

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2019.0126

李敏桥, 林田, 郭天锋, 等. 2019. 长江口大气多氯联苯干湿沉降通量[J]. 环境科学学报, 39(8): 2717-2724

Li M Q, Lin T, Guo T F, et al. 2019. Atmospheric dry and wet depositional fluxes of polychlorinated biphenyls over the Yangtze River Estuary [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 39(8): 2717-2724

长江口大气多氯联苯干湿沉降通量

李敏桥, 林田*, 郭天锋, 郭志刚

1. 中国科学院地球化学研究所, 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081
2. 中国科学院大学, 北京 100049
3. 复旦大学, 环境科学与工程系, 上海 200433

摘要: 大气干、湿沉降是水体持久性有机污染物的主要来源。长江口是我国陆海相互作用研究的关键区域, 是大气污染物监测的重点区域。为了解长江口大气中多氯联苯 (Polychlorinated Biphenyls, PCBs) 的污染特征, 本研究共采集了自 2013 年 10 月—2014 年 8 月 4 个季度 93 对大气样品 (气态和颗粒态) 和 13 个雨水样品, 分析了样品中 7 种典型 PCBs 浓度并估算了 PCBs 的干、湿沉降通量。结果表明: ①长江口大气中 PCBs (气态和颗粒态) 浓度范围是 2.37~207 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均浓度为 44.9 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$; 与以海洋为背景的国内外大气中 PCBs 相比, 浓度处于中度水平; 大气中 PCBs 主要存在于气态中, 占 77%; 夏季气态 PCBs 浓度明显高于其他 3 个季度; 颗粒态 PCBs 浓度呈冬、春季高, 夏、秋季低的特点。②PCBs 的干沉降通量为 681~2330 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, 年均值为 1880 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, 冬、春季干沉降通量明显高于夏、秋季; 湿沉降通量为 184~1210 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, 年均值为 863 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, 夏季湿沉降通量明显低于其他 3 个季节。总体上, PCBs 干、湿沉降通量年均变化为 865~3300 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, 年均值为 2250 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, 干沉降占总沉降通量的 69%。

关键词: 多氯联苯; 干湿沉降; 沉降通量; 长江口

文章编号: 0253-2468(2019)08-2717-08

中图分类号: X142, X513

文献标识码: A

Atmospheric dry and wet depositional fluxes of polychlorinated biphenyls over the Yangtze River Estuary

LI Minqiao, LIN Tian*, GUO Tianfeng, GUO Zhigang

1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049
3. Department of Environmental Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433

Abstract: Atmospheric dry and wet depositions are important sources of persistent organic pollutants (POPs) to water. The Yangtze River Estuary is an important area for researches of air pollution and land-sea interactions. Ninety three air samples (gaseous and particle phases) and thirteen precipitation samples were collected from October 2013 to August 2014 over the Yangtze River Estuary to analyze seven PCBs. The results showed that: ①The total concentrations of PCBs ranged from 2.37 to 207 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, with average value of 44.9 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$. Compared with other domestic and overseas areas, the total concentrations of PCBs over the Yangtze River Estuary were at the middle levels. PCBs mainly distributed in the gaseous phase accounting for 77% of total concentrations. The concentrations of PCBs showed seasonal variations. Higher concentrations were found in summer than other seasons in gaseous phase, while, in particle phase, higher concentrations were found in winter. ②The dry deposition fluxes of PCBs ranged from 681 to 2330 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ with the average value of 1880 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$. The wet deposition fluxes of PCBs ranged from 184 to 1210 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ and the annual average was 863 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$. The total deposition fluxes of PCBs ranged from 865~3300 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, and the average annual value was 2250 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$. The dry deposition fluxes accounted for 69% of total deposition fluxes.

Keywords: PCBs; dry and wet deposition; flux; Yangtze River Estuary

1 引言 (Introduction)

多氯联苯 (Polychlorinated biphenyl, PCBs) 具有

高毒、难降解、强脂溶和生物累积等特性, 被联合国列为第一批持久性有机污染物 (Persistent Organic Pollutants, POPs) (王飞等, 2015)。商业用途的 PCBs

收稿日期: 2018-12-10

修回日期: 2019-03-28

录用日期: 2019-03-28

基金项目: 国家自然科学基金 (No.41573134)

作者简介: 李敏桥 (1990—), 女, E-mail: 1427726835@qq.com; * 责任作者, E-mail: lintian@vip.gyig.ac.cn

的全球累计产量约为 1.3×10^6 t, 其中大约有 440 ~ 92000 t 被排放到环境中, 且可通过长距离迁移向全球空气、土壤和水中扩散 (Breivik *et al.*, 2002). 李英明等 (2008) 研究表明, 虽然中国在 20 世纪 70 年代已停止生产使用 PCBs, 但含有 PCBs 的废弃物泄露、挥发仍是典型污染区的污染来源之一, 并影响着周边环境.

大气沉降有干沉降和湿沉降两种方式, 其中, 干沉降是指气溶胶物质自然沉降, 最终被地表的土壤、水体和植物吸收的过程; 湿沉降是指大气中的颗粒物通过降雨、降雪被去除的过程. 大气 PCBs 干、湿沉降是偏远陆地和地表水中 PCBs 的重要来源. Günindi 等 (2011) 认为, POPs 的大气干、湿沉降已被作为大气化学和环境地球化学循环研究的热点方向. 例如, Duce 等 (1998) 研究并估算 20 世纪早期进入全球海洋的 POPs 通量, 发现大气沉降占 80% ~ 90%. Gevao 等 (1998) 研究表明, 大气中气相和颗粒相的比例直接影响 PCBs 的去除方式. Baker 等 (2007) 研究发现, 大气中 PCBs 的干湿沉降和气-水交换构成了海洋水体中多氯联苯的重要来源.

