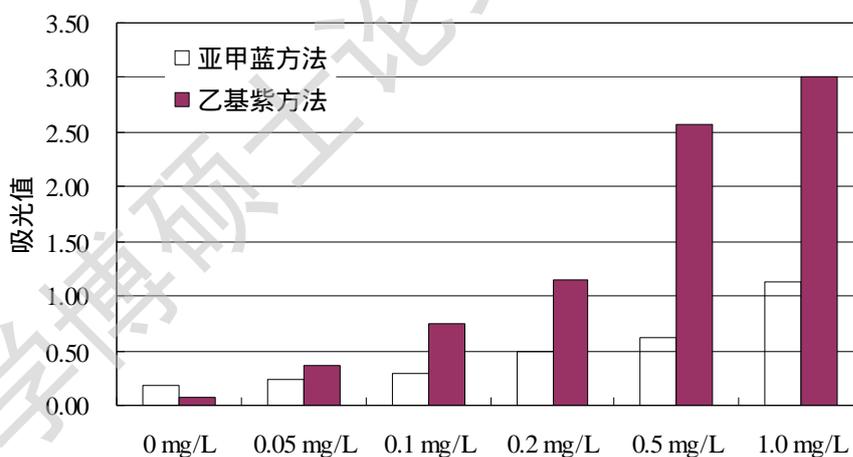


图 3.3 阴离子表面活性剂测量方法比较

同时，采用乙基紫方法对气溶胶颗粒中的阴离子表面活性剂进行了分析。将采集了气溶胶颗粒的玻璃纤维滤膜剪成 1 cm^2 的小块，置于锥形离心管中，加入 40 mL 去离子水，超声萃取 45 min，用 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 的滤膜过滤，滤液稀释成 100 mL，取 20 mL 用作分析用，几天之内完成表面活性剂的测量。以十二烷基苯磺酸钠 SDBS（分子量 348.48）做标准进行测量。在 20 mL 萃取液中依次添加醋酸缓冲液 0.4 mL（pH = 5）、EDTA 溶液 0.2 mL（0.1 M）、 Na_2SO_4 溶液 1 mL（1 M）、乙基紫溶液 0.4 mL（0.49 g/L）、甲苯 5 mL。封口振荡 1 min。两相分离后，甲苯用滴管转移，在 612 nm 测量吸光值，根据标准曲线计算颗粒物中的表面活性物质。

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.

厦门大学博硕士学位论文摘要库