

青岛海洋大学

硕士学位论文

青岛近海大气气溶胶中几种重金属的分布特征及入海通量的研究

姓名：陈兴茂

申请学位级别：硕士

专业：环境科学

指导教师：张曼平;冯丽娟

2002. 6. 1

摘 要

本文于 2001 年 5 月至 2002 年 4 月在青岛地区的仰口、八关山、沧口三个采样点采集了大气气溶胶 TSP 和 PM₁₀ 样品, 其中重点采集了春季沙尘暴及浮尘天气下和夏季空气湿润天气条件下的样品; 用代表面法直接收集了两种天气条件下的大气颗粒物; 采用等离子体发射光谱法对样品中 Al、Fe、Mn、Cu、Pb、Zn 六种金属元素的浓度进行了测定。

我们考察了大气中总悬浮颗粒物 (TSP) 的浓度以及 TSP 中几种金属元素平均浓度的时间和空间分布特征, 结果表明 TSP 的平均浓度: 沧口>八关山>仰口, 春季>冬季>秋季>夏季。Al、Fe、Mn 三种元素的浓度分布特点与 TSP 浓度分布特点相近。Cu、Pb、Zn 三种元素空间分布也呈现出沧口>八关山>仰口的趋势, 但季节变化比较复杂。元素 Cu 的浓度: 秋季≈冬季>春季>夏季, 仰口采样点元素 Pb、Zn 的浓度四季中春季略大, 而在其它两个采样点: 冬季>春季>秋季>夏季。

通过对气溶胶中金属元素富集因子 EF_{Al} 的分析, 得到以下结论: 元素 Al、Fe、Mn 基本不富集, 表明其主要来源于当地或周边地区大面积飘尘或沙尘气溶胶的输送, 受人为活动影响较小; 元素 Cu、Pb、Zn 的富集因子均远远大于 1, 其中 Cu 的富集因子相对较小, 而 Pb 的富集因子最大。通过统计学分析, 发现 TSP 与三类地壳元素之间的相关性均较大; 除了仰口采样点 TSP 与 Pb 存在一定的相关性外, 其它两个采样点 TSP 与三类人为元素之间相关性均较差, 而三类人为元素自身之间只有 Zn 和 Pb 相关性较高。

通过 PM₁₀ 和 TSP 的对比研究, 结果表明: 12 个 PM₁₀ 样品的质量浓度变化范围在 13.80~306.42 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间, 和空气动力学直径大于 10 μm 的颗粒物相比, 元素 Cu、Pb、Zn 更容易分布在 PM₁₀ 颗粒物上, 通过相关分析发现 PM₁₀ 中元素 Al、Fe、Mn 的浓度主要受土壤和飘尘的控制, 而元素 Cu、Pb、Zn 的含量主要受人为污染排放源的控制, 元素 Pb、Zn 有相同的人为来源。

对六种金属元素在青岛近海海域春、夏、秋、冬四季及全年的沉降通量作了估算。在春季因多次受沙尘暴及浮尘天气的影响, 气溶胶通过大气沉降向青岛沿岸海域输送的 Al、Fe、Mn 三种元素的量占全年沉降通量的一半以上, 夏季这三种元素的沉降通量最小, 不到全年的 10%; 元素 Cu 秋季≈冬季 (各占 30%左右) >春季>夏季; 而元素 Pb、Zn 的沉降通量: 冬季>春季>秋季>夏季。

采用代表面法直接测定了空气湿润（2001.7）天气条件下和沙尘暴及浮尘（2002.3）天气条件下各元素的干沉降通量及干沉降速率。结果表明6种元素中Al、Fe的沉降通量较大，比其它几种元素大2个数量级左右，沙尘暴及浮尘影响的天气条件下元素Al、Fe、Mn、Cu、Pb、Zn的干沉降通量分别是夏季空气湿润天气下的21.9、12.7、16.2、2.5、3.2、3.3倍。

关键词：青岛，气溶胶，重金属，TSP，PM10，沉降通量

Abstract

Aerosol TSP and PM₁₀ samples were collected at Yangkou, Baguanshan, and Cangkou in Qingdao region from May 2001 to April 2002, especially during spring floating dust period and summer humid period. Deposited particles were also directly collected with surrogate surfaces under the two distinct weather conditions. The concentrations of six metals including Al, Fe, Mn, Cu, Pb, Zn were determined by means of ICP. The temporal and spatial variations were discussed. Sources of metals were identified by calculating the enrichment factors relative to Al (EF_{Al}) and by correlation analysis. The deposition fluxes and velocities were estimated.

It is shown from the measurement that the average mass concentration of TSP reduced in the order of Cangkou > Baguanshan > Yangkou, while it decreased in the order of spring > winter > autumn > summer for all of the three locations. The temporal and spatial variations of Al, Fe, Mn concentrations followed the same pattern. The spatial variations of the concentrations of Cu, Pb, Zn kept unchanged, but the temporal variations of these three metals is more complicated. The order of Cu concentrations for all of the three locations was autumn \approx winter > spring > summer. The concentrations of Pb, Zn in spring were the highest among the four seasons at Yangkou, while they decreased in the order of winter > spring > autumn > summer at the other two sites.

The calculation of EF_{Al} of the metals in TSP showed that Al, Fe, Mn enrich little, indicating their crust and wind-dust (natural) origin with very limited contribution from local anthropogenic source. The values of EF_{Al} of Cu, Pb, Zn are much higher than one, with the EF_{Al} of Pb being the highest and that of Cu being the lowest, suggesting their anthropogenic origin. The correlation coefficients between the concentrations of TSP and those of the three crust elements are all close to one, while they are much lower between TSP and the three anthropogenic elements except that between TSP and Pb at Yangkou site. The results are in general consistent with the sources of the elements. There are high correlations between Pb and Zn, indicating their similar anthropogenic sources (such as automobile and fossil fuel burning).

The concentrations of PM10 ranged from 13.80 to 306.42 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in 12 samples. Compared with particles with aerodynamic diameters larger than $10\mu\text{m}$, the elements Cu, Pb, Zn more easily distribute on PM10 fraction. The correlation analysis of PM10 indicated that Al, Fe and Mn are mainly originated from crust and wind-dust, and the concentrations of Cu, Pb, Zn in PM10 are predominated by anthropogenic sources with Pb and Zn having similar anthropogenic origin.

Based on the concentration measurement and the deposition velocities suggested by GESAMP, the deposition fluxes of the six metals onto the Qingdao coastal waters were estimated. The results showed that the deposition flux of Al, Fe, and Mn in spring accounts for more than 50% of the whole year, and that in summer is the least, accounting for less than 10%. The deposition flux of Cu in autumn is close to that in winter (about 30% of the whole year for each of the two seasons), and higher than that in spring and summer. The deposition fluxes of Pb, Zn decrease in the order of winter>spring>autumn>summer.

Dry deposition fluxes of the metals were directly measured by using surrogate surfaces in humid (July of 2001) and floating-dust (March of 2002) weather conditions, and the corresponding deposition velocities were calculated. The deposition flux of Al and Fe is about two times higher than those of other elements. In floating-dust weather conditions the fluxes of Al, Fe, Mn, Cu, Pb, Zn are 21.9, 12.7, 16.2, 2.5, 3.2 and 3.3 times higher than those in humid weather conditions, respectively.

Keyword: Qingdao, Aerosol, Heavy metal, TSP, PM10, Deposition flux

前 言

陆源物质入海通量以及物质平衡估算是海洋化学研究的一个重要组成部分。长期以来，该领域的研究将陆地径流的物质传输作用作为重点。因此，前人在陆地径流为海洋输送化学物质（天然的和人为的化学物质）方面做了大量而细致的研究工作，包括与传输过程有关的各种物理、化学及生物等过程 (Hu M H, 1982; Shiler A M, 1985; Windom H L, 1985; Elbaz-Poulichet F, 1987; Shiller A M, 1987; Zhang J, 1988)。

然而海—气界面化学物质的交换对生物地球化学循环同样起着十分重要的作用，而且对沿岸海域也造成直接影响。对于某些化学物质，经由大气传输进入海域的通量可能大于由河流携带的入海通量 (Duce R A, 1976; Rodhe H, 1980)。

最近几年，国际上重新掀起了一股对大气气溶胶研究的热潮，IGBP 对这方面的研究也给予了极大的关注。从九十年代中期以来。仅在 IGAC 的框架下，就以美国国家海洋与大气管理局 (NOAA) 牵头组织了一系列有关大气气溶胶的研究计划 (ACE-1, TARFOX, ACE-2, ACE-Asia 等)，对全球范围内的气溶胶的形成、演变与归宿，人类活动的影响，各种性质气溶胶分布的时空变化以及大气气溶胶对全球气候变化的直接和间接影响进行了全方位的研究。使用了包括具有各种现代化装备的地面监测站、飞机、远洋调查船、探测气球和遥感卫星在内的多种先进手段。几乎所有的研究计划、方案的设计和已取得的研究成果都在 Internet 上公布 (<http://saga.pmel.noaa.gov>)。但这些计划的重点大都放在气溶胶对太阳能、地热的辐射（直接影响气候的变化）以及对气团、云层和臭氧层的影响（间接影响气候变化）等方面，同时也包括一些海洋对大气气溶胶的影响、海洋作为气溶胶和各种前驱气体的源和汇的作用方面的研究。

国内的有关研究也很活跃，包括气溶胶对海洋生态系统的影响、气溶胶中 PAH 对大气环境的污染 (成玉等, 1998) 以及气溶胶对酸沉降的影响 (周福民等, 1998) 等。

大气干沉降是水体中某些微量金属元素的主要来源之一，因此研究金属元素通过大气的沉降向海洋中输送有着重要意义，我们选择几种微量重金属（主要包括 Fe、Pb、Cu、Zn、Al、Mn）对青岛近海水域输入。微量重金属的选择主要基于：一是因为 Fe 是限制海洋初级生产力的重要因素之一，而 Pb 是海洋中主要的重金属污染源之一，Cu 和 Zn 对海洋生态系也有重要影响，Zn 有时也对

初级生产力起协同限制作用；二是因为 Fe、Al、Mn 主要是由自然粉尘（如岩石风化）引起的，而 Pb、Cu、Zn 主要是受人类活动产生的粉尘的影响 (Paode R D, 1998)，而且这几种金属元素的大气输入量在其总外部来源中占很大的比例。

这方面的研究已经申请为国家自然科学基金项目：《大气气溶胶干沉降对青岛近海水域几种微量元素的输入》。本工作即是结合该项目开展了一系列工作，除了对气溶胶中几种金属元素在青岛地区的地域分布特征、季节变化以及向近海水域的输送作了研究以外，我们对几种金属元素受沙尘暴影响和人为工业排放对大气环境影响作了部分探讨，工作取得了一定进展，得出了初步结论。

本工作在青岛近海三个采样点收集了 2001.5~2002.4 月的气溶胶样品，数据相对而言比较完整，但由于个别月份三采样点采样不同步，使得数据可比性下降。对沉降通量的计算仅采用国际推荐值和部分文献数据进行估算，未能对沉降模型作特别研究。直接测定沉降通量的方法仅是一种初步探讨，方法本身和结果的准确性有待进一步完善。

1. 文献综述

1.1 大气气溶胶概述

气溶胶一词的严格含义是指悬浮在气体中的固体和（或）液体微粒与气体载体共同组成的多相体系，大气气溶胶是指大气与悬浮在其中的固体和液体微粒共同组成的多相体系(王明星, 1999)，它是人们的感官能直接感觉到的大气微量成份，它能直接妨碍视线、影响人和动物呼吸系统的健康；气溶胶还是形成云和降雨的先决条件之一，大气气溶胶粒子的浓度变化直接影响天气、气候和人类生存环境；它不仅通过改变气候系统的辐射平衡对气候产生直接和间接影响，而且在许多地球物理和地球化学过程中起着重要作用，它可通过大气传输沉降于海洋，影响海水的化学组成和 pH 值，从而对许多海洋生物及地球化学系统产生影响。北太平洋深海沉积物中矿物记录表明，其矿物组成主要由陆地经长距离输送而沉降于海洋的各种矿物颗粒决定，与矿物颗粒物结合在一起的某些微量元素和污染元素对海洋生物过程也起着重要作用(刘毅等, 1999)。海洋是大气气溶胶的源和汇，沿海大气气溶胶也正日益受到气象学家、化学家、环境科学家的普遍重视，而沿岸大气具有以下特征：

- (1) 物质来源复杂，沿岸海洋大气中的痕量化学物质具有多种来源的特征。除了海洋来源外，陆上矿物以及工、农业和生活等过程释放的物质成为沿岸大气中的主要物质来源。
- (2) 物质含量高。由于与陆地相联结，受陆上环境影响大，使得沿岸海洋大气中的物质含量远高于开阔海域的大气边界层。
- (3) 入海通量大。大气中物质的入海通量常与大气中的物质浓度成正比，沿海大气中较高的物质含量必然会导致入海通量的增加。
- (4) 季节变化显著。受陆上物质源地影响大的沿岸大气，其物质含量与入海通量呈现出显著的季节变化(高原, 1997)。

表征大气气溶胶粒子基本特征的主要参数有：粒子尺度及粒度谱分布、浓度、气溶胶粒子的寿命等。

大气气溶胶粒子的形状是很复杂的，有接近球形的液体微粒，有片状、柱状、针状的晶体微粒，有雪花状晶体微粒，还有形状极不规则的固体微粒。对于大气气溶胶来说，我们研究的是粒子群的统计特征，因此在度量大气气溶胶

粒子大小时可以采用简单的等效方法，人们根据测定方法和研究目的不同定义了几种等效直径，主要有：光学等效直径、空气动力学直径、体积等效直径等。

粒子浓度是描述大气气溶胶特性的另一重要物理量。表示粒子浓度的方法有好几种，如数浓度、质量浓度、化学成分质量浓度等等。在实际大气中，气溶胶粒子数浓度的变化范围很大。在自然干净大气中，气溶胶粒子数浓度可小到几个/立方厘米，质量浓度在 1 微克/立方米以下；而在城市污染大气中气溶胶粒子的数浓度可达到 10^5 个/立方厘米，质量浓度可达到几毫克/立方米。

在严格控制的实验室条件下，有可能产生尺度大致相同的粒子群，称为单谱气溶胶。大气气溶胶是由许多尺度不同的粒子组成的，称之为多谱气溶胶。描述多谱气溶胶的最重要的物理量是它的浓度随粒子尺度的分布，即粒度谱分布。气溶胶粒度谱分布是它在大气中的输送特性、寿命及其光学特性的决定因素之一。例如北京气溶胶的粒度谱分布(王明星, 1999)最明显的特征是在直径 0.3-10 微米范围内存在三个峰值浓度。第一个峰值出现在 0.3 微米左右；第二个峰值出现在 1.2 微米左右；第三个峰值出现在 10 微米左右。

大气气溶胶粒子的平均寿命（或叫粒子在大气中的平均统计时间）定义为气溶胶在大气中的稳态总质量与粒子物质的总输入通量之比。与任何其他大气微量成份一样，寿命的定义只有在准稳态（即输入通量与输出通量基本相同）的条件下才能完全确定。一般来说，气溶胶粒子的寿命首先取决于它本身的化学组成和浓度谱分布，其次是其所处高度和局部天气状况。

1.2 大气气溶胶的研究进展

1.2.1 大气气溶胶中元素含量及分布特征

气溶胶中元素含量及分布特征的研究主要集中在海洋气溶胶的研究，前面已经提到气溶胶粒子可通过大气传输沉降于海洋，其中各种元素也伴随着气溶胶粒子沉降于海洋，影响海水的化学组成和 pH 值，因此研究海洋气溶胶中元素的含量及分布特征令国内外学者尤为关注。

国外对海洋上空的气溶胶进行了不少研究(Maenhaut W, 1983; Raemdonck H, 1986; Parungo E P, 1986a; Parungo E P, 1986b)。Kubilay 等(Kubilay N, 1995)对黑海上空大气颗粒物的化学组成及元素含量作了研究，Rejas 和 Grieken(Rejas C M, 1993)在北海上空采集了 108 个样品，其中 Si、V、Mn、Ni、

Cu、Pb 几种元素的垂直分布结构表明它们在靠近海面处浓度最高，而且都有一定富集。Arimoto 等(Arimoto R, 1995)测定了北大西洋上空气中的痕量元素，Duce(Duce R A, 1979)对 Enewatak Atoll 上空痕量元素浓度、来源及其时间变化进行了探讨，Gilles 等(Gilles B, 1989)研究了西北地中海大气气溶胶元素组成及其季节性变化，Jonathan 等(Jonathan J Z, 1995)对夏威夷岛大气气溶胶中痕量物质进行了 6 年观测研究，获取了大量的数据资料。Ranbhin 和 Heumann(Radlein N, 1992)测定了从南极输送到欧洲的气溶胶经过大西洋上空的颗粒态重金属的浓度。

近年来国内学者对这方面的研究也有不少进展。刘毅、周明煜等(刘毅等, 1999a)对中国的黄海、东海和日本以南海域进行了十个航次的海上气溶胶观测，认为：(1) 从黄海、东海至日本以南海域气溶胶中地壳元素年平均浓度明显减少。在春季沙尘暴多发季节地壳元素浓度和离岸距离按指数规律递减。污染元素气溶胶浓度分布与陆源排放量和离岸距离有一定关系。(2) 海上气溶胶浓度的季节分布为：春季最大，秋冬次之，夏季最小。受日本排放源的影响，日本以南海域污染元素浓度最大值出现在冬季。(3) Se 元素浓度与海洋源密切相关，海盐元素从黄海、东海至日本以南海域浓度逐渐增加，主要受周围海况的影响，与风速呈现一定程度的正相关，影响近海气溶胶浓度的主要因素有陆源气溶胶排放量、降水分布和大尺度天气形势。杨绍晋等(杨绍晋等, 1993)对西太平洋上空气溶胶的来源及其化学特征作了研究。董金泉、杨绍晋(董金泉等, 1998)对华北清洁地区的气溶胶特征和来源的研究表明：对于海上气溶胶，地壳元素和易挥发性元素绝大部分来自陆地；对于清洁地区，大气颗粒物的质量浓度比城市地区小得多，细颗粒物的平均质量浓度比粗颗粒物高，细、粗颗粒中人为污染元素的比率与城市地区相比很低，大气污染物主要从远距离输送而来。杨东珍(杨东珍, 1996)根据瓦里关山本底站(36°17'N, 100°54'E)、龙凤山(44°44'N, 100°54'E)和临安(30°18'N, 119°44'E)区域本底站气溶胶采样资料的对比分析得出，三个地区中临安气溶胶质量浓度最高，龙凤山次之，瓦里关山最低，三个地区气溶胶质量浓度的季节分布为秋季高于冬季。吴兑等(吴兑, 1995; 吴兑等, 1996)还对华南的广州、厦门、香港等城市及南海海域大气气溶胶的谱分布、质量浓度和水溶性成分的年变化特征进行了比较充分的研究。

陈立奇、余群、杨绪林(陈立奇等, 1994)利用中国第三次南极考察和环球科学考察的机会, 历经北太平洋、南太平洋、南极半岛海域、南大西洋、北印度洋、以及沿途近岸海域, 收集了 58 个气溶胶样品, 分析了其中水可溶和酸可溶的 Mn、Fe、Pb、Cu、Cd, 从陆源到大洋, 气溶胶中金属呈现出明显的浓度梯度, 近岸海域上空金属含量大于大洋上空含量, 北太平洋上空含量高于南太平洋和南极半岛海域。气溶胶中金属含量的水可溶程度, 在近岸海域上空依次为 Cd>Mn>Cu>Fe>Pb, 水可溶百分比分量(水可溶态金属浓度除以水可溶态和酸可溶态金属浓度之和乘上百分之百)分别为 39%, 36%, 23%, 14%, 5.3%; 在大洋上空依次为 Cd>Mn>Fe>Cu>Pb, 水可溶态百分比分量分别为 62%, 44%, 11%, 3.1%和 2.5%。陈立奇等(陈立奇等, 1989)研究了厦门海域气溶胶物质浓度的分布特征及季节性变化。