长江口是我国陆海相互作用研究的关键区域, 也是大气 POPs 监测的重点区域. 一直以来, 在冬季和春季稳定西北风的影响下, 来自中国华北和华东地区的长距离传输是该区域大气 POPs 的重要来源. 特别是冬、春之际来自内蒙地区的沙尘暴携带大量的有机污染物 (包括 POPs) 进入该海区, 并通过干、湿沉降进入水体. 因此, 长江口作为陆源 POPs 向外长距离传输路径上的重要陆海转换区, 该地区的监测结果有助于认识东亚季风对 POPs 长距离传输的影响. 同时, 对长江口大气中 PCBs 浓度及干、湿沉降通量季节变化的深入研究, 对于理解大气中 PCBs 的地球化学循环过程具有重要的科学意义. 基于此, 本研究共采集自 2013 年 10 月—2014 年 8 月 4 个季度 93 对大气样品 (气态和颗粒态) 和 13 个雨水样品, 分析样品中 7 种典型 PCBs 浓度并估算了 PCBs 的干、湿沉降通量.

2 材料和方法 (Materials and methods)

2.1 采样点概述

采样点位于浙江省舟山市嵊泗县花鸟岛 (30.86°N , 122.67°E). 花鸟岛是嵊泗列岛最北端的岛屿, 位于上海以东约 66 km 处, 气候条件上属于亚热带海洋季风性气候. 该岛平均海拔 235.8 m, 岛屿

面积 3.28 km². 岛屿位于东亚季风的途径之上, 是评估亚洲大陆输出物向西北太平洋传输的理想观测站. 花鸟岛常驻人口不足 1000 人, 且大多岛民主要以捕鱼和养殖为生, 几乎没有传统内陆地区的农业耕作行为及现代工业带来的工业活动, 被认为几乎不存在本地的 POPs 排放源, 这使得该岛成为开展大气研究的理想地点. 已有文献 (Fu *et al.*, 2018; Jiang *et al.*, 2018) 对花鸟岛进行了详细介绍, 本文不再赘述. 采样点设在花鸟岛最北端的一栋 2 层平楼, 四周开阔, 无任何遮挡.

2.2 样品采集

总悬浮颗粒物 (TSP) 样品与气态样品成对采集. 采样器选用广州铭野环保科技有限公司的中流量采样器, 流量设定为 $300 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$. 在中流量采样器中, 大气中的 TSP 首先会被采样器中放置的石英滤膜拦截收集, 经过滤后的空气中的气态物质会被放置于圆柱玻璃杯中的聚氨酯泡沫 (PUF) 吸收, 从而形成配对的颗粒态和气态样品. 于 2013 年 10 月—2014 年 8 月分 4 个季度进行采样, 每个季度连续采样 1 个月, 具体日期为: 2013 年 10 月 20 日—2013 年 11 月 12 日进行秋季采样, 共计 24 个样品; 2013 年 12 月 22 日—2014 年 1 月 14 日进行冬季采样, 共计 23 个样品; 2014 年 3 月 27 日—2014 年 4 月 18 日进行春季采样, 共计 23 个样品; 2014 年 7 月 29 日—2014 年 8 月 26 日进行夏季采样, 共计 23 个样品. 每个样品的采集自当日上午 8:30 开始, 至第 2 天上午 8:00 结束, 连续采样 23 h 30 min, 最终共采集大气样品 93 对. 每季度采集两个空白样品, 操作方法为: 将空白石英滤膜及 PUF 放置于采样器内, 将采样器闭合至采样状态, 不进行开机, 10 min 后将样品取出即可视作野外空白样.

雨水样品用底部直径 60 cm、高 50 cm 的不锈钢桶采集. 降雨时打开盖子收集雨水, 待降雨结束后, 将收集的雨水搬回实验室, 量取体积, 精确到 mL. 一个采样期内收集的雨水量满足预处理要求的视为 1 个有效样品. 采用蠕动泵使雨水样品 (颗粒态与溶解态) 通过填料为 XAD-2/XAD-4 (1:1) 的固相萃取柱进行吸附, 完全吸附后, 萃取柱用封口膜密封, 用铝箔包好并置于密封袋中, 存放于 -20°C 的冰柜中. 本研究共采集了 13 个雨水样品, 采集时间见表 2.