此外, 国内外学者还就几个比较重要的粒径范围内气溶胶粒子中元素的含量及分布特征分别进行了研究, 其中主要研究的粒径范围有:

- (1) 100 μ m 以下的颗粒, 即大气中总悬浮颗粒物 (TSP)。
- (2) 空气动力学直径小于或等于 10 μ m 的颗粒物 (PM10)。
- (3) 空气动力学直径小于或等于 2.5 μ m 的颗粒物 (PM2.5)。

其中 PM10 是人体可吸入粒子, PM2.5 是能够进入人体肺泡的颗粒物, 因此研究 PM10、PM2.5 中元素的含量具有极其重要的意义。田裘学、田竹梅等(田裘学等, 2001)论述了兰州市 1993-1996 年间, 室内外空气污染物, 特别是一些非常规监测指标, 如 PM10、PM2.5-10 和 PM2.5 的污染规律和分布特征, 结果表明兰州市仍以尘污染为主, PM10 在 TSP 中平均占 33%左右, 而 PM2.5 占了 PM10 的大部分。魏复盛、W. E. Wilson 等(魏复盛等, 2001)报告了 1995-1996 年在中国的广州、武汉、兰州、重庆 4 大城市 8 个采样点 PM2.5、PM2.5-10 和 PM10 的监测结果, 结果表明, 1995 年 PM2.5 年均值浓度为 57-160 μ g/ m^3 , 比美国 1997 年颁布的标准值 (15 μ g/ m^3) 高 2.8-9.7 倍, PM10 年均值为 95-273 μ g/ m^3 。除武汉市 1 个对照点外, 其余 7 个监测点的 PM10 均超过我国空气质量二级标准 (100 μ g/ m^3) 28%-173%。比美国标准 (50 μ g/ m^3) 超过更多, 说明污染是相当严重的。用 XRF 分析了 PM2.5、PM2.5-10 中 42 种化学元素, 结果表明, 燃煤、燃油和其它工业污染的元素 As、Pb、Se、Zn、Cu、Cl、Br、S 在这些颗粒物中有明显富集, 特

别是在 PM_{2.5} 中的富集倍数达数十倍至数万倍, 对人体健康有很大危害。王珉、胡敏等(王珉等, 2001)从 1997 年 9 月~1998 年 11 月期间, 5 次监测大气气溶胶, 获得了青岛沿海地区气溶胶(TSP、PM₁₀、PM_{2.5})的质量浓度。气溶胶中直径 < 2.5 μm 的细粒子质量浓度约占 TSP 总浓度的 50%; < 10 μm 的粒子的质量浓度则占 TSP 总浓度的 75%。对气溶胶中主要可溶性离子组分的分析表明: TSP 中可溶性离子的质量浓度占总质量浓度的 40% 以上, 其中主要可溶性离子为 SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺, 这 3 个离子的质量浓度约占可溶性离子总浓度的 70%, 而且主要存在于细粒子中, 表明其主要来自二次气溶胶, 冬季气溶胶浓度大大高于其他季节。王玮、汤大钢(王玮, 2000)近 10 余年来在中国的城市地区和清洁地区进行了 PM_{2.5} 的采集和分析, 其中包括 PM_{2.5} 质量浓度、离子和元素成分、酸度和酸化缓冲能力及来源解析, 研究结果表明, 中国大部分地区 PM_{2.5} 的污染较重, 不论是质量浓度, 还是各种主要成分浓度, 在 TSP 和 PM₁₀ 中都占有很高的比重, 而 PM_{2.5} 的酸度也远远高于 TSP 和 PM₁₀, 特别是近年来 PM_{2.5} 污染还有相对加剧的趋势。吴国平、胡伟(吴国平, 1999)为研究我国广州、武汉、兰州、重庆 4 城市空气中 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 的污染水平, 在这 4 个城市分别设一污染点和对照点进行了为期 2 年的 PM_{2.5}, PM₁₀ 和 TSP 监测, 结果表明, 空气中细颗粒物的污染是严重的, 污染点比对照点更甚, 对人体危害大的 PM_{2.5} 普遍超过美国新标准的 2—8 倍。

1.2.2 大气气溶胶基本特性的研究

近年来国内外学者对大气气溶胶的基本特性进行了不少研究, 包括气溶胶的辐射特性、粒径分布、沉降速率等。

李放(李放, 1996)采用地面辐射观测资料分析气溶胶光学厚度的中长期变化特征, 认为气溶胶光学厚度有春夏季大、秋冬季小的统计规律。胡欢陵(胡欢陵, 1991)等利用直接取样和积分片方法对大气气溶胶的折射指数虚部(n_i)进行了大量的实际测量, 给出了中国东部不同类型地区气溶胶 n_i 的统计特征, 李放、尉东胶(李放等, 1995; 尉东胶等, 1998)等人还做了有关气溶胶折射指数的研究。邱金桓(邱金桓等, 1997; 邱金桓, 1995)等人应用常规气象观测资料的地面太阳短波直射和能见度信息综合建立了计算大气柱气溶胶光学厚度的方法, 计算出北京、上海等 10 个城市 1980~1994 年晴天气溶胶的光学厚度, 并且进一

步分析了这些地区气溶胶光学厚度的月变化和年变化特征。

粒径分布的研究大都采用分级采样器来获得气溶胶的粒径分布,朱光华等(朱光华等,1990)人介绍了气溶胶质量浓度按粒径大小分布的数值拟合方法,列举了用10级采样器结合PIXE元素分析获得的北京大气气溶胶中元素质量浓度按粒径分布的拟合结果,讨论了实验与理论存在偏差的原因,以及数值拟合求得分布参数在发生源推断中的应用。Rajendra等(Rajendra,1998)在Chicago、Lake Michigan、South Haven三点测定了夏、秋、冬三季Pb、Cu、Zn在0.1-100 μm 的粒径分布。Peter等(Peter F,1998)测定了0.059-100 μm 之间12个区间段As、Ca、Mg、Se、Sb、V、Zn、S几种元素的粒径分布。

沉降速率是研究大气气溶胶沉降通量不可缺少的部分,它受到多种因素制约,尤其是干沉降速率,这些因素包括颗粒物的粒径、风速、相对湿度、以及近地面的大气稳定度等,此外,还必需考虑颗粒物的整体粒径分布(Arimoto R,1989; Dulac F,1989; Gao Y,1996)。因此国内学者在计算沉降通量时大都采用海洋污染科学问题专家组(GESAMP)建议的推荐值(GESAMP,1989),而国外学者对于沉降速率研究较多。杨绍晋、陈冰如等(杨绍晋等,1989)对西太平洋近海层气溶胶的物理化学性质作了探讨,认为地壳元素Al、Fe的浓度随粒径分布明显不同于海盐元素,它们呈现中间低,大颗粒和小颗粒两端浓度高的特点。Seung等(Seung-Muk Yi,2001)通过测定不同粒径范围内粒子的沉降通量来测定Mg、Al、Mn、V、Cr、Cu、Zn、Mo、Ba、Pb等几种元素的沉降速率,结果表明地壳元素比人为元素有更大的沉降速率。Peter等(Peter F,1998)测定了大气气溶胶不同粒径范围的沉降速率,而且给出了测定时的平均温度、湿度、风速、风向等气象要素,结果表明在稳定的条件下,平均风速为4.0m/s时,对于粒径在0.09-0.53 μm 的粒子沉降速率平均为 $0.006 \pm 0.005 \text{cm/s}$,同时他们将测定结果和CMBD模型和Williams模型作了对比。

1.2.3 大气气溶胶向海洋中的沉降及物质输送

气溶胶向海洋中的沉降及物质输送主要分为气溶胶向海洋中的干湿沉降研究以及沉降通量的研究两个方面。

在干沉降方面,Duce(Duce R A,1980)进行海气交换研究发现,大气可为马尾藻海真光层提供高达80%~90%的可溶性Fe,可为北太平洋提供16%~76

%的可溶性 Fe, Cu 是海洋生物的必需元素, 但过量的铜却对生物有害。Cd 和 Pb, 由于它们在大气尺度输送、食物链的迁移、变化、富集, 所以其毒性的危害更大。Maring (Maring H B, 1989) 认为大气源的 Al 是大洋中溶解 Al 的重要来源。Arimoto (Arimoto R, 1985) 研究表明, 来自污染地区的重金属通过大气输入海洋, 从而影响了大洋的化学特性。大西洋和太平洋中来自大气的可溶性 Al 和大气输入表层海水的 Pb、Cd 的量几乎和来自河流量相等 (Orians K J, 1985; Gray J G, 1991)。基于太平洋上空气溶胶的研究成果, Arimoto (Arimoto R, 1985) 指出, 矿物气溶胶的海气交换扮演着深海沉积物非生物源的重要角色。Loye-Pilot 等 (Loye-Pilot M D, 1986; Loye-Pilot M D, 1988) 研究撒哈拉沙漠沙尘后得出其大气输入对于西北地中海、大西洋的沉积来说贡献非常突出。R. J. Vong (Vong R J, 1990) 研究了亚洲的 SO_2 , 认为它几乎全部转化成 SO_4^{2-} 气溶胶, 但大部分在途中被清除。Irwin 等 (Irwin J G, 1988) 研究智利的 Valparaiso 的氮类 ($\text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$) 沉降, 得出该地点长时间的旱季决定了氮类以干沉降为主的特征。Roman Marks (Roman Marks, 1990) 研究了海洋气溶胶的产生原因及随风速变化的特点。根据 Duce 等 (Duce R A, 1991) 的研究, 每年从亚洲大陆输入到北太平洋的矿物尘土高达 $480 \times 10^{12} \text{g}$ 。陆源气溶胶在长距离输送过程中, 在重力作用下较大颗粒首先会在近海沉降, 因此研究中国近海大气气溶胶的入海通量对评价陆源气溶胶全球入海通量和研究中国近海地壳元素的生物化学循环有着重要意义。刘昌岭在研究了颗粒态重金属通过河流与大气向海洋输送后 (刘昌岭, 1996) 指出: 在中国近海海域, Al、Fe、Mn 等地壳元素的河流输送是主要的, 输送量是大气的 5 倍左右, 而 Zn、Pb、Cd、Ni 等重金属的河流与大气输送量相似, 说明大气在输送人为污染物方面占优势。张经 (Zhang J, 1993) 对黄海北部经过两年多的观察认为: 对于中国海来说在冬、春少雨季节, 尘沙沉降通量约为 $40 \text{g}/\text{m}^2/\text{a}$, 而在夏、秋多雨季节约为 $10 \text{g}/\text{m}^2/\text{a}$, 变化范围很大。来自西伯利亚、蒙古国和中国西北的风沙对大气向中国海 (黄海) 的输送及海水化学组成有显著影响。估计进入中国海的风沙通量为 $53.7 \text{g}/\text{m}^2/\text{a}$, 比北太平洋中部要高出许多。陈立奇等 (陈立奇等, 1999) 通过因子分析和相关回归分析, 得出台湾海峡海域大气颗粒物中金属的来源特征为: Fe 主要来自地壳风化尘土, 少量来自污染物; Pb 和 Cd 主要来自污染源, 少量 Pb 来自尘土和海水; Na 主要来自海水和次生气溶胶; Cu 主要来自尘土, 部分来自污染物, 少量来自海水。比较台湾

海峡西部海域来自大气和来自河流的各金属入海通量, 大气中的 Cu 低于河流, Pb 高于河流, Cd 略高于河流。刘毅等(刘毅等, 1999b)根据中国东部海域气溶胶及分级采样资料, 计算出黄海、东海及日本以南海域沙尘气溶胶的代表元素铝每月干沉降通量分别为 42.8、18.3、5.2mg/m²。其中各海域春季的干沉降通量平均占全年干沉降通量的 40%以上。相应每月总沉降通量分别为 54.1、29.8、10.5mg/m²。渤海、黄海、东海及日本以南海域每年沙尘气溶胶总沉降通量分别为 26.4、9.3、5.1、1.8g/m², 东海污染元素总沉降通量以春季最大, 夏、秋次之, 冬季最小。

在湿沉降研究方面, 张经(Zhang J, 1994a; Zhang J, 1994b)指出: 在西北太平洋海岸带(黄海), 大气沉降可能成为营养元素的主要来源, 尤其在向上的输送(如上升流)很小的真光带。营养元素的偶发性沉降只占海水中营养盐含量的一小部分(≤10%), 然而局部的降雨可能导致表层海水的暂时富营养化, 从而导致西北太平洋大陆架区有害赤潮的发生。J. D. Willey 等(Willey J D, 1991)指出: 雨水中的 NO₃⁻能增加叶绿素 a 的产量, 而 PO₄³⁻不能。美国为研究全球大气环流对酸雨的影响、分布和边远清洁地区的降水化学组成的迁移变化规律, 建立了纯海洋型(以印度洋阿姆斯特丹岛、大西洋百慕大群岛为代表)、海陆相关型(以太平洋澳大利亚凯瑟琳为代表)、内陆型(以中国丽江玉龙雪山为代表)的降水背景点。W. C. Keene 等(Keene W C, 1983)、J. N. Galloway 等(Galloway J N, 1982; Galloway J N, 1983; Galloway J N, 1984; Galloway J N, 1989)、E. Sanhueza 等(Sanhueza E, 1989)、刘嘉麒等(刘嘉麒等, 1993; 刘嘉麒等, 1996)在研究背景点降水后得出的结论如下: 背景点降水的酸度都很高, 基本上由 H₂SO₄、有机酸(HCOOH、CH₃COOH)组成。对海陆相关型和内陆型背景点来说, 有机酸对酸度的贡献所占比重最大。对纯海洋型背景点来说, H₂SO₄所占比重最大。

上述提到的国内外学者所获得的沉降通量一般是通过直接测定和间接估算两种途径获得。干沉降通量直接测定通常是在现场采用一定面积的收集器在一定时间内收集自然沉降的气溶胶粒子, 然后分析收集到的气溶胶粒子的总浓度, 除以收集时间及收集面积, 就得到了单位时间、单位面积的气溶胶粒子的量。Paode、Zufall 等(Paode R D, 1998; Zufall M J, 1998)使用一块长 21.5cm, 7.6cm 宽, 0.6cm 厚的 PVC 板, 在其上固定了四条 Mylar 带, Mylar 带上均匀地涂了 Apezion L 油脂收集干沉降粒子, 收集后的油脂用高纯己烷溶解, 再用高纯氮气

吹干后分析其中元素的浓度。Keeler, G. J、Davidson, C. I (Keeler G J, 1995) 等使用飞盘形、刀尖形的代表面直接测定沉降通量。这种干沉降通量的测定方法存在显著的误差来源。例如, 采样器的采样平面不可能与实际接收平面相一致; 其次, 采样器表面上层的气流结构也不是很清楚; 另外这种方法具有时间上的局限性, 如果采样时间较短, 往往只能接收到那些受重力影响大的颗粒物, 从而降低了样品的代表性。这方面国外学者研究较多, 而国内学者对于干沉降通量的研究大都采样干沉降模型(GESAMP, 1989)进行间接估算。其通量模式可简单的表示如下:

$$F_d = V_d \cdot C_a$$

F_d : 干沉降通量 ($\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$) V_d : 干沉降速率 (m/s) C_a : 某种物质在大气颗粒物中的浓度 (mg/m^3)

湿沉降通量的直接测定是在一定时间内收集降水, 并测定其中化学物质的浓度。其计算过程可由下式表示(高原等, 1997):

$$F_r = p \cdot C_r$$

F_r : 湿沉降通量 ($\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{a}$) p : 年降雨量 (m/a) C_r : 某种物质在雨水中的浓度 (mg/m^3)

通过直接测定所采集的雨水样进行湿沉降通量的计算应是最理想的方法, 但是雨水样品采集过程中存在一定的误差, 例如采样效率、样品沾污以及雨水样品保存过程中某些物质的自然变化等均会影响湿沉降通量的准确性。同样湿沉降也可以采用模式间接估算, 许多结果表明雨水中某种物质的浓度与该物质在大气中的浓度有一定的关系, 这种关系可以用冲刷因子 S (无量纲) 来表示(高原等, 1997):

$$F_r = p \times S \times C_a \times \rho^{-1}$$

F_r : 湿沉降通量, p : 年降水量, ρ : 大气密度, S : 冲刷因子

总之, 近年来国内外对大气干湿沉降的研究重点已转移向其对海洋生态的影响, 而下述问题可能是今后应当加强的一些方向(张金良等, 1999): (1) 强化和深入探讨大气沉降入海通量与河流输送量的对比研究, 特别是有机物和微量金属的研究. (2) 铁在开阔海区的限制性作用再度被提起, 并成为活跃领域。在很多地区风化矿尘是海洋中铁的主要来源。由于赤道北部大面积的矿尘, 大气中铁在北半球的沉积量要比南半球高出 8 倍。当矿物质进入海洋后, 大气中总铁量的 10%—50% 能迅速溶解。大气中铁大部分以 Fe^{3+} 存在, 是在大气传

输过程中光化学还原反应的结果,这些容易溶解的 Fe^{2+} 作为营养元素应该能被浮游植物迅速利用。(3)已有证据表明,大气沉降输入的氮较河流而言不可忽视,而且以湿沉降为主,磷在降水中的浓度很低,在干沉降中磷的输送量为多少?是否与氮相反,以干沉降为主?这些对于以磷限制为特征的我国近海海域,应当是十分有意义的问题。(4)因子分析、聚类分析的手段已开始用于大气干湿沉降的研究。定性的分析推论已逐渐向半定量和模型化方向发展,应用性的数据分析方法,对大气干湿沉降的研究至关重要。(5)将大气动力学数值模型(物质输送模型)应用到 SO_2 的污染物研究中已有诸多报道,但对营养元素、重金属元素的研究尚少,这一模式与海洋生态系统动力学模式耦合,将使海洋生态模式更趋完善。

1.2.4 沙尘气溶胶的研究

我国沙尘气溶胶主要来源于新疆、甘肃、内蒙的沙漠以及黄土高原等干旱和半干旱地区,每年春季大量的沙尘气溶胶通过大风天气输送到下游地区,对当地的环境与气候产生重要影响。

史培军、严平等评述了我国沙尘暴灾害的现状及其动态演变(史培军等,2000)。不同学者(钱正安等,1997;王式功等,1997;杨东珍等,1997;江吉喜,1995;Parungo F,1995)对“93.5.5”特强沙尘暴过程、受灾情况和成因、特强沙尘暴的天气系统结构特征、沙尘暴过程中和过程前后宁夏石咀山和北京气溶胶的质量浓度、化学组成和离子浓度进行了大量的综合分析。在上述沙尘暴天气过程中对金昌市的能见度和总辐射的观测中得出:5月5日15~16点沙尘暴到达时,能见度和总辐射均接近于零。另有许多学者(贺哲等,2000;王宝鉴等,2000;杨国强,1999;刘树华等,1994;李宗义等,1998)对沙尘暴天气的成因作了不同角度的探讨。周明煜(Zhu mingyu,1994;Zhu mingyu,1996)等研究发现沙尘气溶胶对区域气候的影响主要是降低了地面入射太阳辐射通量(约为40%左右)。刘毅、周明煜(刘毅等,1998;刘毅等,1999c)运用回归分析的方法对沙尘气溶胶浓度观测资料和相关气象资料进行分析,得出沙尘气溶胶浓度与气象要素的关系,计算了1971年至1996年北京春季沙尘气溶胶月平均浓度,并进一步研究了中国以及近中国海春季沙尘气溶胶浓度变化规律。