2.3 样品化合物分析

将采集完样品的滤膜称重后, 裁取 1/2 面积, 折叠放入 250 mL 规格回流管, PUF 样品用处理好的

纱布包裹放入回流管;然后用二氯甲烷索氏抽提 48 h,抽提前加入已知量的回收率指示物(PCB30 和 PCB209)。抽提完毕后提取液用旋转蒸发器旋蒸至 5 mL,分 3 次加入 15 mL 的正己烷进行溶剂转换,浓缩至 5 mL,然后转移至 20 mL 样品瓶中,在柔和的氮气下浓缩至约 1 mL,进行层析柱分离。样品分离之前,先用 15 mL 正己烷对层析柱进行润洗,之后将浓缩液加入层析柱中,用 15 mL 正己烷/二氯甲烷(1:1,体积比)进行淋洗,并同时用 20 mL 样品瓶收集淋洗液。最后将淋洗液置于柔和氮气下浓缩至约 0.5 mL,再转移至 1.5 mL 的细胞瓶中保存,待测。

将包含雨水样品的固相萃取柱置于冷冻干燥机中进行冷冻干燥以去除萃取柱中残留的水分,干燥后的萃取柱用 100 mL 二氯甲烷(液相色谱纯)洗脱,剩余其他步骤与大气样品前处理步骤相同。

PCBs 采用安捷伦(Agilent)气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)进行分析,仪器型号为 GC6890 串联 5975C 质谱检测器(MSD)。色谱柱为 DB5-MS(美国)毛细管柱,柱长 30 m,内径 0.25 mm,膜厚 0.25 μm ,载气为 99.999% 的氦气,流速为 $1.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,进样口温度为 $280 \text{ }^\circ\text{C}$;升温程序为: $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 保持 15 min,以 $6 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温到 $180 \text{ }^\circ\text{C}$,以 $1 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升到 $240 \text{ }^\circ\text{C}$,再以 $6 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升到 $290 \text{ }^\circ\text{C}$,保持 10 min;后运行时间 5 min。离子源为电子轰击源(EI),离子源温度 $230 \text{ }^\circ\text{C}$,四级杆温度 $150 \text{ }^\circ\text{C}$,接口温度 $280 \text{ }^\circ\text{C}$,电离电压 70 eV,定性分析通过全扫描方式,定量分析选择离子检测。

样品分析前对所用样品添加回收率指示物,用

来监测目标化合物的回收率,两种指示物回收率分别为 $68\% \pm 14\%$ 和 $90\% \pm 13\%$ 。野外空白样品和实验室空白样品目标物浓度均低于检测限。

3 结果和讨论(Results and discussion)

3.1 大气中 PCBs 浓度水平和季节变化

长江口花鸟岛大气定点监测结果如图 1 所示, PCBs 总浓度(气态和颗粒态)为 $4.65 \sim 212 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$,平均浓度为 $54.3 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$;采样期间颗粒态 PCBs 浓度范围为 $1.81 \sim 42.7 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$,全年颗粒态浓度均值为 $10.4 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$;颗粒态 PCBs 浓度呈现出明显的季节变化:秋季<夏季<春季<冬季。春、冬季强劲的西北季风使气团携带了大量来源于上风带的颗粒物进入该海区,从而造成长江口和东海近岸大气悬浮颗粒物浓度增加,对大气中颗粒态 PCBs 浓度与总 PCBs 浓度进行相关性分析,结果见图 2。由图可见,春季到冬季颗粒态和总 PCBs 浓度呈显著性相关, r 分别为 0.60、0.47、0.42 和 0.71,表明冬季颗粒态 PCBs 浓度上升进而导致冬季大气 PCBs 总浓度异常升高。同时,有证据显示水泥行业、钢铁烧结及焦炭生产会释放出大量 PCBs,这些大气污染物可以附着在颗粒物上进行长距离迁移。加之冬季低温、风小,大气易形成逆温层,不利于污染物的扩散,使得污染物在原地积累进而导致大气中颗粒态 PCBs 浓度进一步增加。秋季和夏季长江口主要盛行东南风,海源气团携带的有机污染物较少,盛行的海风对污染物有一定的驱散作用,从而使得 PCBs 不易聚集,浓度也较低。气态 PCBs 的浓度范围为 $0.56 \sim 165 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$,

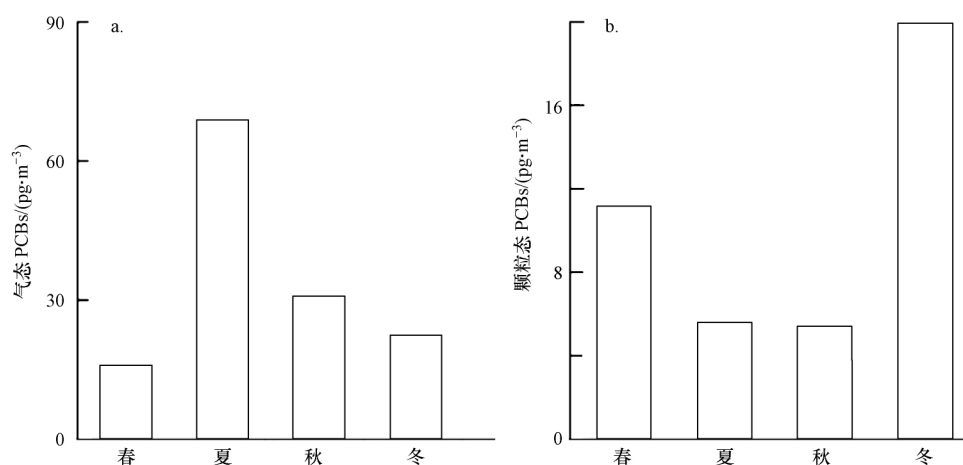


图 1 长江口大气中气态(a)与颗粒态(b) PCBs 的季节浓度变化

Fig.1 Seasonal variation of concentrations of PCBs in PUF (a) and TSP (b) samples at Yangtze River Estuary