1.3 气溶胶的分析方法

气溶胶元素成分分析的方法很多,主要有原子吸收分光光度法(AAS)、等离子体发射光谱法(ICP-AES)和等离子体发射质谱(ICP-MS)、中子活化分析(INAA)、质子X射线荧光法(PIXE)、X射线荧光分析(XRF)、电子微探针等几种方法。

每一种元素的原子不仅可以发射一系列波长固定的特征谱线,也可以吸收与发射波长相同的特征谱线。根据原子吸收光谱的波长和强度与样品中元素种类和浓度的唯一对应关系来确定样品中的元素成分及其浓度的方法叫做原子吸收分光光度法。原子吸收分光光度法是一种常见的测定大气气溶胶中重金属含量的方法。刘昌岭等(刘昌岭等,1997a)用石墨炉原子吸收法连续测定气溶胶中Cu、Co、Pb、Cd、Cr、Ni六种重金属,其检出限在 $1.9 \times 10^{-12} \sim 1.6 \times 10^{-10}$ g。Ten Brink(Ten Brink,1996)等人在研究气溶胶粒子对太阳辐射的散射作用时,用AAS/AES测定了气溶胶中Fe元素的含量。李连科(李连科,1996)等详细讨论了用高流量采样器和瓦特曼滤膜采集样品,以硝酸-高氯酸消化,石墨炉原子吸收法测定海洋气溶胶中的Cu、Pb、Cd,方法检出限分别为 1.8 ng/m^3 、 1.41 ng/m^3 、 1.71 ng/m^3 ,并进一步利用AAS法研究了大连海域大气气溶胶中元素和离子浓度、富集程度、相互关系等物理、化学特征(李连科,1997)。Piña(Piña A,2000)等人在墨西哥一冶金工场附近收集了三百多个气溶胶样品,采用原子吸收法测定了其中Pb、Cd、As、Cu、Ni、Fe、Cr几种元素。陈立奇、余群等(陈立奇等,1991)用石墨炉原子吸收法测定海洋气溶胶中水可溶态锰(wMn)、水可溶态铁(wFe)、水可溶态铅(wPb)、水可溶态铜(wCu)、水可溶态镉(wCd),以及酸可溶态锰(aMn)、酸可溶态铁(aFe)、酸可溶态铅(aPb)、酸可溶态铜(aCu)、酸可溶态镉(aCd)。陈立奇等(陈立奇等,1994)采用石墨炉原子吸收法分析了中国第三次南极考察和环球科学考察中收集的气溶胶样品中水可溶态和酸可溶态金属元素。Ridame(Ridame C,1999)等用石墨炉原子吸收法测定了在Corsica(Pirio)西北部海岸收集的气溶胶样品中Al、Cd、Cu、Fe、Mn、Ni、Pb和Zn的浓度,所有分析金属的重现性在0~5%,得出人为源金属(Cd、Zn和Pb)的大气浓度降低是由于排放减少和当地污染控制联合作用的结论。

等离子体发射光谱和等离子体质谱也是常用的一种分析气溶胶中痕量金属元素及其它无机元素的重要方法,与石墨炉原子吸收法可以相互补充,联合测

定多种金属元素。刘昌岭等(刘昌岭, 1998)用石墨炉原子吸收法和 ICP-AES 测定了气溶胶样品中 16 种金属元素的浓度, 讨论了其浓度的变化和来源, 并初步估算了大气气溶胶中这些重金属元素在黄海海域的沉降通量。林学辉等(林学辉, 1998)建立了用等离子体发射光谱法直接测定消化处理后样品中金属元素的方法, 检出限在 $0.2\sim 11\mu\text{g/L}$, 样品测定 6 次的精密度 $\text{RSD}<1.2\%$, 样品加标回收率为 $98.6\%\sim 105.0\%$ 。Golomb 等(Golomb D, 1997)用 INAA 和 ICP-MS 分析了干湿沉降样品中的金属元素浓度, 计算了在 Truro 和 Nahant 的干湿沉降速率。Paode(Paode R D, 1998)采用 ICP-MS 分析了气溶胶中 Pb、Cu、Zn 的含量, 测量了这些人为源金属的干沉降通量和粒径分布。Pécheyrán(Pécheyrán C, 2000)采用低温气相色谱和 ICP-MS 分析了几个欧洲城市大气中的挥发性金属和准金属化合物, 讨论了它们在不同采样点的分布。

中子活化分析优点在于无需对样品进行溶解, 无基体效应, 灵敏度高, 多元素同时测定等。它包括两个过程, 一是将稳定原子核转化为放射性原子核的活化过程, 二是对放射性原子核发射的射线进行分析的过程。现代中子活化分析是利用反应堆产生的热中子将样品原子核活化。刘毅等(刘毅等, 1992)用中子活化法分析了 10 个航次的海上气溶胶样品中化学元素的含量, 得出了中国近海大气气溶胶的时间和地理分布特征, 并进一步用该法分析了中国东部海域气溶胶中元素浓度, 计算了沙尘气溶胶中代表元素 Al 的入海通量。杨绍晋等(杨绍晋等, 1994)用 INAA 测定了气溶胶中微量元素的含量, 研究了微量元素浓度的变化、来源、输送以及某些微量元素沉降于海域的总沉降通量。常辉等(常辉等, 2000)应用 INAA 分析了气溶胶、煤飞灰中元素的含量, 计算出元素在各种形态中的分配比例。Gao Y 等(Gao Y, 1992)用仪器中子活化法分析了在中国北京和南韩 Mallipo 收集的大气颗粒物样品, 测定了黄海上空大气中痕量元素的浓度, 并估算了一些痕量元素对该区域的大气沉降通量, 用该法分析了海上气溶胶样品中 Al、Sb、Sc 和 Se 的浓度, 计算了它们的沉降总量, 说明了东亚上空气溶胶的时空分布(Gao Y, 1997)。

质子 X-射线荧光法(PIXE)是 20 世纪 70 年代发展起来的一种高灵敏度, 多元素同步分析方法。它首先由一台质子加速器产生能量为 $1\sim 5\text{MeV}$ 的质子束, 质子束在导向样品靶室前先通过一个辐射室使其强度变均匀, 然后通过一系列聚变装置使之变成截面积很小的均匀的平行粒子束, 粒子束进入靶室撞击放在

那里的气溶胶样品靶, 样品靶通常是用撞击采样仪收集在极薄的有机膜上的气溶胶样品或用核孔滤膜收集的样品, 经过样品靶的质子束被一个法拉第杯捕获, 然后用电流积分仪检测质子束的强度, 样品被质子撞击后, 其原子的 K 层 (或 L 层) 电子被击出, 外层电子将跃迁补充这一空穴, 同时发射 K 系 (或 L 系) 特征 X 射线, 这种 X 射线的能量能准确地用于判定样品中含何种元素, X 射线的强度则与该元素的含量有关。PIXE 法不能探测出比 Al 轻的元素。现代 PIXE 分析系统的总误差低于 10%。采用 PIXE 技术对气溶胶化学成分进行测定, 在国内许多研究中被应用 (刘平生等, 1994; 孙昌年等, 1989; 梁保英, 1992; 王文兴等, 1992)

X 射线荧光分析法是利用高能 X 射线代替质子束做激发源的荧光分析方法, 其基本工作原理都与 PIXE 类似, 只是灵敏度较低。另外, X 射线荧光法很难测定出比钾轻的元素, 这是因为用 X 射线激发时, 轻元素的荧光发射率低, 而且其特征 X 射线易被样品中的其它元素吸收。用 X 射线激发时样品载体的背景 X 射线发射强度较大也是轻元素不易检出的重要原因。X 射线荧光分析法比 PIXE 优越之处在于设备简单, 一个 X 射线源与质子加速器相比实在是简单多了。蔡晨霞等 (蔡晨霞, 2000) 用 XRF 分析了沙尘气溶胶样品中的元素成分, 叙述了沙尘和非沙尘总悬浮颗粒物化学特性的差异。滕恩江等 (滕恩江等, 1999) 用 X 荧光光谱法分析了来自中国 4 个城市粗、细颗粒物样品中的 42 种元素。

电子微探针是电子显微镜与 X 射线荧光分析结合的产物。当电子显微镜的电子束穿过样品时, 样品的原子也会被电子轰击而激发, 被激发的原子也会发出 X 射线荧光, 分析这些荧光的波长和强度就可以得到样品中的元素成分和含量。现代电子微探针能直接观测直径约为 1 微米的单个粒子的形状, 并能分析其中比 Na 重的元素的相对含量。Wang J 等 (Wang J, 2000) 用电子微探针分析了空气动力学直径小于 $10\mu\text{m}$ 的单个气溶胶粒子中的痕量元素, 并且直接评估了上海市大气中的铅污染。

总之, 气溶胶的研究是大气化学和环境化学的一个重要内容。海洋作为气溶胶的源和汇, 研究海洋气溶胶具有重要意义。中国是东亚气溶胶的主要源区, 而青岛地区作为亚洲大陆气溶胶向中北太平洋输送的一个通道, 其得天独厚的地理位置决定了它在研究海洋气溶胶中的重要性。本工作在青岛近海沿岸设置了三个观测点, 对青岛地区气溶胶进行了为期一年的观测, 主要包括: TSP 中

几种金属元素的研究；PM10 中几种金属元素的研究；沉降通量的研究三部分内容。

2. 实验部分

2.1 实验前的准备工作

- ① 将普通蒸馏水经石英亚沸蒸馏器蒸馏处理，得到亚沸蒸馏水。实验中所使用的试剂均使用亚沸水配制。
- ② 将聚四氟乙烯消化罐先用浓碱溶液煮沸后，用稀盐酸浸泡若干天后，分别用蒸馏水、亚沸水润洗数遍后在超净实验台中晾干备用。
- ③ 在超净实验台中将核孔滤膜用稀酸溶液浸泡一周，分别使用蒸馏水、亚沸水冲洗数遍后在超净实验台中晾干，放入干燥器中干燥，直至滤膜恒重，称量（两次称量的质量相差不超过 0.5mg），将滤膜放入编好号的一次性培养皿中，备用。
- ④ 采样头中与滤膜相接触的部分、实验中所用到的比色管、自动进样器的进样头、取膜的塑料镊子、存放膜的培养皿、存放样品的聚乙烯瓶等都稀酸浸泡一周后，分别用蒸馏水，亚沸水冲洗干净，在超净实验台中晾干备用。

2.2 气溶胶样品的采集

2.2.1 采样地点与频率

本工作在青岛近海沿岸设置三个采样点，采样点的设置以及所代表区域如表 2.1 所示。各采样点 TSP 的采集频率设为：一般季节，每月三个采样点同步采样三次，分别设在每月的上、中、下旬；在比较有代表性的季节如夏季、春季将根据实际天气情况加大采样频率；PM₁₀ 的采样频率一般为每月和 TSP 同步采样一次，在有代表性的季节和 TSP 同步加大采样频率。

2.2.2 采样方法

将处理好的核孔滤膜从一次性培养皿中取出，装入大气采样器的采样头，并将采样头固定于高处，记录空气流量表读数后，开始采样，为了减少误差并使采集的样品具有代表性，采样时间一般设置为 20 小时，空气进样量一般为 150m³ 左右，采样结束后记录空气流量表读数，并将滤膜装入原培养皿，在操作过程中应使用洁净的塑料镊子和一次性塑料手套以防玷污样品。

表 2.1 气溶胶采样点设置

采样点	设置位置	代表区域	采样类型
1#采样点 (沧口)	青岛科技大学 教学楼顶	周围有青岛钢铁厂、青岛化工厂、青岛碱厂等重工业企业，代表青岛市区的重工业区。	TSP
2#采样点 (八关山)	青岛海洋大学 八关山顶	位于青岛老市区，周围有学校、居民区，可代表青岛市的居民生活区。	TSP PM10
3#采样点 (仰口)	仰口风景区海 边居民房顶	地处崂山东部海滨地区，人为活动和污染排放较小，受市区影响不大，样品可代表青岛地区污染较小的本底值。	TSP

2.3 样品的处理

将采完样的样品膜放入干燥器中干燥，恒重，称量（两次称量的质量相差不超过 0.5mg）后，将载有气溶胶样品的滤膜用塑料剪刀截为两等份，将其中一份作消化处理后做浓度分析，另一份对折后放入即封袋保存做形态分析。

将半份消化样品置入聚四氟乙烯消化罐中，加入 2.0ml 硝酸、2.0ml 高氯酸，密封消化罐，在可控温加热板上用 160℃左右温度消化 3~4 小时，取下冷却至室温，再加入 2.0ml 氢氟酸，打开盖在 160℃左右温度加热直至蒸干（一般为 2 小时左右），这时消化罐中的样品会变为略呈黄色的干渣，冷却至室温后加 1.0ml 硝酸溶解残渣，将溶液转移至 10ml 比色管中用亚沸水定容，定容后的样品转移到聚乙烯瓶中，放入冰箱在 4℃左右保存，待测。

2.4 分析方法与讨论

① 仪器与试剂

JY-38S 型等离子体单道扫描直读光谱仪，两块全息光栅的刻线分别为 3200 条/mm 和 1800 条/mm，光谱范围分别为 160~430nm 和 450~780nm。仪器的工作参数如表 2.2 所示。

KB-120 型大气采样泵及采样头（青岛金仕达电子科技有限公司）

空气流量表（青岛计量所检定）

洁净工作台（100 级）（苏净集团）

石英亚沸蒸馏器

可控温加热板
 聚四氟乙烯消化罐
 工艺超纯硝酸、优级纯高氯酸、优级纯氢氟酸
 去离子水
 核孔滤膜 (0.4 μ m,90mm) (清华大学核能技术设计研究院)
 自动进样器
 塑料剪刀、90mm 一次性培养皿

表 2.2 仪器工作参数

项目	工作参数	项目	工作参数	项目	工作参数
载气流量 (Ar)	0.3L/min	溶液提升量	1ml/min	阳流	0.38A
屏蔽气流量 (Ar)	0.3L/min	观测高度	15mm	积分时间	1s
冷却气流量 (Ar)	12L/min	阳压	3.8kV		

② 精密度和检出限

按文献(田金改, 1995)对同一样品溶液(10ml)和空白溶液分别测定 6 次, 计算其相对标准偏差和检出限见表 2.3。

表 2.3 精密度和检出限实验

元素	浓度 (ug/ml)	RSD%	DL (ug/10ml)
Fe	19.81	1.21	0.087
Al	35.21	1.03	0.034
Mn	0.70	0.87	0.011
Cu	1.44	3.01	0.054
Pb	0.16	5.07	0.093
Zn	1.94	2.49	0.086

③ 回收率实验

向一样品溶液中加入标准溶液, 测得回收率见下表 2.4

表 2.4 回收率实验

元素	样品含量 (ug)	加入量 (ug)	测得值 (ug)	回收率 (%)
Fe	153.5	100.0	241.2	95.1%
Al	251.7	200.0	463.0	102.5%
Mn	5.9	5.0	11.6	106.4%
Cu	1.7	2.0	3.9	105.4%
Pb	10.1	10.0	18.9	94.0%
Zn	13.2	10.0	22.3	96.1%

④ 样品负载均衡性试验

本实验需将滤膜样品分割成两等份，其中一份做元素含量分析，另一份做形态分析，因此需对气溶胶样品在滤膜上的负载均匀性做出检验，我们对三张 TSP 采样滤膜和三张 PM10 样品滤膜均匀分割为两份，恒重后称量，并分析其中各元素的浓度，各等分滤膜上颗粒物质量、元素的浓度及相对标准偏差见表 2.5、2.6，实验结果表明该滤膜采样负载均匀性较好，为样品膜分割测定提供可靠依据。

表 2.5 TSP 样品负载均匀性试验结果

组别	编号	TSP (ug/m ³)	Al (ng/m ³)	Fe (ng/m ³)	Mn (ng/m ³)	Cu (ng/m ³)	Pb (ng/m ³)	Zn (ng/m ³)
1	等份 I	0.01670	77.28	171.96	1.99	2.08	3.12	13.33
	等份 II	0.01600	80.19	183.46	2.18	1.93	3.20	12.00
	RSD%	3.02	2.61	4.58	<u>6.44</u>	5.29	1.79	7.43
2	等份 I	0.01612	59.00	191.77	1.83	1.62	2.34	11.56
	等份 II	0.01595	65.76	174.70	2.02	1.50	2.30	11.54
	RSD%	0.75	7.66	<u>6.59</u>	6.98	5.44	1.22	0.12
	等份 I	0.03195	741.71	870.42	20.83	7.79	15.83	47.35
	等份 II	0.03158	715.41	884.17	20.36	8.56	14.89	44.67
	RSD%	0.82	2.55	1.11	1.61	6.66	<u>4.33</u>	4.12

表 2.6 PM10 样品负载均匀性试验结果

组别	编号	PM10 (ug/m ³)	Al (ng/m ³)	Fe (ng/m ³)	Mn (ng/m ³)	Cu (ng/m ³)	Pb (ng/m ³)	Zn (ng/m ³)
1	等份 I	0.01555	31.71	143.59	2.27	1.44	3.29	8.8
	等份 II	0.01585	31.48	127.66	2.21	1.30	2.90	9.3
	RSD%	0.82	0.51	<u>8.31</u>	1.89	7.23	<u>8.91</u>	4.2
2	等份 I	0.03175	100.22	201.31	2.03	3.38	1.31	11.3
	等份 II	0.03140	96.33	192.60	1.95	3.34	1.22	10.9
	RSD%	0.78	2.80	3.13	2.84	0.84	5.03	2.6
3	等份 I	0.01555	23.06	81.31	1.11	1.57	7.18	8.0
	等份 II	0.01548	25.76	84.50	1.25	1.65	5.86	8.5
	RSD%	0.32	7.82	2.72	<u>8.39</u>	3.51	<u>14.3</u>	4.3

2.5 计算

对于气溶胶中金属的总浓度采用以下公式计算：

$$C_m = \frac{(C - C_0) \cdot V_0 \cdot Q}{V_s} \quad (2-1)$$

式中：

C_m —气溶胶中金属元素含量 (ng/m³)

C —样品溶液中金属元素含量 (ug/dm³)

C_0 —空白溶液中金属元素含量 (ug/dm³)

Q —样品滤膜有效面积与截取面积比

V_0 —样品溶液体积(cm³)

V_s —大气采样体积(m³)

3. 青岛地区大气气溶胶中 TSP 的研究

大气颗粒物是多种元素尤其是海洋中参与生物地球化学循环的痕量金属的重要载体, 在全球尺度的地球物理和化学过程中起重要作用。首先, 气溶胶粒子可以散射和吸收宇宙射线; 其次它们又是雨和雪形成所必需的核, 从而影响了降水量。同时, 气溶胶粒子又是大气中化学反应的界面, 它们的沉降可清除大气中的许多组份; 再次气溶胶粒子能影响雨水的 pH 值和化学组成, 一旦降雨, 会对许多生物地球化学系统造成影响。大气颗粒物平均质量浓度, 在清洁空气中为 $1\mu\text{g}/\text{m}^3$, 在城市污染区和沙漠地带为 $60\text{-}200\mu\text{g}/\text{m}^3$, 严重污染区可达 $2000\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。据 1983 年中国 33 个城市统计, 悬浮颗粒五年日平均值为 $600\mu\text{g}/\text{m}^3$, 北方城市为 $870\mu\text{g}/\text{m}^3$, 南方城市为 $330\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。1988 年中国城市悬浮颗粒物浓度及其分布形式与 1983 年相似(唐永奎, 1992)。在城市大气中, 由于汽车尾气和燃煤排放出大量污染气体, 可通过气-粒转化形成二次气溶胶, 对城市大气产生显著影响。中国是东亚气溶胶的主要源区, 其主要来源于沙漠和干旱地区的风蚀即随风扬起的沙尘。每年春季大量沙尘气溶胶随沙尘暴天气进入到大气中, 并且在适宜的大气环流背景下输送到上千公里以外的人口稠密地区, 并进一步向中国近海和大洋输送, 从而危及和影响人赖以生存的自然环境。因此对作为沿海地区的中等工业城市青岛进行沙尘暴及正常天气条件下的大气颗粒物以及其中重金属浓度的研究具有重要意义。