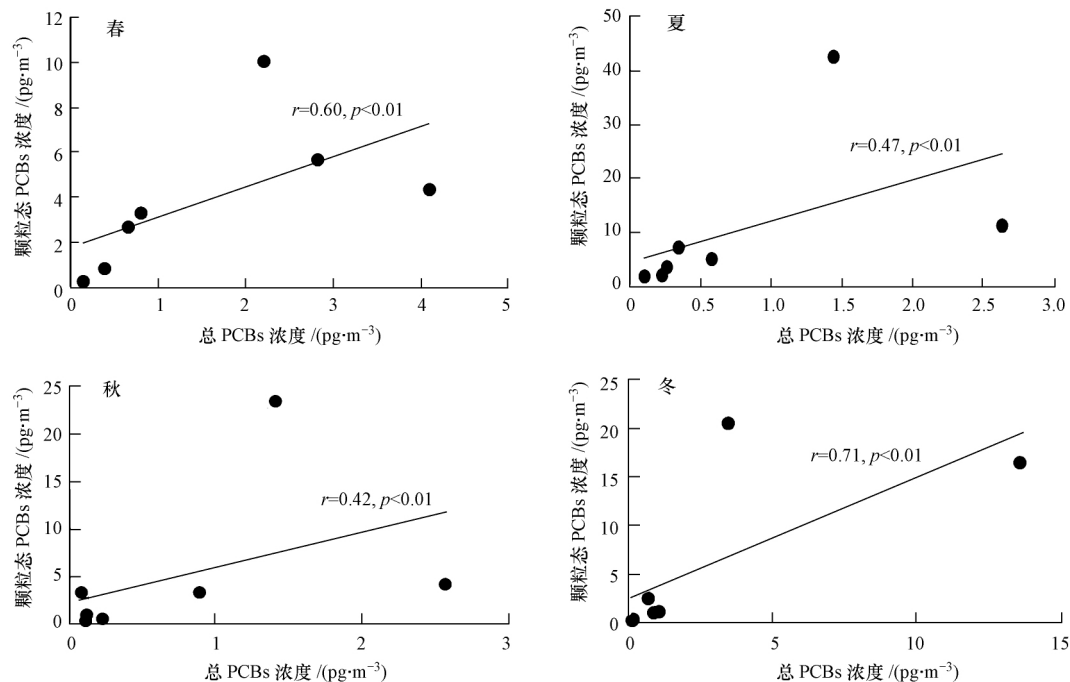


图 2 长江口 4 个季节大气颗粒态 PCBs 浓度与总 PCBs 浓度的相关关系

Fig.2 Seasonal correlations between atmospheric particulate PCBs concentration and PCBs concentration at Yangtze River Estuary

年平均值为 $34.5 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$. 气态 PCBs 浓度高值出现在夏季, 达到 $68.7 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$, 明显高于春、冬、秋季. PCBs 属于半挥发性的持久性污染物, 夏季温度相对较高, 从而加速了土壤和水体表面挥发, 使得大气 PCBs 浓度在夏季最高. 该观点也被多数研究者认同 (Manchester *et al.*, 1989; Simcik *et al.*, 1997; 1999; Wania *et al.*, 1998).

长江口大气中 PCBs(气态和颗粒态)总浓度为

$2.37 \sim 207 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$. 由表 1 可知, 与国内外已报道大气中 PCBs 浓度相比, 本研究区域处于中低水平, 整体水平接近目前全球海洋环境的背景值. 欧美地区大气中 PCBs 浓度仍处在较高的水平, 尽管早在 20 世纪 70 年代 PCBs 就已在全球范围内被禁用, 但由于欧美地区历史上曾大量生产和使用含 PCBs 的产品, 目前其在环境大气中的高浓度水平也说明 PCBs 造成的污染会长期存在.

表 1 国内外大气中 PCBs(颗粒态和气态)浓度水平
Table 1 PCBs concentration in different areas around world

地域	<i>n</i>	采样日期	浓度 / (pg·m ⁻³)	参考文献	
国内	北海	4	2009—2010 年	3.9~19.4	Carolin <i>et al.</i> , 2016
	长江口(花鸟岛)	7	2013—2014 年	31.52~90.28	本研究
国外	Izmir Bay, Turkey	29	2005 年	1642~2078	Odabasi <i>et al.</i> , 2008
	Aegean Sea	7	2012 年	5.8~25.9	Lammel <i>et al.</i> , 2015
	Mediterranean coast	47	1999—2001 年	35.07~173.2	Mandalakis <i>et al.</i> , 2002
	Baltic Sea, Germany	7	1999 年	8.99	Bruhn <i>et al.</i> , 2003
	Holland-South Africa(ocean)	29	2001—2001 年	12~360	Jaward <i>et al.</i> , 2004
	King George Island, Antart	10	1995—1996 年	37.5	Montone <i>et al.</i> , 2003
开放大洋	Atlantic Ocean	11	1995 年	52.6~985	Montone <i>et al.</i> , 2005
	Open Northern Pacific	15	2006—2007 年	3.9~67	Zhang <i>et al.</i> , 2010
	Open Southern Pacific	15	2006—2007 年	59~169	Zhang <i>et al.</i> , 2010

3.2 降雨中 PCBs 浓度水平

采样期间共计采集 13 个雨水样品, 目标化合物在所有雨水样品中均被检出。从浓度上来看, 雨水样品中 PCBs 的浓度范围在 $21 \sim 6476 \text{ pg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, 平均值为 $1610 \text{ pg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。从表 2 可以看出, 2012 年 10、12 月及 2014 年 1 月雨水样品中 PCBs 浓度明显高于其

他日期, 雨水中 PCBs 浓度在 2014 年 8 月最低, 即冬季高、夏季低。冬季和春季在稳定西北季风的影响下, 大气颗粒态 PCBs 浓度增加, 导致雨水中 PCBs 浓度增加。而在夏季和秋季, 由于大气环境中 PCBs 浓度低, 相应的雨水中 PCBs 浓度较低, 尤其是夏季连续强降雨导致雨水中 PCBs 浓度明显降低。

表 2 长江口雨水中 PCBs 的浓度水平

日期(年-月-日)	PCB31/28	PCB52	PCB101	PCB118	PCB153	PCB138/158	PCB180	总计
2013-10-22	1227.5	576.8	183.4	113.7	135.8	113.5	79.7	2430.6
2013-10-30	720.4	576.8	52.0	78.6	185.6	57.6	33.1	4201.8
2013-12-29	393.4	1009.6	167.5	203.5	186.5	196.1	72.4	2186.5
2014-1-3	40.2	384.3	53.8	60.3	66.7	26.8	32.5	664.3
2014-1-7	2756.1	160.7	103.7	1080.9	1315.4	386.0	509.4	6476.1
2014-3-28	61.0	35.9	37.2	32.1	17.9	27.9	14.1	226.2
2014-3-29	832.4	13.2	53.7	1435.7	95.1	77.1	29.3	2675.4
2014-4-11	157.3	371.7	21.9	25.6	49.8	6.7	9.3	452.0
2014-4-19	63.1	106.4	18.8	36.6	49.3	20.4	21.4	512.6
2014-8-2	45.2	0.1	0.3	0.0	0.0	0.9	0.6	47.1
2014-8-14	19.2	0.0	0.6	0.0	0.3	1.9	0.8	26.6
2014-8-18	3.4	1.0	4.3	9.6	1.8	0.2	0.5	20.7
2014-8-20	0.4	0.9	2.9	26.1	2.1	0.5	0.6	33.6

与国内外其他研究的雨水中 PCBs 浓度对比发现, 本研究雨水中 PCBs 浓度与 2000—2001 年 Mediterranean (East) 和希腊 Finokalia 的浓度相当, 明显低于 2009 年北京地区和 2008—2009 年在土耳其 Mudanya 地区的报道浓度(表 3)。由于降雨过程能够有效地去除大气中污染物, 因此, 认为降雨中 PCBs 浓度主要受近地面大气污染物浓度控制。

表 3 国内外雨水中 PCBs 的浓度水平

Table 3 Rainwater (dissolved phase) concentrations in different areas around world

地域	化合物数量	采样时间	浓度/ ($\text{pg} \cdot \text{L}^{-1}$)	参考文献
土耳其 Mudanya	82	2008—2009 年	105000	Manolya <i>et al.</i> 2010
Mediterranean (East)	54	2000—2001 年	1900	Manolis <i>et al.</i> 2004
希腊 Finokalia	54	2000—2001 年	1800	Manolis <i>et al.</i> 2004
北京	32	2009 年	19590	杨国胜等 2012
长江口(花鸟岛)	7	2013—2014 年	1610	本研究

3.3 长江口大气 PCBs 干、湿沉降通量季节变化

本研究采集了自 2013 年 10 月—2014 年 8 月共 4 个季度的 93 对大气样品。其中, 干沉降通量估算公式如下:

$$F_{\text{dry}} = V_d \times C_p \quad (1)$$

式中, F_{dry} 为干沉降通量 ($\text{pg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$); V_d 为大气颗粒干沉降速率 ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)。依据之前有关长江口附近地区的研究 (Lee *et al.*, 1996; Mi *et al.*, 2012; Yue *et al.*, 2011; Lao *et al.*, 2018), 假设平均沉积速度为 $0.28 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$; C_p 为大气中颗粒态 PCBs 浓度 ($\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$)。根据式 (1) 估算出长江口 4 个季节大气 7 种 PCBs 的干沉降通量, 结果如表 4 所示。由表 4 可知, 大气中 PCBs 的干沉降通量年均范围为 $681 \sim 2330 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 。

表 4 长江口大气中 PCBs 干沉降通量

PCBs 单体	PCBs 干沉降通量/($\text{pg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$)				年平均
	秋季	冬季	春季	夏季	
PCB31+28	622.17	790.00	685.05	637.56	683.70
PCB52	341.23	839.75	534.77	348.92	516.17
PCB101	19.49	207.41	195.51	63.57	121.50
PCB118	29.44	37.46	854.24	106.84	257.00
PCB153	215.84	166.85	163.38	83.92	157.50
PCB138+158	55.25	30.62	84.31	54.20	56.10
PCB180	27.55	254.34	37.47	24.04	85.85
T-PCBs	688.80	2327.10	1869.68	681.50	1877.80

大气中 PCBs 干沉降通量的季节变化表现为冬季最高、夏季最低,冬季的平均干沉降通量为 2330 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$,春季为 1870 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$,秋季为 689 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$,夏季为 682 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$.夏季和秋季的干沉降主要以低氯 PCBs 为主,低氯 PCBs 的季节变化并不明显.相反,高氯 PCBs 的季节变化明显,尤其是冬季高氯 PCBs 的干沉降通量明显提高,也就是说,温度降低将有助于高氯 PCBs 从大气向水体转移.