3.1 TSP 中元素 Al、Fe、Mn、Cu、Pb、Zn 的浓度分布特征

我们对 2001.5~2002.4 在仰口、八关山、沧口三个采样点采集 TSP 样品按 2.3 中所述步骤处理, 以各月观测到的大气中总悬浮颗粒物的质量浓度及 TSP 中元素 Al、Fe、Mn、Cu、Pb、Zn 浓度的平均值作图, 图 3.1~3.7 分别为全年这三个采样点大气中总悬浮颗粒物浓度及元素 Al、Fe、Mn、Cu、Pb、Zn 浓度的月平均值变化图。

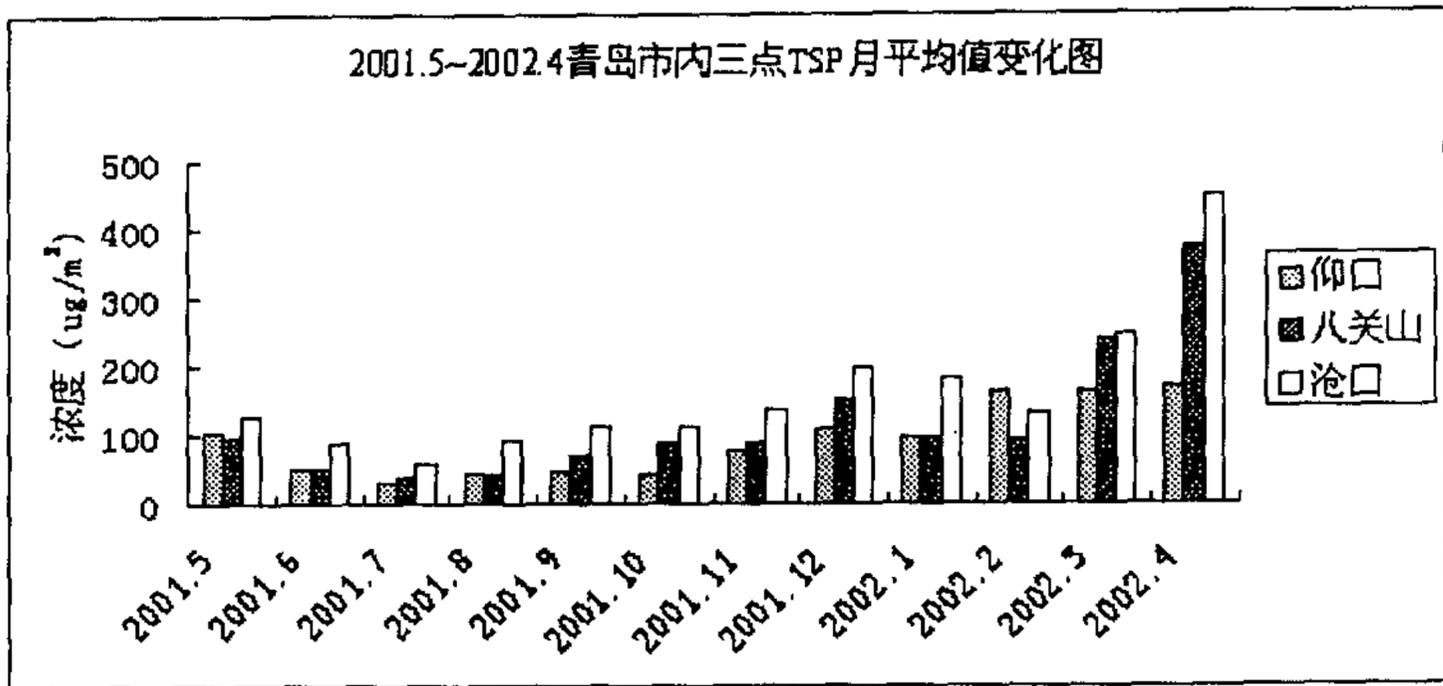


图 3.1 2001.5~2002.4 仰口、八关山、沧口 TSP 月平均值变化图

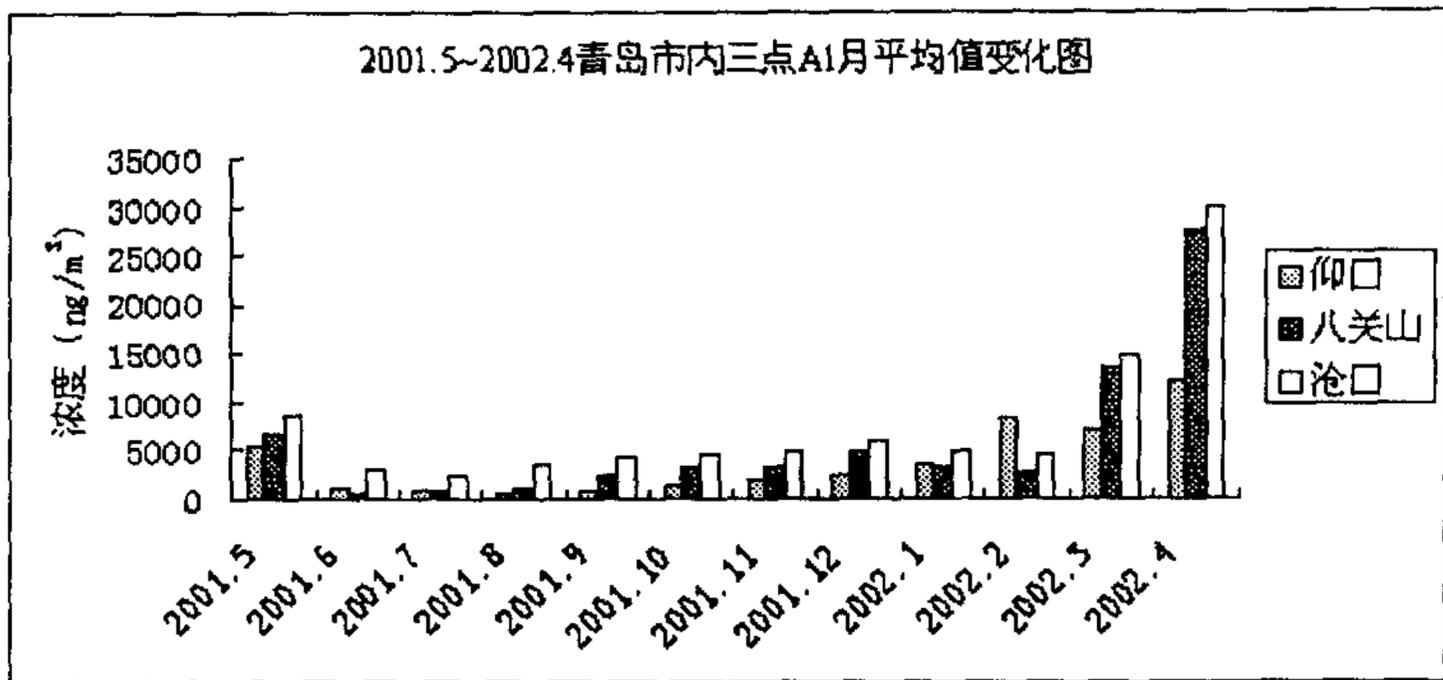


图 3.2 2001.5~2002.4 仰口、八关山、沧口元素 Al 月平均值变化图

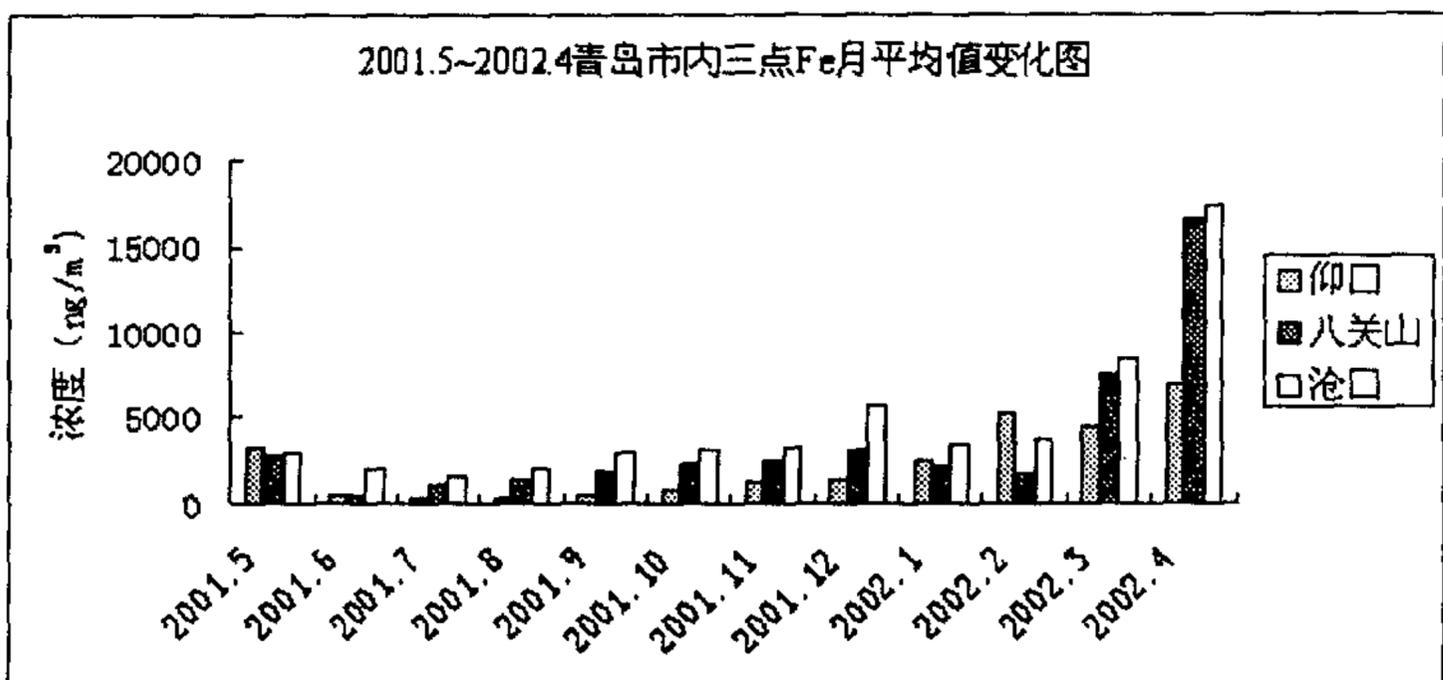


图 3.3 2001.5~2002.4 仰口、八关山、沧口元素 Fe 月平均值变化图

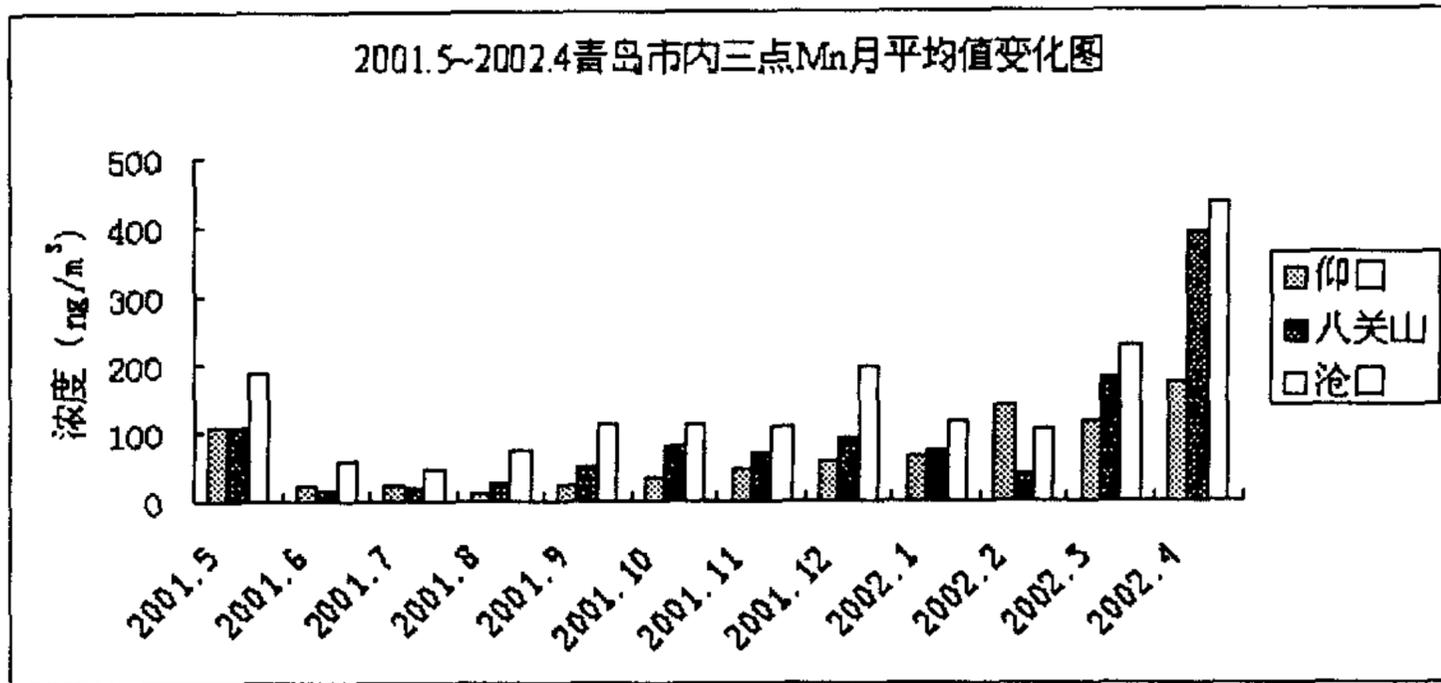


图 3.4 2001.5~2002.4 仰口、八关山、沧口元素 Mn 月平均值变化图

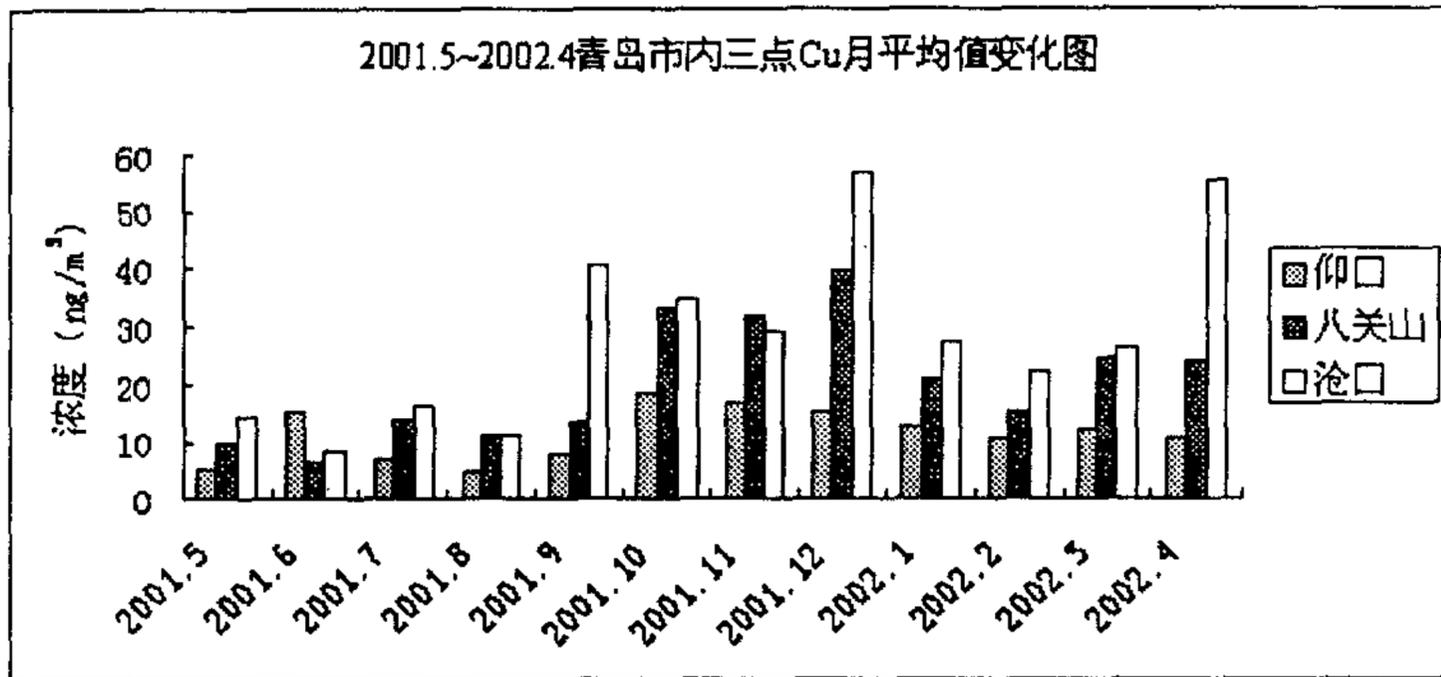


图 3.5 2001.5~2002.4 仰口、八关山、沧口元素 Cu 月平均值变化图

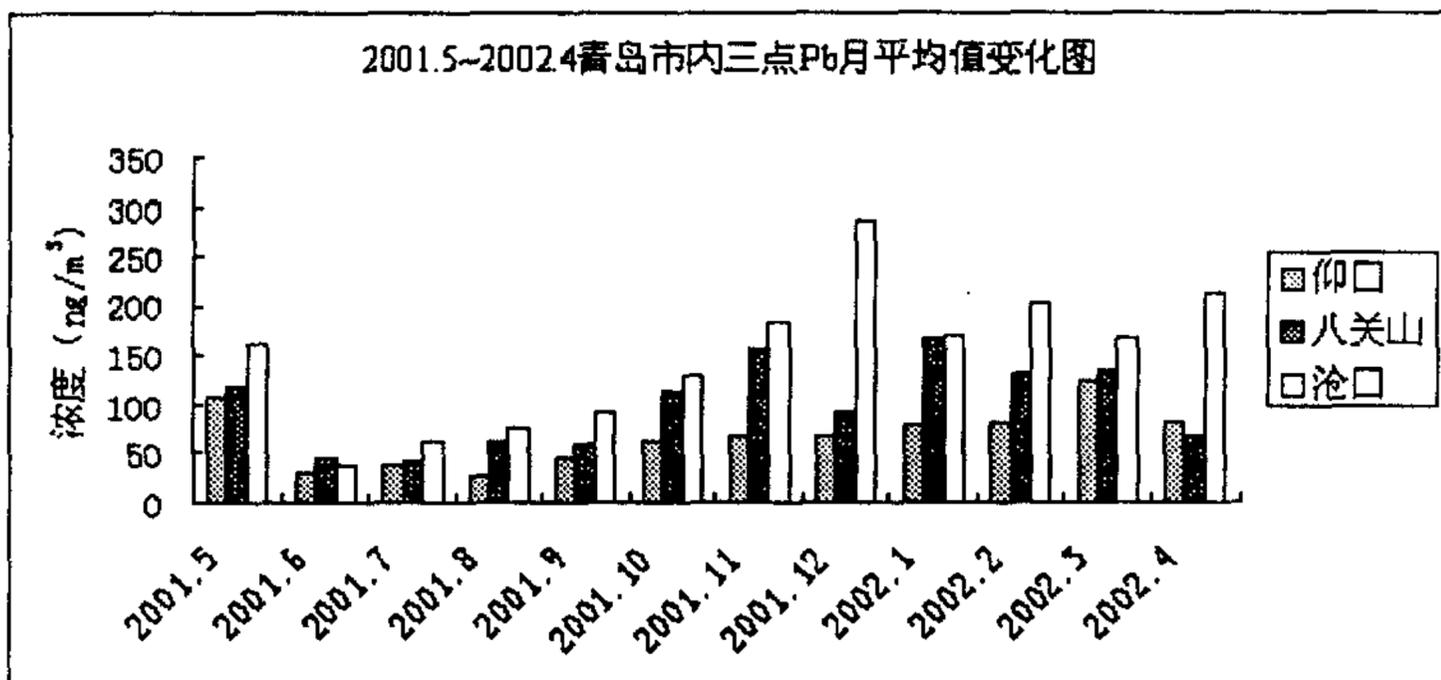


图 3.6 2001.5~2002.4 仰口、八关山、沧口元素 Pb 月平均值变化图

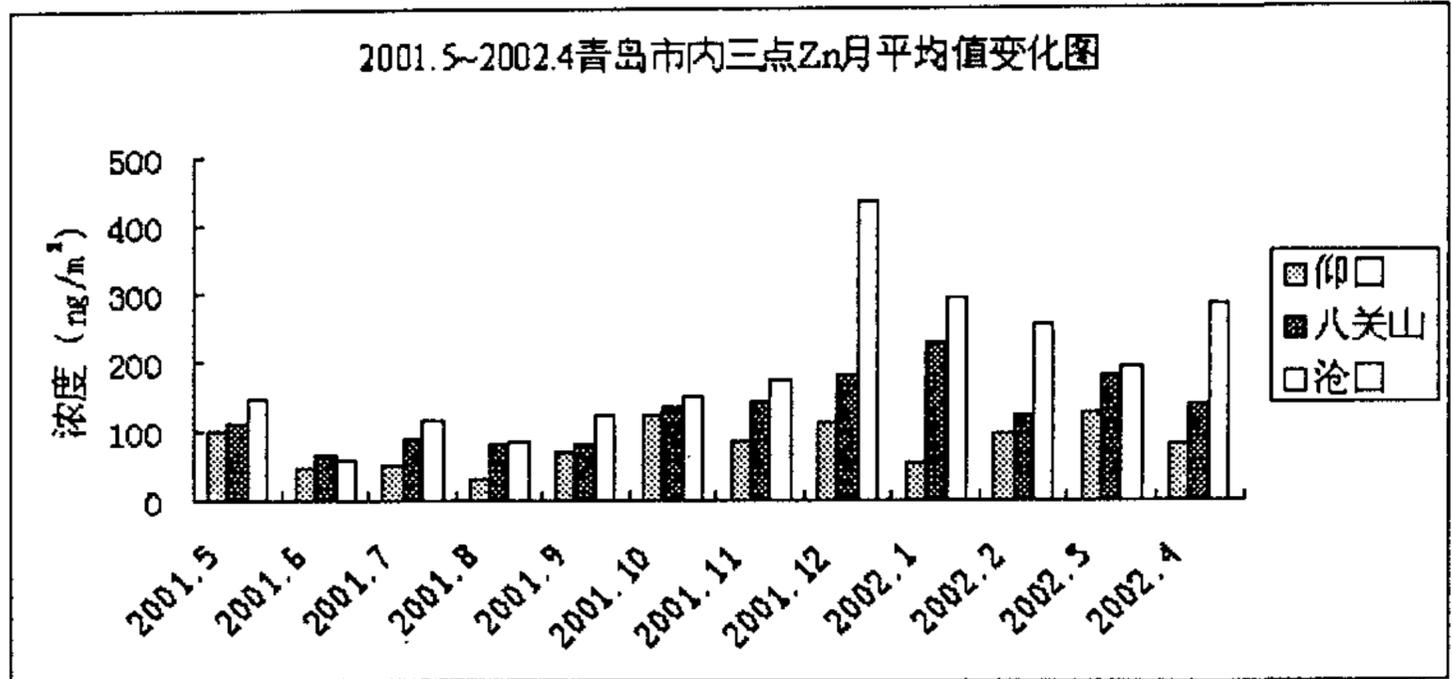


图 3.7 2001.5~2002.4 仰口、八关山、沧口元素 Zn 月平均值变化图

仰口、八关山、沧口 TSP 及元素 Al、Fe、Mn、Cu、Pb、Zn 浓度的变化范围及平均值见表 3.1。

从图 3.1~3.7 及表 3.1 中可以看出：

① 地壳元素 Al、Fe 含量较高，人为元素中 Pb、Zn 的含量也很高，地壳元素的变化范围很大，其中元素 Al、Fe 在八关山和沧口两个采样点的最大值和最小值之间都相差 2 个数量级以上，人为元素中 Pb 的变化范围较大，在八关山采样点元素 Pb 的最大值与最小值之间也相差 200 倍以上。

② 从空间位置而言，可以明显地看出三采样点绝大多数月份总悬浮颗粒物的质量浓度及 TSP 中各元素浓度的平均值大小为：沧口>八关山>仰口，地理位置上仰口与市区相隔崂山山系，受外界影响较小，此外它属于旅游度假区，受人为活动影响较小，因而我们可以假设仰口采样点大气中总悬浮颗粒物及各元素的浓度为青岛市各区大气气溶胶的一个“本底”值；八关山采样点与该“本底”值相比，TSP 质量浓度及元素 Al、Fe、Mn、Cu、Pb、Zn 浓度的年平均较该“本底”值分别高出：35.8%、62.5%、66.9%、43.4%、74.0%、45.4%、60.4%，该采样点属于青岛市市南区，该区的工业污染排放源不多，自然天气条件、交通运输引起的浮尘以及从其它地方传输到此的颗粒物是该采样点大气中 TSP 的

表 3.1 三采样点 TSP 及各元素浓度变化范围及平均值

		仰口	八关山	沧口
TSP ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	最小值	13.60	20.14	30.54
	最大值	428.52	860.04	918.56
	平均值	93.45	126.95	172.97
Al (ng/m^3)	最小值	363.80	273.00	1069.02
	最大值	33874.64	71230.85	68416.59
	平均值	4017.56	6528.18	8258.33
Fe (ng/m^3)	最小值	177.57	337.66	1008.53
	最大值	18912.62	42245.61	38893.92
	平均值	2416.40	4034.03	5062.58
Mn (ng/m^3)	最小值	5.66	5.79	18.59
	最大值	468.33	990.50	930.61
	平均值	71.92	103.16	159.02
Cu (ng/m^3)	最小值	1.92	3.42	4.18
	最大值	28.15	49.62	85.07
	平均值	11.44	19.91	30.01
Pb (ng/m^3)	最小值	17.86	1.23	37.92
	最大值	194.29	236.31	370.02
	平均值	69.20	100.59	158.07
Zn (ng/m^3)	最小值	20.61	24.58	41.36
	最大值	178.01	263.06	624.28
	平均值	82.54	132.42	202.86

主要来源；沧口采样点 TSP 质量浓度及元素 Al、Fe、Mn、Cu、Pb、Zn 浓度的年平均浓度较仰口采样点分别高出：85.1%、105.6%、109.5%、121.1%、162.3%、128.4%、145.8%，该采样点属于青岛市的重工业区，有青岛钢厂、青岛化工厂等重工业污染排放源，而且该区交通繁忙，交通运输等引起的浮尘较多所以该区空气最差。

③ 就季节变化而言，三采样点大气中总悬浮颗粒物的质量浓度和 TSP 中各元素

的含量呈现出一定的季节性。三采样点春、夏、秋、冬四季 TSP 及各元素的平均浓度见表 3.2。

表 3.2 仰口、八关山、沧口四季 TSP 及各元素的平均浓度

	TSP ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Al (ng/m^3)	Fe (ng/m^3)	Mn (ng/m^3)	Cu (ng/m^3)	Pb (ng/m^3)	Zn (ng/m^3)	
仰口	春	144.85	8221.68	4868.86	133.46	9.31	104.70	101.20
	夏	42.14	807.80	354.47	18.58	9.18	31.38	42.71
	秋	57.09	1421.02	890.92	36.23	15.13	61.21	95.95
	冬	127.57	5248.03	3363.13	94.55	12.55	75.90	88.75
	平均	92.91	3924.63	2369.34	70.70	11.54	68.30	82.15
八关山	春	236.53	15263.29	8646.29	216.09	20.80	114.39	153.13
	夏	42.66	810.93	1125.65	21.92	11.32	51.23	82.45
	秋	81.84	3088.99	2232.95	64.96	25.25	109.91	118.80
	冬	111.08	3651.71	2340.49	69.28	24.59	136.83	183.88
	平均	118.03	5703.73	3586.34	93.06	20.49	103.09	134.56
沧口	春	279.31	17437.32	9491.73	278.24	31.31	178.87	206.47
	夏	80.06	3089.39	1875.37	61.93	12.41	65.55	91.03
	秋	119.75	4616.52	3053.46	111.36	34.86	135.32	149.80
	冬	169.98	5147.22	4275.21	138.95	35.46	219.39	326.47
	平均	162.28	7572.61	4673.95	147.62	28.51	149.78	193.44

从表 3.2 可以看出三个采样点全年 TSP 的质量浓度都是春季>冬季>秋季>夏季，三个采样点春季 TSP 的浓度分别是四季平均值的 1.56、2.00、1.72 倍，而夏季仅为全年的 0.45、0.36、0.49 倍。三类地壳元素 Al、Fe、Mn 的浓度也呈现同样的季节变化规律。三个采样点三类人为元素 Cu、Pb、Zn 浓度的季节变化比较复杂。对于元素 Cu 而言：秋季 \approx 冬季>春季>夏季；元素 Pb、Zn 的变化规律则为：在仰口采样点四季中春季略大，而在其它两个采样点：冬季>春季>秋季>夏季。元素 Cu 与元素 Pb、Zn 的季节变化不同步主要是由于在这几个采样点它们受不同的人为排放源控制的影响，例如：元素 Cu 主要来源于焦炭的粉尘、钢铁厂熔炉的废气、自然粉尘等；元素 Pb、Zn 主要来源于汽车尾气排放，煤、植物树叶等燃烧放出的气体。

总而言之，无论是三类地壳元素还是三类人为元素，夏季它们都出现了全年的最小值，这主要是由于夏季青岛地区空气湿润、多雨，湿沉降通过冲刷、雨除等机制使大气颗粒物中各金属元素的浓度大大降低，因而夏季出现了全年的最小值。我们在 2001.7 收集了几次大的降雨过程前后的 TSP 样品，其分析数据见表 3.3，可以看出几次降雨过后大气颗粒物中各元素浓度较降雨前均有不同程度的下降。