研究期间共采集了 4 个季节 13 个雨水样品,湿沉降通量根据采样期间的降雨量和雨水中 PCBs 浓度来估算,具体公式如下:

$$F_w = P_{\text{rain}} \times C_p \quad (2)$$

式中 F_w 为湿沉降通量 ($\text{pg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$); C_p 为降雨中 PCBs 的浓度 ($\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$); P_{rain} 为采样期间的降雨量 ($\text{m}\cdot\text{d}^{-1}$).通过公式 (2) 估算出 7 种 PCBs 的湿沉降通量为 184 ~ 1210 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$,年均值为 863 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$.如表 5 所示,大气中 PCBs 湿沉降通量在冬、春、秋季并没有明显的季节变化,但却明显高于夏季.其中秋季的湿沉降通量最高,为 1204.51 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$,

冬、春季分别为 975、1090 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$,而夏季的湿沉降通量最低,为 184 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$.

大气中 PCBs 湿沉降主要以低氯 PCBs 为主,高氯 PCBs 的湿沉降通量较低,这是由于本研究降雨中的溶解态和颗粒态 PCBs 合并分析讨论所致.本研究认为,降雨量的增加会一定程度上提高湿沉降通量(如秋季),但夏季雨量的持续增加并没有带来湿沉降通量的进一步提高.导致这一结果的原因可能为:夏季来自海洋干净大气中的颗粒态 PCBs 浓度最低,导致夏季的湿沉降明显低于其他季节;同时,夏季长江口强暴雨频发,反而降低了大气颗粒物的浓度.

3.4 干、湿沉降通量比较

7 种典型 PCBs 干、湿沉降总通量的年变化范围为 865 ~ 3300 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$,年均值为 2250 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$.研究期间的干、湿沉降总通量表现出明显的季节变化(图 3),其中秋季为 65.4 ~ 1040 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$,平均为 360 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$,冬季为 88.1 ~ 1130 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$,平均为 472 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$,春季为 69.6 ~ 1170 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$,平均为 520 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$,夏季为 26.3 ~ 701 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$,平均为 215 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$.干、湿沉降主要发生在冬季和春季,而在夏季最低.在研究的 7 种单体中,PCB31+28、PCB52 是全年干、湿沉降的主要单体,而最低的为 PCB180.图 3 比较了 4 个季节中 PCBs 干沉降和湿沉降在去除大气 PCBs 的相对重要性.由图可知,冬季、春季和夏季的干沉降通量分别占干、湿沉降总通量的 70.5%、63.2%、78.8%,秋季占 36.4%.从全年来看,干沉降通量占总沉降通量的 69%.从表 4 可以看出,冬季、春季以干沉降为主,这可能主要

表 5 长江口 PCBs 的湿沉降通量

Table 5 Wet deposition flux of PCBs at Yangtze River Estuary

PCBs 单体	湿沉降通量/($\text{pg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$)				年平均
	秋季	冬季	春季	夏季	
PCB31+28	413.45	343.53	483.25	63.82	326.01
PCB52	426.63	177.89	258.30	54.23	229.26
PCB101	79.30	24.77	57.09	22.70	45.97
PCB118	79.17	140.14	106.96	33.34	89.90
PCB153	99.75	166.63	92.03	3.97	90.60
PCB138+158	68.40	57.48	57.29	3.26	46.61
PCB180	37.80	64.93	32.10	2.25	34.27
T-PCBs	1204.51	975.37	1087.02	183.57	862.62

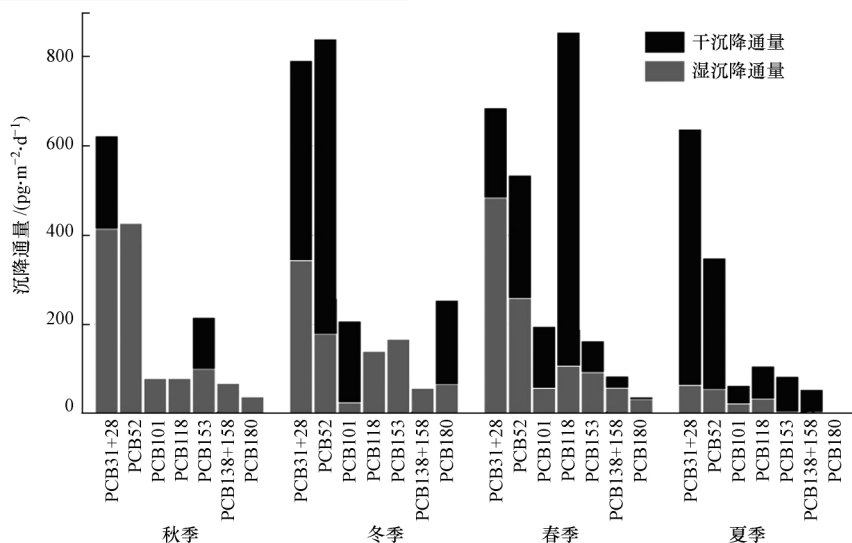


图 3 不同季节 PCBs 单体干、湿沉降通量比较

Fig.3 Comparison of PCBs deposition fluxes (dry and wet) in different seasons

是因为在冬季和春季降雨频率较低,大气中 PCBs 大多以颗粒态的形式存在,并以重力作用的自然干沉降方式去除;秋季以湿沉降为主.实际上,夏季和秋季的干沉降通量相当,但湿沉降通量则是夏季显著低于秋季.这可能是因为夏季长江口上空的降雨气团主要来自清洁的外海海域,而秋季的雨水气团主要来自临近的陆海区域(Li *et al.*, 2016),降雨气团来源的不一样导致雨水中 PCBs 浓度差异,这可能也是秋季湿沉降通量高于夏季的原因之一.总体上,大气中 PCBs 主要是在冬季和春季被去除,占据 4 个季度总通量的 70%.