表 3.3 两次降雨过程前后 TSP 中六种金属元素浓度变化表

降水日期		Al	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn
2001.7.22	降雨前 (ng/m ³)	314.75	710.84	8.01	8.26	14.37	49.40
	降雨后 (ng/m ³)	273.00	630.50	7.88	6.60	9.35	45.52
2001.7.23	清除率 (%)	13.26	11.30	1.57	20.17	34.95	7.85
2001.7.31	降雨前 (ng/m ³)	392.18	994.22	13.13	18.52	7.62	133.30
	降雨后 (ng/m ³)	260.89	504.99	7.94	6.80	2.57	39.40
2001.8.2	清除率 (%)	33.48	49.21	39.49	63.26	66.31	70.44

冬季，八关山和沧口采样点元素 Pb、Zn 出现了最大值，这主要是冬季青岛市燃煤取暖等人为排放源增多引起的；春季，TSP 及三类地壳元素 Fe、Al、Mn 出现了最大值，这是因为春季青岛多风而且多次受西北沙尘暴的影响，浮尘天气较多，因而大气中总悬浮颗粒物出现了全年的最大值，而三类地壳元素的主要来源是土壤和飘尘，它们也因此出现了全年的最大值；但是 Cu、Pb、Zn 三类元素春季并未出现最大值，这说明春季的多次沙尘暴及浮尘天气对三类人为元素影响并不大（与地壳元素相比），这是因为沙尘暴地壳元素含量高，人为元素在其发源地和从西北地区长途传输过程中富集较小并且浓度较低，为此我们在八关山采样点观测了 2002.3.16 沙尘暴袭击青岛前后 TSP 及各元素的浓度变化，数据见表 3.4。

如果将沙尘暴影响青岛之前大气中 TSP 及其中各元素的浓度作为一个“本底”，那么我们可以将受沙尘暴影响的 TSP 样品中各元素浓度扣除该“本底”，从而得到从西北部传输到青岛的这股沙尘暴中 TSP 及其中各元素的真实浓度，其真实浓度（表 3.4 中的净变化）已列在了表 3.4 中，

表 3.4 “3.16” 沙尘暴前、后 TSP 及各元素的浓度对比

	TSP ug/m ³	Al ng/m ³	Fe ng/m ³	Mn ng/m ³	Cu ng/m ³	Pb ng/m ³	Zn ng/m ³
沙尘暴前	84.44	2010.89	1844.35	45.94	12.49	132.35	145.12
沙尘暴后	568.82	37174.12	18751.64	465.15	33.34	163.18	258.48
净变化	484.38	35163.22	16907.29	419.21	20.85	30.83	113.36

可以看出这股沙尘暴中 TSP 的浓度是沙尘暴前青岛大气中 TSP 浓度的 5.7 倍左右, Al、Fe、Mn 分别是原来的 17.5、9.2、9.1 倍, 而 Cu、Pb、Zn 则仅为原来的 1.7、0.23、0.78 倍。我们利用以上求得的各元素的真实浓度, 计算出“3.16”沙尘气溶胶 TSP 中各元素对 Al 的富集因子以及“3.16”沙尘暴前青岛大气“本底”TSP 中各元素对 Al 的富集因子, 结果见表 3.5。

表 3.5 青岛“本底”和“3.16”沙尘气溶胶 TSP 中各金属元素对 Al 的富集因子

	Al	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn
“3.16”沙尘气溶胶	1.00	0.70	1.03	0.89	5.77	3.79
青岛“本底”气溶胶	1.00	1.34	1.98	9.29	433.34	84.85

从上表中的数据可以看出“3.16”沙尘气溶胶中 Pb、Zn 的富集因子都较小, 元素 Cu 的富集因子接近 1, 基本上没有富集, 从而进一步说明了沙尘气溶胶中各元素基本不富集或富集程度很小, 这也表明人为污染元素主要还是来源于本地污染。

3.2 TSP 中元素 Al、Fe、Mn、Cu、Pb、Zn 富集因子的讨论

元素的富集因子 (Enrichment Factor, EF) 是双重归一化数据处理的结果, 常用来进行大气中痕量金属来源的判定。其计算公式如下:

$$EF_i = \frac{(X_i/X_R)_{air}}{(X_i/X_R)_{sou}} \quad (3-1)$$

其中 EF_i 为所研究金属 I 的富集因子, R 为来源参比金属, $(X_i/X_R)_{air}$ 为气溶胶中金属 I 和金属 R 的浓度比, $(X_i/X_R)_{sou}$ 为来源物质中金属 I 和 R 的丰度比。

参比元素选择的要求, 一般是各种颗粒物样品中均含有此种元素, 其含量要在所用分析方法的检测限以上, 并且分析的精确度要高, 同时该元素要为较稳定的非挥发性元素, 且受人为活动影响小。

根据 EF 只可以推断元素的主要来源（天然的，还是人为的）。若 EF 值接近 1，则认为参比金属 R 的来源可能是金属 I 的主要来源；若 EF 比 1 大得多，则由于金属 I 相对于其在金属 R 来源中有较大的富集，认为可能为别的来源。根据参比元素的选择要求，在气溶胶的研究中，Na 常被用来作为海洋源的指示元素，Al 常被作为地壳源的指示元素。因本工作所研究的气溶胶中的几种金属元素，海洋源并非其主要来源，故只考虑对 Al 的富集因子。表 3.6、3.7、3.8 分别为仰口、八关山、沧口三个采样点春、夏、秋、冬四季及全年各金属元素对 Al 的富集因子，其中地壳中各元素的丰度采用 Taylor (Taylor S R, 1964) 值。

表 3.6 四季气溶胶中重金属元素对 Al 元素的富集因子（仰口）

金属元素	春季	夏季	秋季	冬季	平均
Fe	0.95	0.63	0.91	0.92	0.85
Mn	1.62	1.92	2.25	1.71	1.87
Cu	2.58	16.81	18.15	5.55	10.77
Pb	153.55	283.92	298.87	127.18	215.88
Zn	25.90	71.55	88.82	28.97	53.81

表 3.7 四季气溶胶中重金属元素对 Al 元素的富集因子（八关山）

金属元素	春季	夏季	秋季	冬季	平均
Fe	0.95	2.43	1.08	0.97	1.36
Mn	1.62	2.47	1.92	1.75	1.94
Cu	5.10	31.50	13.79	11.74	15.53
Pb	252.44	352.41	280.31	274.52	289.92
Zn	36.02	158.21	54.69	66.27	78.80

表 3.8 四季气溶胶中重金属元素对 Al 元素的富集因子 (沧口)

金属元素	春季	夏季	秋季	冬季	平均
Fe	0.89	0.94	0.99	1.26	1.02
Mn	1.92	1.81	2.17	2.53	2.11
Cu	4.46	8.65	13.18	10.19	9.12
Pb	175.51	165.75	204.35	293.84	209.87
Zn	28.82	50.40	41.21	76.81	49.31

从表 3.6~3.8 可以看出:

① 总体而言,三个采样点三类地壳元素富集因子基本处于同一水平,代表了相似的元素来源,Fe 对 Al 元素的富集因子接近 1, Mn 对 Al 元素的富集因子约为 2, 可以认为 Fe、Mn 基本不富集,而是由自然过程输入。其它三种人为元素在三个采样点均有不同程度的富集,其中 Pb 的富集因子最高,全年平均可达 200 以上; Cu 的富集程度远不如元素 Pb、Zn 高,富集因子仅为 10 左右,表明这三种元素或多或少都与人为排放源有密切的联系。

② 从空间变化来看,八关山采样点 Cu、Pb、Zn 这三种人为元素四季平均富集因子要大于仰口,这一点原因比较明显,八关山附近的人为污染源较仰口地区要多,但出乎我们意料的是沧口采样点这三种元素的富集因子要比这两个采样点都小。无独有偶,刘昌龄(刘昌龄,1997b)在对民勤(甘肃)、青岛、千里岩(黄海上一小岛)三天气溶胶观测后,计算出 Cu、Pb、Zn 等人为元素青岛的富集因子要小于千里岩,张国栋(张国栋,2001)在对青岛市沧口、轮渡、大麦岛、仰口四点气溶胶中重金属元素对 Al 元素的富集因子的讨论中,也得出 Pb、Cd 等人为元素在沧口的富集因子要小于其它三个采样点。据推测,可能与沧口和仰口有较大的 TSP 浓度差别有关,仰口 TSP 浓度较低(相应 Al 元素的平均浓度比较低)。本文认为此处还有一个可能的解释:沧口存在青岛钢厂、碱厂等重工业排放源,Fe、Al、Mn 几种地壳元素有可能同时也受到了人为源的污染,这样在富集因子的分子项 $(X_I/X_R)_{air}$ 中,对于地壳元素来说,受到的污染程度相似, $(X_I/X_R)_{air}$ 项并没有太大的变化,因此在沧口采样点地壳元素的富集因子接近 1,但对于污染元素而言,由于空气中参比元素受到了污染使得 X_R 偏大, $(X_I/X_R)_{air}$ 偏小,相应的 EF 值就较小。