表 6 比较了长江口与世界其他地方的 PCBs

干、湿沉降通量,长江口 PCBs 的干、湿沉降通量比 Marmara Sea、Izmir Bay、Turkey、Camden、Wash. Crossing、Hudson River Bay 及国内平潭岛的干、湿沉降通量要低,但高于 Chester,与 Wash. Crossing 相当.长江口的 PCBs 干、湿沉降通量处于中低水平,并与大气中的浓度水平相一致.本研究的 PCBs 干沉降通量依据公式 $F_{dry} = V_d \times C_p$ 进行计算,其不确定性主要根据测定的 PCBs 浓度和沉降速率来估算;而湿沉降的不确定性主要是由于采样期间雨水采集样品不足、采样条件有限、没办法全年连续采集样品等原因造成.因此,干、湿沉降通量存在一定的误差.

表 6 国内外相关研究中 PCBs 干、湿沉降通量比较

Table 6 Comparison of the PCBs deposition fluxes from different regions

区域	采样日期	<i>n</i>	沉降类型	沉降通量/ ($\text{pg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$)	参考文献
Etang de Thau	2007—2008 年	18	总沉降	117~715	Castro <i>et al.</i> 2011
Hudson River Bay	1997—2001 年	93	干沉降	21000~53000	Totten <i>et al.</i> 2004
			湿沉降	850~44000	
Camden	1997—2001 年	93	干沉降	53000	Totten <i>et al.</i> 2004
			湿沉降	44000	
Chester	1997—2001 年	93	干沉降	21000	Totten <i>et al.</i> 2004
			湿沉降	9000	
Wash. Crossing	2003—2004 年	93	干沉降	31000	Totten <i>et al.</i> 2006
			湿沉降	780	
Izmir Bay, Turkey	2005 年	9	干沉降	159000	Odabasi <i>et al.</i> 2007
			湿沉降	13000	
平潭岛	2006—2007 年	28	干沉降	3940	Laoet <i>et al.</i> 2018
			湿沉降	2940	
长江口	2013—2014 年	7	干沉降	681~2330	本研究
			湿沉降	184~1210	

4 结论(Conclusions)

1) 长江口大气中 PCBs(颗粒态和气态)浓度为 $2.37 \sim 207 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$,雨水中浓度为 $21 \sim 6470 \text{ pg} \cdot \text{L}^{-1}$.相比国内外大气和雨水中 PCBs 浓度,长江口(花鸟岛)大气中 PCBs 的浓度属于中低水平.

2) 在本研究海域内,大气中 PCBs 主要以气态为主,且夏季浓度显著高于其他 3 个季节.雨水中 PCBs 浓度为夏季明显低于其他季节,最高值出现在冬季.

3) PCBs 干、湿沉降通量年均变化范围为 $865 \sim 3300 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$,年均值为 $2250 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$.冬季、春季和夏季的干沉降通量分别占干、湿沉降总通量的

70.5%、63.2%、78.8%,秋季占 36.4%.总沉降通量的季节变化表现为春季>冬季>夏季>秋季,总体上,大气中 PCBs 主要在冬季和春季被去除,占据 4 个季度总通量的 70%.

参考文献(References):

- Breivik K, Sweetmain A, Pacyna J M, *et al.* 2002. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners—a mass balance approach2. Emissions [J]. The Science of the Total Environment, 290(1/3): 199-224
- Bruhn R, Lakaschus S, McLachlan M S. 2003. Air/sea gas exchange of PCBs in the southern Baltic Sea [J]. Atmos Environ, 37(24): 3445-3454
- Garó I, Mai N, Hejranich H, *et al.* 2016. The bald persistent organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in air of the North Sea region