③ 就季节变化而言, 三采样点元素 Fe、Mn 春、夏、秋、冬四季富集因子的变化不是太大; 而 Cu、Pb、Zn 三种元素富集因子的季节变化比较复杂, 且这三个采样点的季节变化不同步, 可能是因为这三种元素在三采样点受不同污染排放源的控制引起的。有一点比较有疑问的是, 从表 3.7 可以看出八关山采样点夏季 Fe、Mn、Cu、Pb、Zn 几种元素对 Al 的富集因子都大于春、秋、冬三季, 我们单独对八关山采样点夏季采样数据作了分析, 表 3.9 列出了 2001 年 7、8 月八关山采样点几次的采样数据。

表 3.9 2001 年 7、8 月八关山采样点几次采样数据

采样日期	Al (ng/m ³)	Fe (ng/m ³)	Mn (ng/m ³)	Cu (ng/m ³)	Pb (ng/m ³)	Zn (ng/m ³)
2001/7/05	2046.16	2076.04	44.01	21.30	140.79	133.42
2001/7/16	1989.26	1417.41	36.28	8.83	103.75	97.83
2001/7/19	314.75	710.84	8.01	8.26	14.37	49.40
2001/7/24	273.00	630.50	7.88	6.60	9.35	45.52
2001/7/25	392.18	994.22	13.13	18.52	7.62	133.30
2001/8/3	260.89	504.99	7.94	6.80	2.57	39.40
2001/8/7	1457.12	1754.59	41.19	16.33	30.60	92.02
2001/8/15	281.30	650.80	10.84	12.89	1.23	39.92

注 地壳中 A、Fe、Mn、Cu、Pb、Zn 丰度分别为 823%、5.63%、950ppm、55ppm、12.5ppm、70ppm (Taylor S R, 1964)。

从上表中可以看出 2001 年 7、8 月的几个气溶胶样品中, 元素 Al 的含量与其它地壳元素 (Fe、Mn) 的比值相对于地壳中元素 Al 与元素 Fe、Mn 的比值要小, 几个样品 Fe/Al 比的平均值 (1.79) 是地壳中 Fe/Al 比值 (0.68) 的 2 倍多, 而且该比值也大于同一采样点其它所有月份的 Fe/Al 比值, 我们推测这种现象和 2001 年 7、8 月空气湿润及多次降雨过程 (2001/7/9 晚, 2001/7/15 上午, 2001/7/22 凌晨, 2001/7/23 晚, 2001/8/2 均有较大程度的降雨过程) 密切相关, 夏季八关山采样点大气气溶胶中元素 Al 可能以一种易溶于水的形态存在, 在空气湿度较大及多次降雨过程过后气溶胶中元素 Al 通过湿沉降除去程度较大, 大气气溶胶中 Fe、Mn、Cu、Pb、Zn 等元素 $(X_i/X_P)_{air}$ 较大, 因此夏季八关山采样点的几种金属元素对 Al

它季节高。当然这只是从元素 Al、Fe 浓度表观上的变化作出的一种猜测，要证明该猜测还需要对夏季八关山采样点的样品作进一步的形态分析。

3.3 TSP 中各金属元素的统计学分析

3.3.1 相关分析

相关分析通过相关系数来衡量变量之间的紧密程度，在大气颗粒物中同一来源的物质在大气传输过程中保持着较好的定量关系。因此，我们对大气颗粒物中的金属元素之间的相关系数进行分析，有助于了解其来源和它们在气溶胶中的分布特点。我们采用常用的 Pearson 相关系数，它可以度量两个变量之间的线性相关程度，相关系数的符号表示相关关系的方向，绝对值大小表示相关程度。表 3.10~表 3.12 是用 SPSS 统计软件计算出来的仰口、八关山、沧口 TSP 及各元素的相关矩阵。

从表3.10~3.12我们可以看出，在三个采样点气溶胶中各重金属元素中，TSP 与三类地壳元素之间的相关性均较大，这表明三个采样点元素 Al、Fe、Mn 主要来源于土壤和飘尘；三类地壳元素之间相关性也很高，表明三个采样点 TSP 中元素 Al、Fe、Mn 之间保持着较好的定量关系；TSP 与三类人为元素之间，除了仰口采样点 TSP 与 Pb 存在一定的相关性外，其它两个采样点相关性均较差，三个采样点三类人为元素之间相关性只有 Zn 和 Pb 较高，这说明三个采样点的元素 Zn、Pb 有部分相同的人为污染来源，而元素 Cu 与 Zn、Pb 的相关性均较差，说明元素 Cu 的人为污染来源明显与 Zn、Pb 不同。

表3.10 TSP及TSP中各元素间的相关性(仰口)

	TSP	Al	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn
TSP Pearson Correlation	1.000	.925	.938	.924	.413	.673	.579
Al Pearson Correlation	.925	1.000	.994	.988	.367	.541	.492
Fe Pearson Correlation	.938	.994	1.000	.982	.361	.587	.496
Mn Pearson Correlation	.924	.988	.982	1.000	.375	.563	.557
Cu Pearson Correlation	.413	.367	.361	.375	1.000	.223	.491
Pb Pearson Correlation	.673	.541	.587	.563	.223	1.000	.722
Zn Pearson Correlation	.579	.492	.496	.557	.491	.722	1.000

表3.11 TSP及TSP中各元素间的相关性(八关山)

	TSP	Al	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn
TSP Pearson Correlation	1.000	.984	.976	.978	.496	.096	.442
Al Pearson Correlation	.984	1.000	.993	.995	.415	.020	.357
Fe Pearson Correlation	.976	.993	1.000	.994	.424	-.002	.330
Mn Pearson Correlation	.978	.995	.994	1.000	.449	.033	.370
Cu Pearson Correlation	.496	.415	.424	.449	1.000	.395	.576
Pb Pearson Correlation	.096	.020	-.002	.033	.395	1.000	.700
Zn Pearson Correlation	.442	.357	.330	.370	.576	.700	1.000

表3.12 TSP及TSP中各元素间的相关性(沧口)

	TSP	Al	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn
TSP Pearson Correlation	1.000	.943	.945	.915	.320	.307	.281
Al Pearson Correlation	.943	1.000	.984	.958	.322	.271	.229
Fe Pearson Correlation	.945	.984	1.000	.960	.386	.329	.307
Mn Pearson Correlation	.915	.958	.960	1.000	.363	.411	.385
Cu Pearson Correlation	.320	.322	.386	.363	1.000	.546	.538
Pb Pearson Correlation	.307	.271	.329	.411	.546	1.000	.893
Zn Pearson Correlation	.281	.229	.307	.385	.538	.893	1.000

3.3.2 因子分析

因子分析是一种多元统计方法，它是根据多个变量之间的相互关系，运用数学变换，用较少量有代表性的因子来说明多个变量提供的复杂信息。

我们以三个采样点全年的数据为样本进行因子分析，表 3.13 中列出了因子分析的特征值和方差贡献率以及方差累计贡献率，表 3.14 为因子载荷矩阵。

表3.13: 因子分析总方差解释表

Component	Total	% of Variance	Cumulative %
1	4.593	65.620	65.620
2	1.714	24.482	90.101
3	.464	6.628	96.729
4	.142	2.023	98.753
5	5.824E-02	.832	99.585
6	2.017E-02	.288	99.873
7	8.913E-03	.127	100.000

表3.14: 因子载荷矩阵

	1	2	3	4	5	6	7
TSP	.938	-.275	-3.687×10 ⁻²	3.459×10 ⁻²	-.205	-2.433×10 ⁻²	-5.804×10 ⁻³
Al	.920	-.378	-1.989×10 ⁻²	1.451×10 ⁻²	4.497×10 ⁻²	3.927×10 ⁻²	7.425×10 ⁻²
Fe	.933	-.340	-2.559×10 ⁻³	-3.198×10 ⁻³	5.116×10 ⁻²	8.383×10 ⁻²	-5.579×10 ⁻²
Mn	.952	-.261	-5.130×10 ⁻²	-3.161×10 ⁻²	.105	-.104	-1.506×10 ⁻²
Cu	.625	.507	.592	3.194×10 ⁻²	2.806×10 ⁻³	-3.489×10 ⁻³	1.625×10 ⁻³
Pb	.558	.742	-.276	.249	2.105×10 ⁻²	3.291×10 ⁻³	-9.599×10 ⁻⁴
Zn	.623	.709	-.180	-.276	-1.655×10 ⁻²	1.255×10 ⁻²	4.875×10 ⁻³

从表3.14可以看出前三个因子的方差贡献率为96.729%，因子1在TSP和各类元素上均有负载，其中TSP和Al、Fe、Mn三类地壳元素负载最高，均达到0.9以上，这说明因子1代表本地及周边地区或经沙尘暴输送的土壤飘尘；因子2在Cu、Pb、Zn上有负载，其中Pb、Zn负载较高，该因子可能代表着不同的燃料燃烧排放过程，包括煤、石油、化工燃料、生活垃圾、生物体等；因子3在Cu上有较高的负载，这与青岛市某些特定的工业污染排放有关，而在Pb、Zn上没有负载，这说明因子3是元素Cu的一个独有的人为输入源。

3.3.3 聚类分析

聚类分析是统计学中常用的一种分析方法，其基本原理是：首先将一定数量的样品或指标各自看成一类，然后根据样品的亲疏程度，将亲疏程度最高的两类进行合并，然后考虑合并后的类与其他类之间的亲疏程度，再进行合并，重复这一过程，直至将所有样品合并为一类。我们以三个采样点全年的数据为样本进行聚类分析，结果如图 3.8 所示。

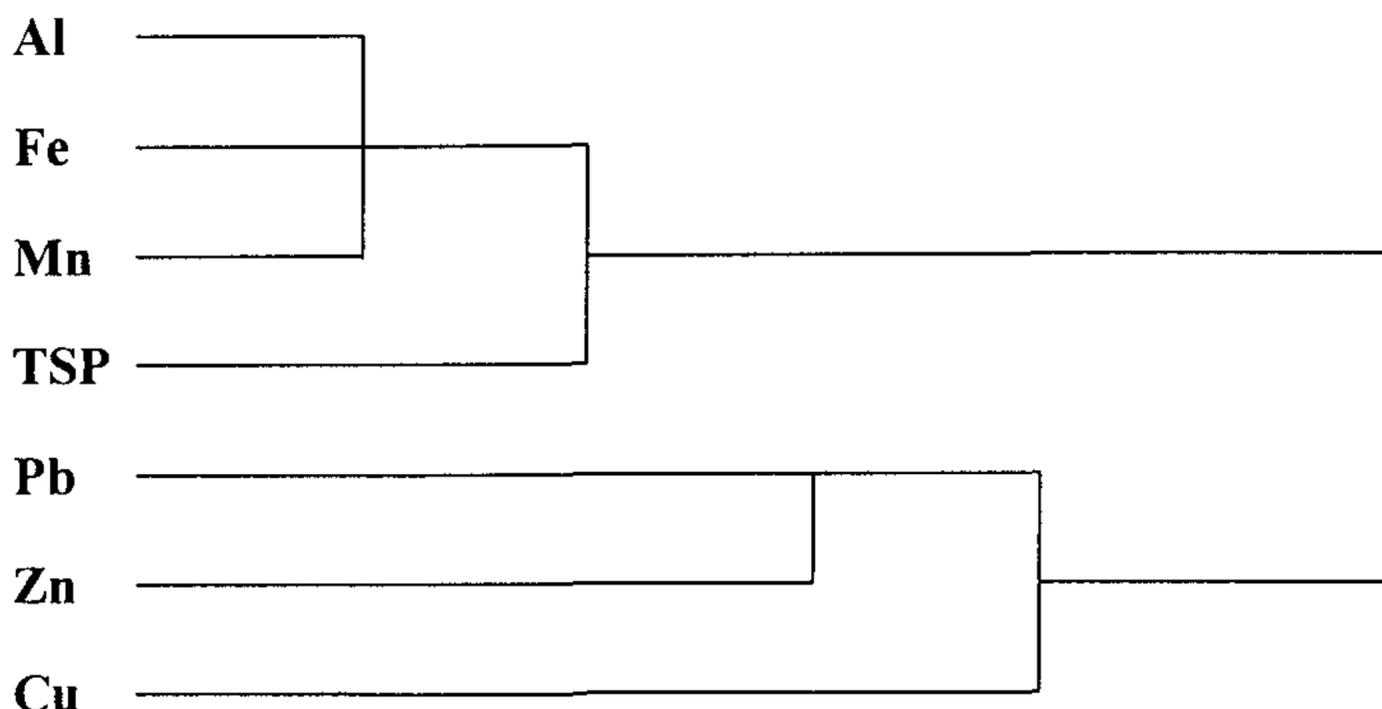


图 3.8 大气气溶胶中重金属聚类分析图

从图中，我们可以看出，TSP和几种金属元素分为两大类，即TSP、Al、Fe、Mn为一类，Zn、Cu、Pb 为一类，在第二类中，Pb、Zn分在了同一组，这表明元素Pb、Zn关系较近，有相同的污染源，而Cu与Pb、Zn存在不同的人为输入源。

3.4 小结

通过为期一年对青岛地区三个观测点大气中 TSP 的观测，结果表明 TSP 颗粒物质量浓度以及 TSP 中各元素浓度空间分布特征为：沧口>八关山>仰口，TSP 与地壳元素浓度呈明显的季节变化：春季>冬季>秋季>夏季，TSP 中三类人为元素季节变化比较复杂；富集因子及相关分析均表明元素 Al 、 Fe、 Mn 主要由自然过程输入，而元素 Cu、 Pb、 Zn 主要是人为来源，相关分析、因子分析和聚类分析均显示元素 Cu 的人为来源与元素 Pb、 Zn 不同，而元素 Pb、 Zn 有部分相同的人为来源。

4. 青岛地区大气气溶胶中 PM10 的研究

4.1 PM10 中元素 Al、Fe、Mn、Cu、Pb、Zn 的浓度分布特征

世界上很多国家把大气中 PM10(空气动力学直径小于 10 μm 的气溶胶粒子)含量的多少作为大气质量的重要指标之一, 这些可吸入颗粒对人体健康造成广泛的危害, 对这些小粒子中痕量金属的监测, 有着重要意义。2001.5-2002.4 每月使用 TSP 和 PM10 采样头在青岛八关山山顶同步采集大气气溶胶样品, 消化处理后分别分析其中六元素的浓度, TSP 和 PM10 的质量浓度以及各元素在 TSP 及 PM10 中的浓度对比如图 4.1~4.7 所示。