- and air-sea exchange [J]. *Environmental Science and Pollution Research* 23: 23648-23661
- Castro-Jiménez J, Mariani G, Vives I, *et al.* 2011. Atmospheric concentrations, occurrence and deposition of persistent organic pollutants (POPs) in a Mediterranean coastal site (Etang de Thau, France) [J]. *Environmental Pollution* 159(7): 1948-1956
- Duce R A, Liss P S, Merrill J T *et al.* 1998. The atmosphere input of trace species to the world ocean [J]. *Global Biogeochemical Cycles* 5(3): 193-259
- Fu X W, Yang X, Tan Q Y *et al.* 2018. Isotopic composition of gaseous elemental mercury in the marine boundary layer of East China Sea [J]. *Atmospheres* 123(14): 7656-7669
- Gevao B J, Hamilton-Taylor J, Jones K C *et al.* 1998. Polychlorinated biphenyl and polycyclic aromatic hydrocarbon deposition to and exchange at the air-water interface of Esthwaite Water, a small lake in Cumbria, UK [J]. *Environmental Pollution* 102(1): 63-75
- Günindi M, Tasdemir Y. 2010. Atmospheric polychlorinated biphenyl (PCB) inputs to a coastal city near the marmara sea [J]. *Marine Pollution Bulletin* 60(12): 2242-2250
- Günindi M, Tasdemir Y. 2011. Wet and dry deposition fluxes of polychlorinated biphenyls (PCBs) in an urban area of Turkey [J]. *Water, Air & Soil Pollution* 215(1/4): 427-439
- Jaward F, Barber J L, Booiij K *et al.* 2004. Evidence for dynamic air-water coupling and cycling of persistent organic pollutants over the open Atlantic Ocean [J]. *Environmental Science and Technology* 38(9): 2617-2625
- Jiang Y Q, Lin T, Wu Z L *et al.* 2018. Seasonal atmospheric deposition and air-sea gas exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons over the Yangtze River Estuary, East China Sea: Implications for source-sink processes [J]. *Atmospheric Environment* 178: 31-40
- Lammel G, Audy O, Besis A *et al.* 2015. Air and seawater pollution and air-sea gas exchange of persistent toxic substances in the Aegean Sea: spatial trends of PAHs, PCBs, OCPs and PBDEs [J]. *Environmental Science and Pollution Research* 22(15): 11301-11313
- Lao Q B, Jiao L P, Chen F J *et al.* 2018. Influential factors and dry deposition of polychlorinated biphenyls (PCBs) in atmospheric particles at an isolated island (Ping tan Island) in Fujian Province, China [J]. *Atmosphere* 9(2): 59
- Lee W J, Su C C, Shen H *et al.* 1996. Monitoring and modeling of PCB dry deposition in urban area [J]. *Hazard. Mater* 49: 57-88
- 李英明, 江桂斌, 王亚韡, 等. 2008. 电子垃圾拆解地大气中二恶英、多氯联苯、多溴联苯醚的污染水平及相分配规律 [J]. *科学通报* 53(2): 165-171
- Li Z X, Lin T, Li Y Y *et al.* 2016. Atmospheric deposition and air-sea gas exchange fluxes of DDT and HCH in the Yangtze River Estuary, East China Sea [J]. *Atmosphere* 122: 7664-7677
- Lisa A T, Cari L G, Daryl A V *et al.* 2004. Atmospheric concentrations and deposition of polychlorinated biphenyls to the Hudson River Estuary [J]. *Environ Sci Technol* 38(9): 2568-2573
- Lisa A T, Maya P, Steven J E *et al.* 2006. Direct and indirect atmospheric deposition of PCBs to the Delaware River Watershed [J]. *Environ Sci Technol* 40(7): 2171-2176
- Manchester-Neesving J B, Andren A W. 1989. Seasonal variation in the atmosphere concentration of polychlorinated biphenyl congeners [J]. *Environmental Science and Technology* 23(9): 1138-1148
- Mandalakis M, Staphanou E G. 2002. Study of atmospheric PCB concentrations over the eastern Mediterranean Sea [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 107(23): 4716-4729
- Manolis M K, Euripides G S. 2004. Wet Deposition of polychlorinated biphenyls in the Eastern Mediterranean [J]. *Environ Sci Technol* 38: 3011-3018
- Mi H H, Wu Z S, Lin L F *et al.* 2012. Atmospheric dry deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (PCDD/Fs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in Southern Taiwan [J]. *Aerosol and Air Quality Research* 12: 1016-1029
- Montone R C, Taniguchi S, Boian C *et al.* 2005. PCBs and chlorinated pesticides (DDTs, HCHs and HCB) in the atmosphere of the southwest Atlantic and Antarctic oceans [J]. *Mar Pollut Bull Baseline* 50(7): 778-786
- Montone R C, Taniguchi S, Weber R R *et al.* 2003. PCBs in the atmosphere of King George Island, Antarctica [J]. *Science of the Total Environment* 308(1/3): 167-173
- Mustafa O, Banu C, Eylem D *et al.* 2008. Air-water exchange of polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) at a coastal site in Izmir Bay, Turkey [J]. *Marine Chemistry* 109(1/2): 115-129
- Odabasi M, Cetin B, Demircioglu E *et al.* 2008. Air-water exchange of polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) at a coastal site in Izmir Bay, Turkey [J]. *Marine Chemistry* 109(1/2): 115-129
- Simcik M F, Basu I, Sweet C W *et al.* 1999. Temperature dependence and temporal trends of polychlorinated biphenyl congener in the Great Lakes atmosphere [J]. *Environmental Science and Technology* 33(12): 1991-1995
- Simcik M F, Zhang H, Eisenreich S J *et al.* 1997. Urban contamination of the Chicago/Coastal Lake Michigan atmosphere by PCBs and PAHs during AEOLOS [J]. *Environmental Science and Technology* 31(7): 2141-2147
- 王飞. 2015. 持久性有机污染物多氯联苯 (PCBs) 的研究进展 [J]. *科技资讯* (20): 139-143
- Wania F, Haugen J E, Lei Y D *et al.* 1998. Temperature dependence of atmospheric concentrations of semivolatile organic compounds [J]. *Environmental Science & Technology* 32: 1013-1021
- 杨国胜, 马玲玲, 许殿斗, 等. 2012. 北京市石景山区夏季雨水和大气中 PCBs 的特征解析 [J]. *中国环境科学* 32(7): 1234-1240
- Yue Q, Zhang K, Zhang B Z *et al.* 2011. Occurrence, phase distribution and depositional intensity of dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) and its metabolites in air and precipitation of the Pearl River delta, China [J]. *Chemosphere* 84: 446-451
- Zhang L, Lohmann R. 2010. Cycling of PCBs and HCB in the surface ocean-lower atmosphere of the open Pacific [J]. *Environmental Science & Technology* 44: 3832-3838