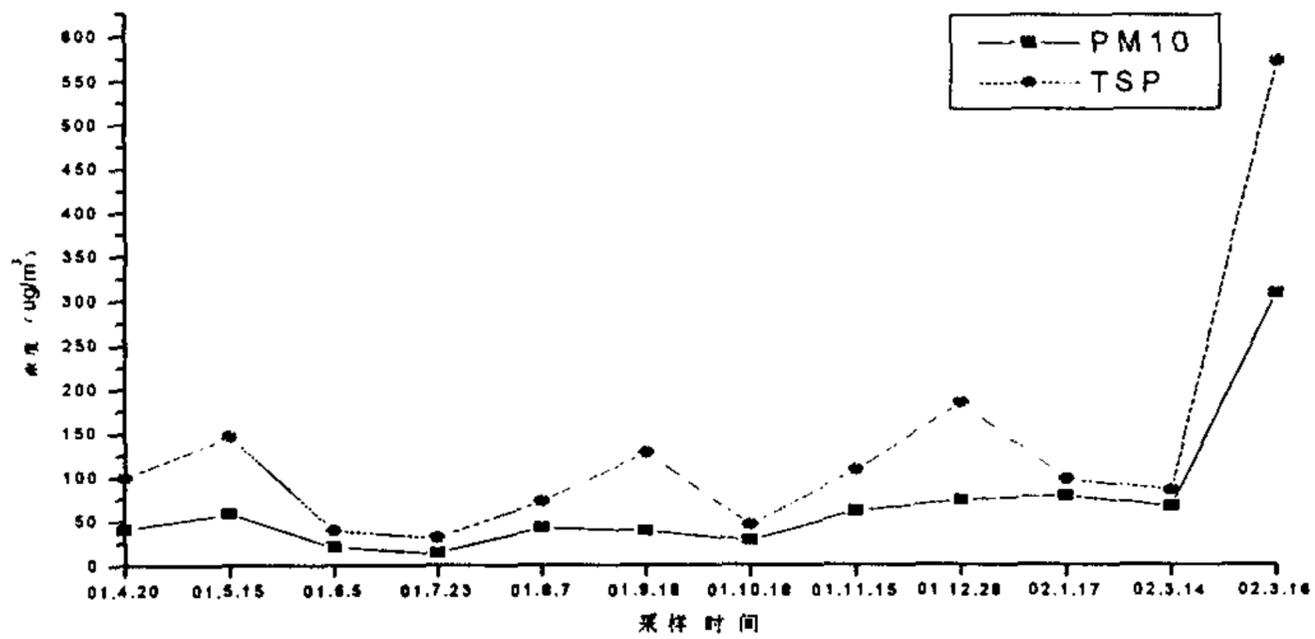


图 4.1 TSP 和 PM10 质量浓度对比图

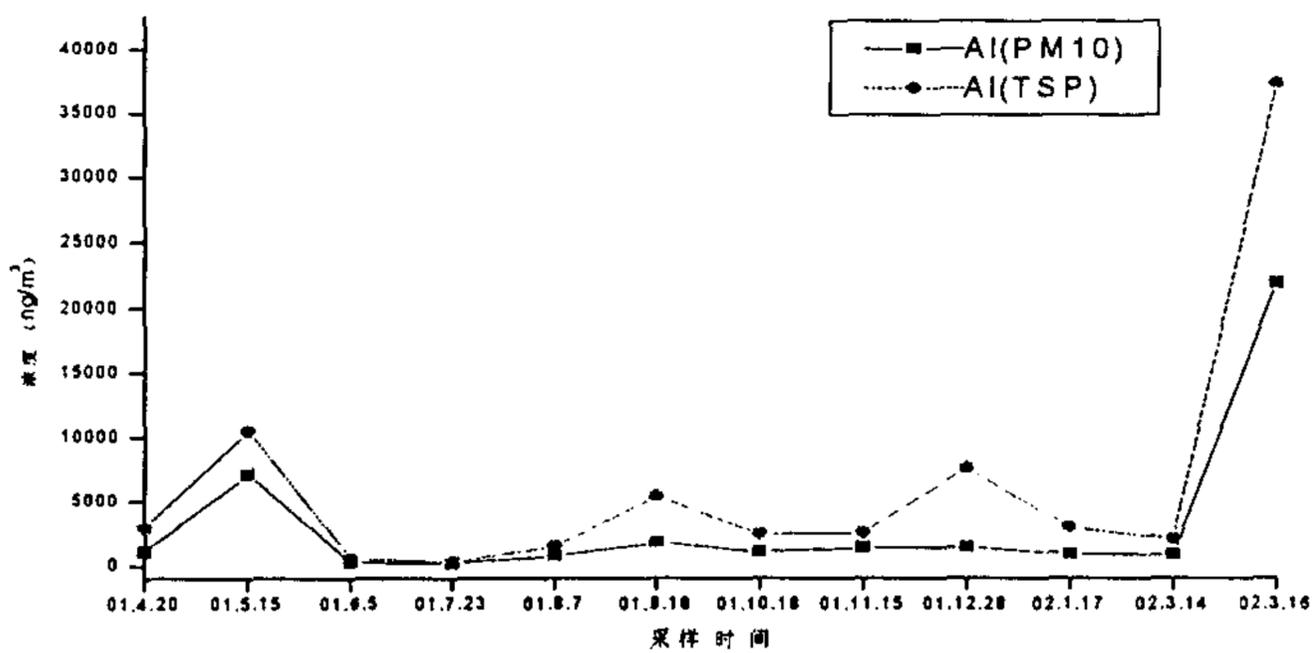


图 4.2 TSP 和 PM10 中元素 Al 的浓度对比图

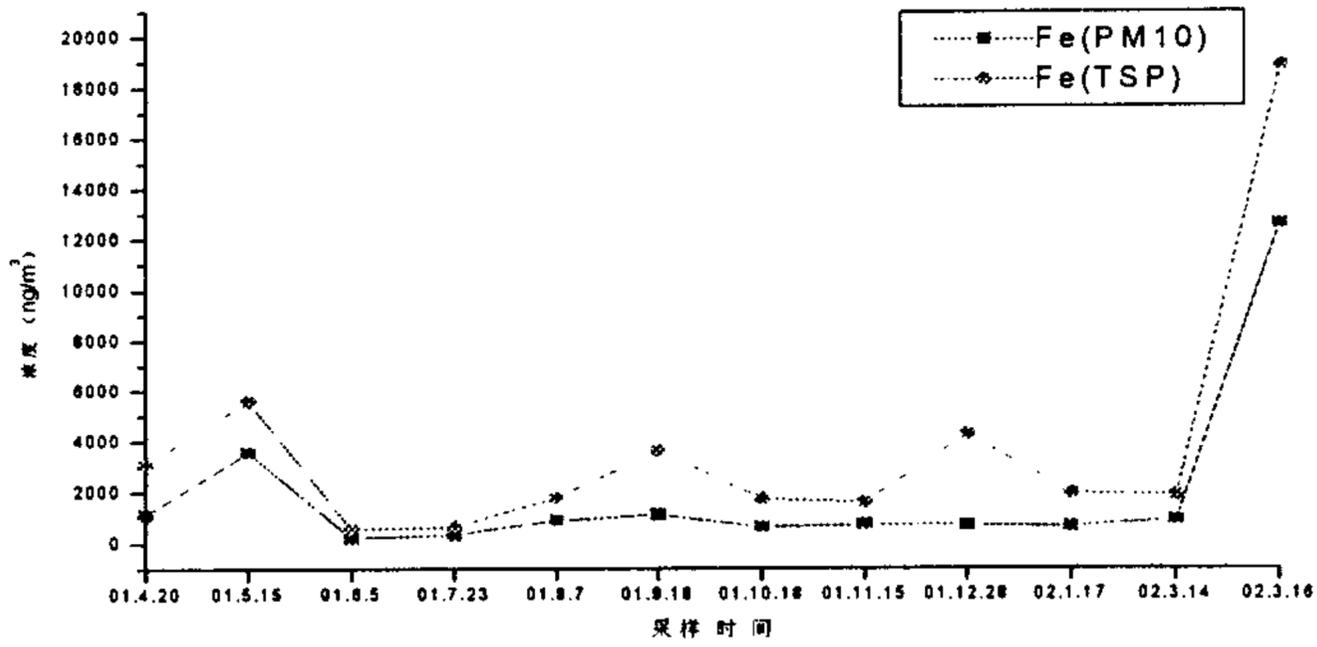


图 4.3 TSP 和 PM10 中元素 Fe 的浓度对比图

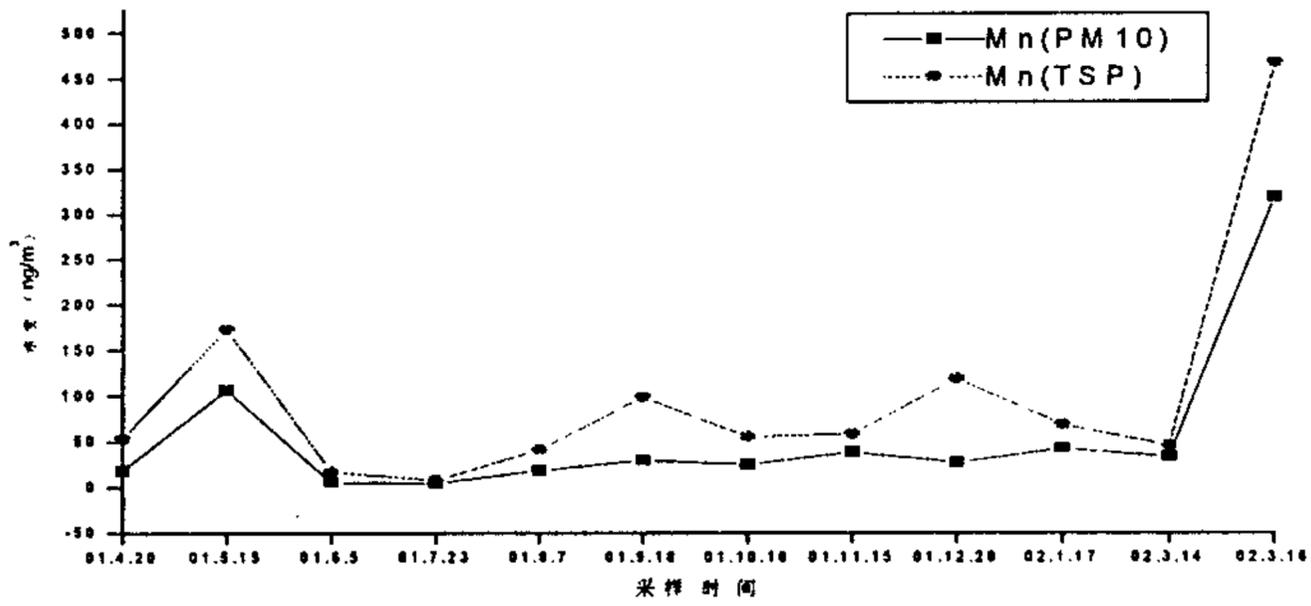


图 4.4 TSP 和 PM10 中元素 Mn 的浓度对比图

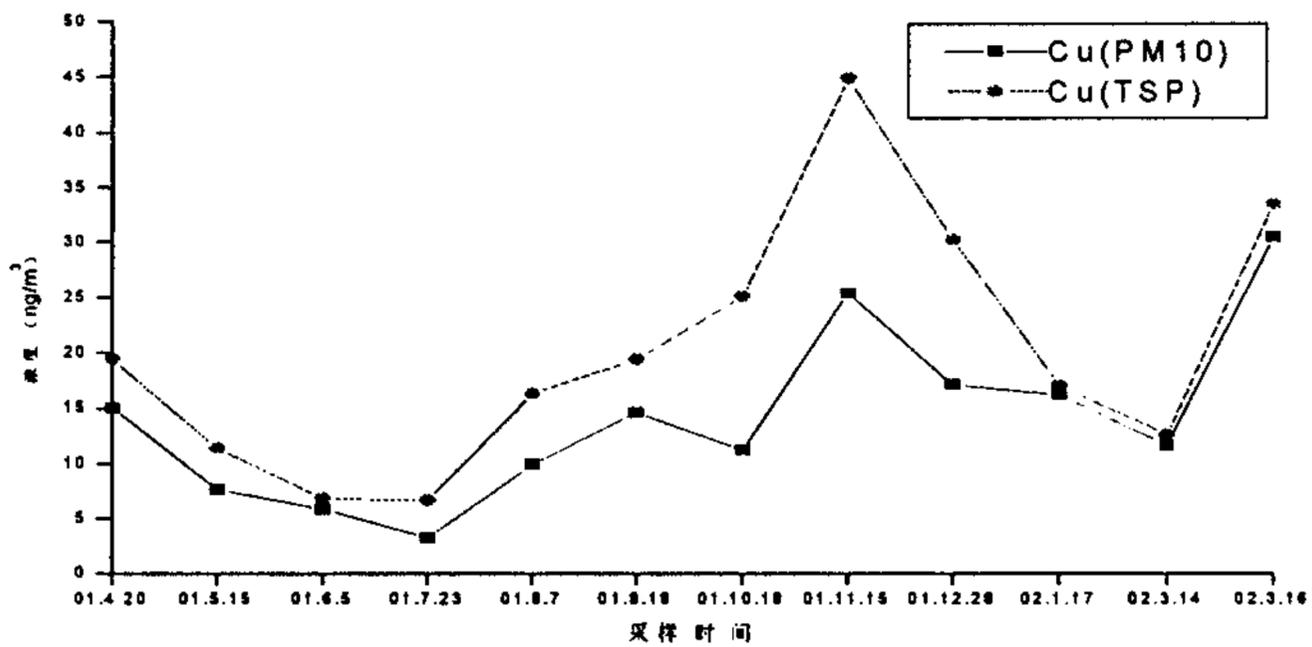


图 4.5 TSP 和 PM10 中元素 Cu 的浓度对比图

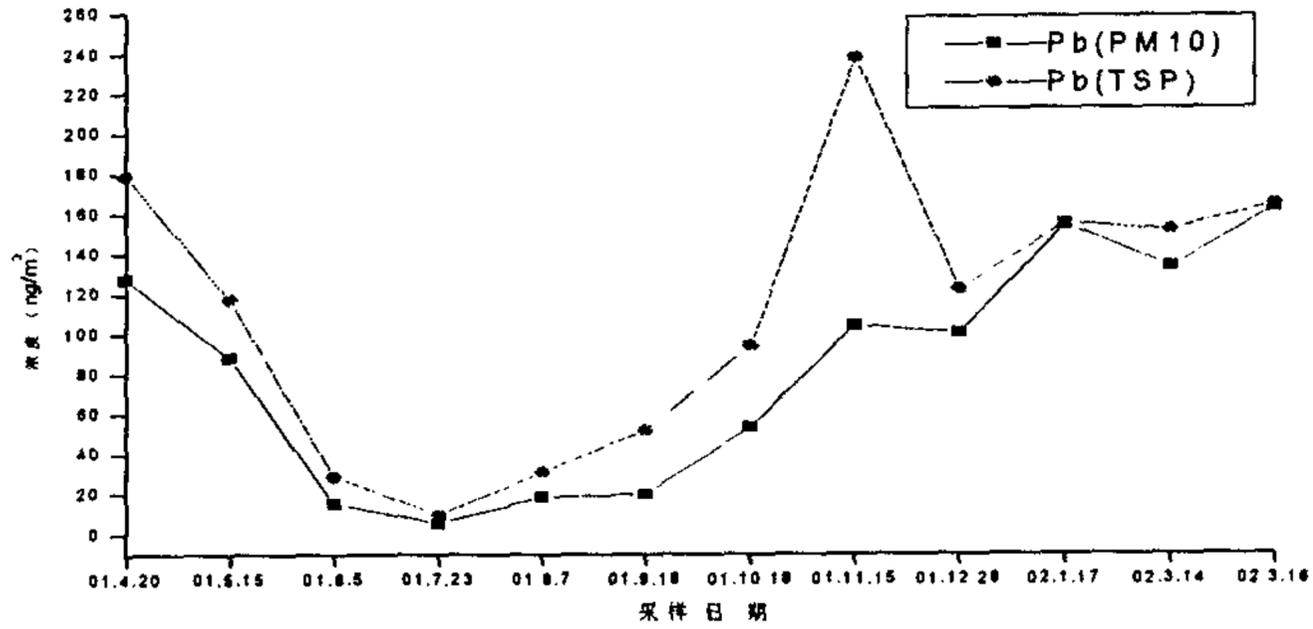


图 4.6 TSP 和 PM10 中元素 Pb 的浓度对比图

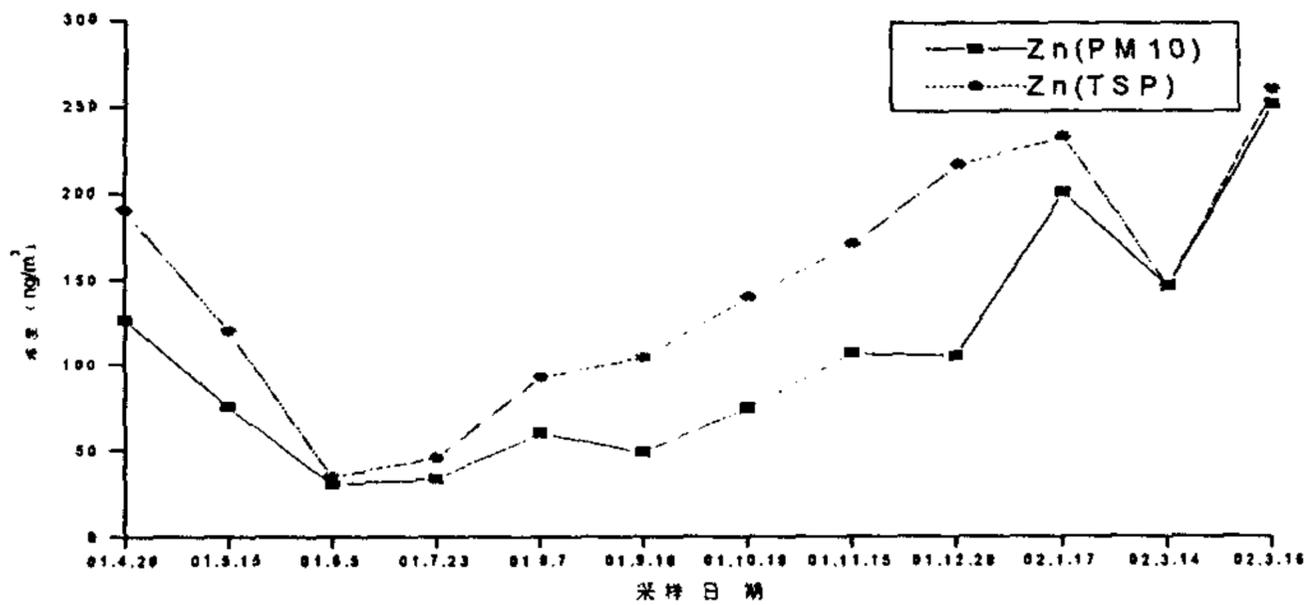


图 4.7 TSP 和 PM10 中元素 Zn 的浓度对比图

从图 4.1~4.7 可以得出:

① 12 组样品中, PM10 颗粒物的质量浓度及 PM10 中各元素的变化范围及平均值见表 4.1:

表 4.1 PM10 中各元素浓度的变化范围及平均值

	PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Al (ng/m^3)	Fe (ng/m^3)	Mn (ng/m^3)	Cu (ng/m^3)	Pb (ng/m^3)	Zn (ng/m^3)
最小值	13.80	157.53	204.19	4.71	3.26	5.29	30.52
最大值	306.42	21792.33	12525.40	317.68	30.36	161.29	250.02
平均值	68.75	3177.68	1941.54	55.69	13.98	81.27	104.25

② 12 组样品中采样日期为 2001.7.23 的样品对 TSP 和 PM10 质量浓度出现了最小值, 而且采样日期为 2001.6.5 的样品对 TSP 和 PM10 质量浓度相对而言也较小, 相应的这两个样品对 TSP 和 PM10 中 Al、Fe、Mn、Cu、Pb、Zn 六种元素的浓度也出现了较小或最小值。本论文在前面的部分已经提到夏季 (6 月、7 月、8 月) 空气湿润、多雨, 所以大气中总悬浮颗粒物 (TSP) 以及 TSP 中各金属元素浓度很低。同样我们也认为这两个样品是由于这种天气条件的影响, 大气中 PM10 粒子和 PM10 中各金属元素受到湿沉降雨除和冲刷等机制的影响, 使它们的浓度大大降低, 从而出现了较小值或最小值。我们在 2001 年 7 月中旬和 8 月初 (这之间有多次降雨过程) 收集了 PM10 样品, 颗粒物质量浓度和各金属元素的浓度见表 4.2, 从表中可以看出受 7 月下旬多次降雨过程的影响, PM10 中各金属元素浓度均有不同幅度的降低, 其中元素 Pb 的清除率达到了 97.1%, 相比而言 Cu 的清除率较小, 仅有 18.9%。

表 4.2 几次降雨过程前后 PM10 及其中六种金属元素浓度变化

	PM10 ug/m ³	Al ng/m ³	Fe ng/m ³	Mn ng/m ³	Cu ng/m ³	Pb ng/m ³	Zn ng/m ³
降雨前	52.76	833.29	719.20	20.37	8.27	87.03	79.34
降雨后	10.92	196.56	393.92	3.98	6.71	2.53	22.31
清除率 (%)	79.3	76.4	45.2	80.5	18.9	97.1	71.9

③ 12 组样品中采样日期为 2002 年 3 月 16 日的样品对 TSP 和 PM10 浓度出现了最大值, 其间恰逢强沙尘暴天气袭击青岛, 从西北沙漠地带传输过来大量的沙尘气溶胶, 这些沙尘气溶胶中有较大一部分是 PM10 粒子, 因此该样品对中 PM10 的质量浓度也出现了最大值, 而且含量也远远大于其它样品对中 PM10 的质量浓度。从图 4.2~4.7 中可以看出 PM10 中六种金属元素大体出现了两种情况: (1) Al_{PM10}、Fe_{PM10}、Mn_{PM10} 三类元素的浓度也出现了最大值, 而且远远大于其它样品对中 Al、Fe、Mn 的含量。(2) Cu_{PM10}、Pb_{PM10}、Zn_{PM10} 三类元素的浓度虽然也出现了最大值, 但与其它样品相比其差值远不如三种地壳元素的差值大, 我们可以推断“3.16”沙尘暴所携带的 PM10 粒子中元素 Al、Fe、Mn 浓度极高, 而它在发源地和从西北地区长途传输到青岛的过程中并未受到明显的人为因素影响, 所以元素 Cu_{PM10}、Pb_{PM10}、Zn_{PM10} 的浓度“相对而言”不高。为

了证明这一点，我们采集了“3.16”沙尘暴袭击青岛之前的PM10样品（采集日期：3.14~3.15），并和受“3.16”沙尘暴影响的PM10样品（采样日期：3.16~3.17）作对比，其分析数据见表4.3。

表 4.3 “3.16”沙尘暴前、后PM10及各元素的浓度对比

	PM10 ug/m ³	Al ng/m ³	Fe ng/m ³	Mn ng/m ³	Cu ng/m ³	Pb ng/m ³	Zn ng/m ³
沙尘暴前	65.59	769.32	898.94	33.69	11.51	150.40	144.93
沙尘暴后	306.42	21792.33	12525.40	317.68	30.36	161.29	250.02
净变化	240.83	21023.01	11626.46	283.99	18.85	10.89	105.09

如果将沙尘暴影响青岛之前大气中PM10及其中各元素的浓度作为一个“本底”，那么我们可以将受沙尘暴影响的PM10样品中各元素浓度扣除该“本底”，从而得到从西北地区传输到青岛的这股沙尘暴中PM10及其中各元素的真实浓度，其真实浓度（表4.3中的净变化）已列在了表4.3中。可以看出净变化中元素Al、Fe、Mn分别要比沙尘暴前高出27.3、12.9、8.4倍，但元素Cu仅为沙尘暴前的1.6倍，而元素Zn、Pb仅为沙尘暴前的72.5%、6.6%。我们利用以上求得的各元素的真实浓度，计算出“3.16”沙尘气溶胶PM10中各元素对Al的富集因子以及“3.16”沙尘暴前青岛大气“本底”PM10中各元素对Al的富集因子，结果见表4.4。

表 4.4: 青岛“本底”和“3.16”沙尘气溶胶PM10中各金属元素对Al的富集因子

	Al	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn
“3.16”沙尘气溶胶	1.00	0.81	1.17	1.34	3.41	5.88
青岛“本底”气溶胶	1.00	1.71	3.79	22.39	1287.12	221.49

从上表中的数据可以看出，“3.16”沙尘气溶胶PM10中Cu、Pb、Zn的富集因子都较小，元素Cu的富集因子接近1，基本上没有富集，从而进一步说明了“3.16”沙尘气溶胶PM10中元素Al、Fe、Mn含量极高，Cu、Pb、Zn含量较低，而且这六种元素在其发源地以及长途传输过程中并没有明显的富集现象。

④ 从这7幅散点图来看，图4.2、4.3、4.4无论TSP还是PM10的散点分布形状基本上与图4.1相似，而图4.5、4.6、4.7的形状与4.1的形状相差较大，从而

可以定性的说明大气气溶胶 PM10 的质量浓度与元素 Al_{PM10} 、 Fe_{PM10} 、 Mn_{PM10} 的浓度相关性较好，而与元素 Cu_{PM10} 、 Pb_{PM10} 、 Zn_{PM10} 的相关性较差，稍后的相关分析中这一点就更加清楚。

4.2 有关 TSP 与 PM10 中各元素分布的对比讨论

Al、Fe、Mn、Zn、Cu、Pb 这几种元素和空气动力学直径大于 $10\mu m$ 还是和小于 $10\mu m$ 的粒子较易结合呢？研究这个问题有很重要的意义，因为空气动力学直径小于 $10\mu m$ 的是人类可以直接吸入的粒子，对人体有更大的危害。

我们采用 PM10/TSP 来表示 PM10 与 TSP 质量浓度之比，相应的用 $Al_{PM10/TSP}$ 、 $Fe_{PM10/TSP}$ 、 $Mn_{PM10/TSP}$ 、 $Cu_{PM10/TSP}$ 、 $Pb_{PM10/TSP}$ 、 $Zn_{PM10/TSP}$ 来表示这几种元素在 PM10 中和 TSP 中浓度的比值，相应的数值如表 4.5 所示，可以看出：

表 4.5 PM10 与 TSP 颗粒物浓度及颗粒物中各金属浓度比

采样日期	PM10/TSP	$Al_{PM10/TSP}$	$Fe_{PM10/TSP}$	$Mn_{PM10/TSP}$	$Cu_{PM10/TSP}$	$Pb_{PM10/TSP}$	$Zn_{PM10/TSP}$
2001.4.20	0.411	0.369	0.363	0.350	0.774	0.712	0.663
2001.5.15	0.403	0.674	0.639	0.615	0.674	0.749	0.626
2001.6.5	0.515	0.412	0.377	0.321	0.858	0.523	0.879
2001.7.23	0.445	0.577	0.526	0.598	0.494	0.566	0.729
2001.8.7	0.583	0.480	0.504	0.453	0.603	0.602	0.650
2001.9.18	0.302	0.333	0.308	0.304	0.753	0.374	0.473
2001.10.18	0.605	0.440	0.358	0.458	0.447	0.568	0.533
2001.11.15	0.569	0.543	0.455	0.664	0.564	0.438	0.621
2001.12.28	0.398	0.184	0.161	0.230	0.565	0.821	0.483
2002.1.17	0.803	0.300	0.329	0.622	0.951	0.997	0.860
2002.3.14	0.777	0.383	0.487	0.733	0.922	0.880	0.999
2002.3.16	0.539	0.586	0.668	0.683	0.911	0.988	0.967
平均值	0.529	0.440	0.431	0.503	0.710	0.685	0.707

① 颗粒物质量浓度比 (PM10/TSP) 的变化范围在 0.302~0.803 之间，平均值为 0.529，PM10 和 TSP 中各金属元素浓度比值 ($Al_{PM10/TSP}$ 、 $Fe_{PM10/TSP}$ 、 $Mn_{PM10/TSP}$ 、 $Cu_{PM10/TSP}$ 、 $Pb_{PM10/TSP}$ 、 $Zn_{PM10/TSP}$) 的变化范围分别为：0.184~0.674、0.161~0.668、

0.230~0.733, 0.447~0.951、0.374~0.997、0.473~0.999, 它们的平均值分别为 0.440、0.431、0.503、0.710、0.685、0.707。

② 尽管少数数据有些例外, 但可以看出绝大部分的 $Cu_{PM10/TSP}$ 、 $Pb_{PM10/TSP}$ 、 $Zn_{PM10/TSP}$ 比值要大于相应的颗粒物质量浓度比 $PM10/TSP$, 这表明总悬浮颗粒物, 和空气动力学直径小于 $10\mu m$ 的颗粒物相比, 金属元素 (Cu、Pb、Zn) 更容易分布在 $PM10$ 颗粒物上。同样我们也可以从另外一个角度来说明这一点, 我们用 $R_{EF(Cu)}$ 、 $R_{EF(Pb)}$ 、 $R_{EF(Zn)}$ 分别表示元素 Cu、Pb、Zn 在 $PM10$ 和 TSP 中的对元素 Al 的富集因子的比值, 如果该比值大于 1 的话, 则表明元素在 $PM10$ 颗粒物中有较高的富集, $R_{EF(Cu)}$ 、 $R_{EF(Pb)}$ 、 $R_{EF(Zn)}$ 的计算结果见表 4.6。

表 4.6 元素 Cu、Pb、Zn 在 $PM10$ 与 TSP 颗粒物中富集因子比值表

采样日期	$R_{EF(Cu)}$	$R_{EF(Pb)}$	$R_{EF(Zn)}$
2001.4.20	2.10	1.93	1.80
2001.5.15	1.00	1.11	0.93
2001.6.5	2.08	1.27	2.13
2001.7.23	0.86	0.98	1.26
2001.8.7	1.26	1.25	1.35
2001.9.18	2.26	1.12	1.42
2001.10.18	1.02	1.29	1.21
2001.11.15	1.04	0.81	1.14
2001.12.28	3.07	4.45	2.62
2002.1.17	3.17	3.32	2.87
2002.3.14	2.41	2.30	2.61
2002.3.16	1.55	1.69	1.65

从上表可以看出, 除了少数点之外, 绝大多数比值都大于 1, 从而可以进一步说明 Cu、Pb、Zn 这三种元素在 $PM10$ 颗粒物中富集程度较大。

③ 对于 Al、Fe、Mn 三类地壳元素而言, 就比较难判断究竟是在小于 $10\mu m$ 还是大于 $10\mu m$ 的颗粒物上有较大的分布, 因为就上述 12 组数据而言, 有的组 $Al_{PM10/TSP}$ 、 $Fe_{PM10/TSP}$ 、 $Mn_{PM10/TSP}$ 大于 $PM10/TSP$, 有的组 $Al_{PM10/TSP}$ 、 $Fe_{PM10/TSP}$ 、

Mn_{PM10/TSP} 较小, 这可能和样品颗粒物的具体形态有一定关系, 当然还需要将样品做进一步的形态分析才能下结论。

4.3 PM10 中各金属元素的相关分析

我们采用本论文前部分讨论 TSP 中金属元素相关性时所采用的相关矩阵对 PM10 颗粒物样品中各金属元素的相关性进行分析, 所得的 Pearson 相关矩阵如表 4.7 所示。

从表 4.7 我们可以看出, 在八关山采样点大气颗粒物 PM10 中, Al、Fe、Mn 三类地壳元素之间相关系数最大, 而且这三类元素与 PM10 颗粒物质量浓度的相关性都较大, 表明这三类元素相同的地壳来源, 其 PM10 中的含量主要受土壤或飘尘的控制; Cu、Pb、Zn 三种元素同 PM10 之间相关性较差, 这说明八关山采样点 PM10 中元素 Cu、Pb、Zn 的含量受土壤或飘尘的控制较小, 而主要是受人为污染排放源的控制, PM10 中元素 Cu、Pb 之间的相关性并不高, 表明该采样点 PM10 中元素 Cu、Pb 可能受不同的人为污染排放源控制; 从表中可以看出元素 Zn 与元素 Pb 相关性很高, 这说明它和元素 Pb 具有相同的人为来源, 例如交通工具的尾气排放、废物焚烧等, 而且它们在大气中保持着较好的定量关系。

表4.7 PM10及PM10中各元素间的相关性(仰口)

		PM10	Al	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn
PM10	Pearson Correlation	1.000	.983	.981	.984	.691	.511	.606
Al	Pearson Correlation	.983	1.000	.999	.999	.646	.401	.505
Fe	Pearson Correlation	.981	.999	1.000	.998	.637	.385	.491
Mn	Pearson Correlation	.984	.999	.998	1.000	.633	.414	.519
Cu	Pearson Correlation	.691	.646	.637	.633	1.000	.686	.730
Pb	Pearson Correlation	.511	.401	.385	.414	.686	1.000	.946
Zn	Pearson Correlation	.606	.505	.491	.519	.730	.946	1.000

注: 相关分析共用了 21 个 PM10 样品, 除了上述 12 个有 TSP 对照的样品外, 还有 9 个没

有 TSP 对照的样品。

4.4 小结

分析了 12 对 TSP 和 PM10 样品, 结果表明 PM10 中颗粒物的质量浓度变化范围为: $13.80\sim 306.42\text{ ug/m}^3$, TSP 与 PM10 颗粒物质量浓度比 (PM10/TSP) 的变化范围在 0.302~0.803 之间; 元素 Cu、Pb、Zn 更容易分布在 PM10 颗粒物上; 对 PM10 样品进行了相关分析, 结果表明 PM10 中 Al、Fe、Mn 主要受土壤或飘尘的控制, PM10 中元素 Cu、Pb、Zn 主要是受人为污染排放源的控制, 元素 Pb、Zn 有相同的人为来源, 而且在大气中保持着较好的定量关系。

5 青岛地区总悬浮颗粒物中金属元素沉降通量的研究

许多研究结果已经表明, 大气沉降是陆源化学物质向海洋中输送的重要途径之一, 对大气沉降通量进行估算, 对于了解大气颗粒物中重金属的生物地球化学循环有重要意义。沉降通量一般可以通过直接测定和间接估算两种方式获得。

5.1 总沉降通量的间接估算

间接估算, 可以使用沉降模型和 GESAMP 的推荐值进行估算, 前者没有统一标准, 而且测定各种具体气象参数也比较困难, 因此, 人们一般用国际推荐值进行估算。

大气中颗粒金属入海通量 ($\text{mg}/\text{m}^2/\text{a}$) 的计算公式为

$$F_t = F_d + F_w, \quad F_d = V_d \times C_a, \quad F_w = P \times S \times \rho^{-2} \quad (5-1)$$

其中 F_t 为入海总通量, F_d 为干沉降通量, F_w 为湿沉降通量, V_d 为干沉降速率 (m/s), C_a 为大气中金属的观测浓度 (mg/m^3), P 为年降水量 (mm/a), S 为雨水的冲刷因子 (无量纲), ρ 为空气密度 (g/m^3)。根据海洋污染科学问题专家组 (GESAMP) 的建议: 对 Zn、Cu、Pb、Cd, V_d 推荐值为 $0.1\text{cm}/\text{s}$, S 为 200, 对 Al、Fe、Mn, $V_d=1.0\text{cm}/\text{s}$, $S=100$ 。

大气入海的总沉降通量 F_t ($\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{s}$) 也可由下式获得:

$$F_t = V_t \times C_a \quad (5-2)$$

其中 V_t 为总沉降速率 (cm/s), 根据 GESAMP 推荐, 对地壳元素 V_t 为 $3\text{cm}/\text{s}$, 其变化范围为 $1-9\text{cm}/\text{s}$; 对海洋源元素 V_t 为 $4.5\text{cm}/\text{s}$, 其变化范围为 $2.3-9\text{cm}/\text{s}$; 对污染元素 V_t 为 $0.55\text{cm}/\text{s}$, 其变化范围为 $0.19-1.7\text{cm}/\text{s}$ 。

我们分别用仰口、八关山、沧口春、夏、秋、冬气溶胶样品中各金属元素含量, 并由公式 (5-2) 计算得出气溶胶中三采样点四季各金属元素的平均沉降通量以及变化范围, 列在表 5.1~5.4 中。

表 5.1 春季各采样点气溶胶中金属元素平均沉降通量 (mg/m²/day)

元素	仰口			八关山			沧口		
	平均值	范围		平均值	范围		平均值	范围	
		最小值	最大值		最小值	最大值		最小值	最大
Al	21.3	2.74	87.8	39.6	0.892	185	45.2	2.77	17
Fe	12.6	2.09	49.0	22.4	0.875	110	24.6	2.61	10
Mn	0.346	0.0718	1.21	0.560	0.0396	2.57	0.721	0.0974	2.4
Cu	4.42×10 ⁻³	9.12×10 ⁻⁴	0.0121	9.88×10 ⁻³	1.63×10 ⁻³	0.0220	0.0149	1.99×10 ⁻³	0.04
Pb	0.0498	0.0190	0.0923	0.0544	0.0135	0.0775	0.0850	0.0480	0.12
Zn	0.0481	0.0114	0.0807	0.0728	0.0117	0.123	0.0981	0.0251	0.16

表 5.2 夏季各采样点气溶胶中金属元素平均沉降通量 (mg/m²/day)

元素	仰口			八关山			沧口		
	平均值	范围		平均值	范围		平均值	范围	
		最小值	最大值		最小值	最大值		最小值	最大
Al	2.09	0.943	3.52	2.10	0.708	5.30	8.01	3.04	11.9
Fe	0.919	0.460	2.10	2.92	1.05	7.62	4.86	2.63	7.00
Mn	0.0482	0.0147	0.101	0.0568	0.0150	0.138	0.161	0.0808	0.24
Cu	4.36×10 ⁻³	1.46×10 ⁻³	0.0123	5.38×10 ⁻³	2.40×10 ⁻³	0.0101	5.90×10 ⁻³	3.00×10 ⁻³	0.010
Pb	0.0149	8.49×10 ⁻³	0.0232	0.0243	5.86×10 ⁻³	0.0931	0.0311	0.0180	0.054
Zn	0.0203	9.80×10 ⁻³	0.0276	0.0392	0.0153	0.0812	0.0433	0.0197	0.079

表 5.3 秋季各采样点气溶胶中金属元素平均沉降通量 (mg/m²/day)

仰口			八关山			沧口		
平均值	范围		平均值	范围		平均值	范围	
	最小值	最大值		最小值	最大值		最小值	最大值
3.68	1.75	9.48	8.01	2.11	13.8	12.0	7.35	16.1
2.31	1.08	5.58	5.79	1.49	9.36	7.91	5.48	10.3
0.0939	0.0476	0.209	0.168	0.0484	0.268	0.289	0.177	0.456
7.19×10 ⁻³	2.05×10 ⁻³	0.0134	0.0120	3.75×10 ⁻³	0.0213	0.0166	5.13×10 ⁻³	0.0323
0.0291	0.0108	0.0571	0.0522	0.0155	0.112	0.0643	0.0228	0.133
0.0456	0.0231	0.0846	0.0565	0.0275	0.0807	0.0712	0.0445	0.120

表 5.4 冬季各采样点气溶胶中金属元素平均沉降通量 (mg/m²/day)

仰口			八关山			沧口		
平均值	范围		平均值	范围		平均值	范围	
	最小值	最大值		最小值	最大值		最小值	最大值
13.6	3.74	31.9	9.47	5.89	19.4	13.3	6.02	25.5
8.72	1.57	19.1	6.07	4.03	11.0	11.1	2.67	16.9
0.245	0.103	0.495	0.180	0.101	0.306	0.360	0.0482	0.776
5.96×10 ⁻³	2.63×10 ⁻³	9.21×10 ⁻³	0.0117	6.77×10 ⁻³	0.0236	0.0168	6.30×10 ⁻³	0.0371
0.0361	0.0111	0.0634	0.0650	0.0310	0.0875	0.104	0.0307	0.176
0.0422	0.0117	0.0730	0.0874	0.0549	0.125	0.155	0.0297	0.297

如果以青岛近岸海域单位面积 (1km²) 为研究区域, 公式 5-2 中的 C_a 取三个采样点的各元素浓度的平均值, 春、夏、秋、冬四季气溶胶向青岛近岸海域输送的各金属元素总通量及占全年的百分比见图 5.1~5.6。

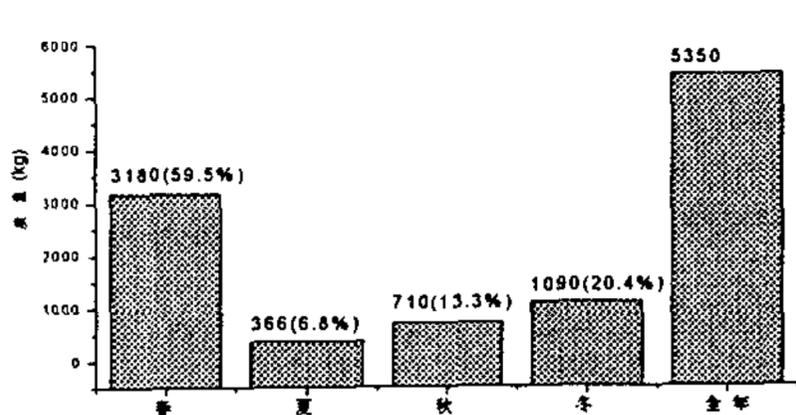


图 5.1 元素 Al 四季及全年的入海通量

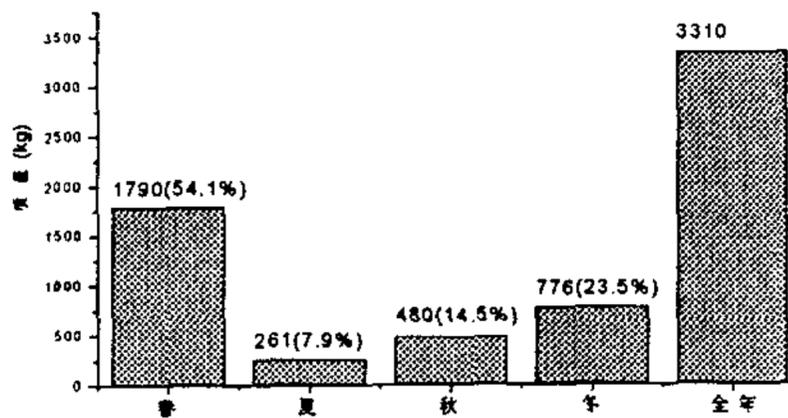


图 5.2 元素 Fe 四季及全年的入海通量

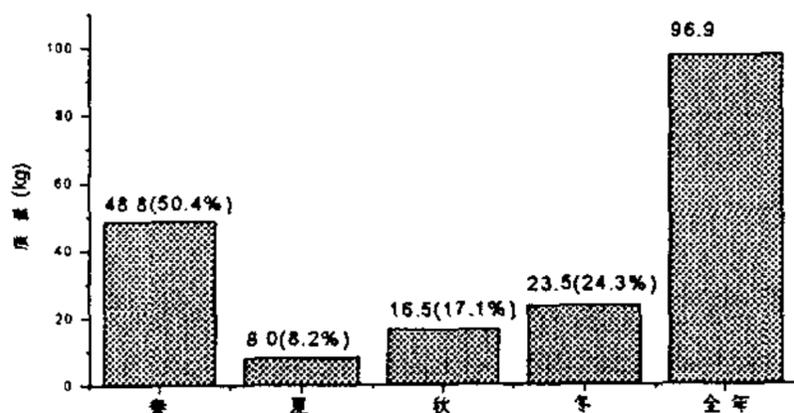


图 5.3 元素 Mn 四季及全年的入海通量

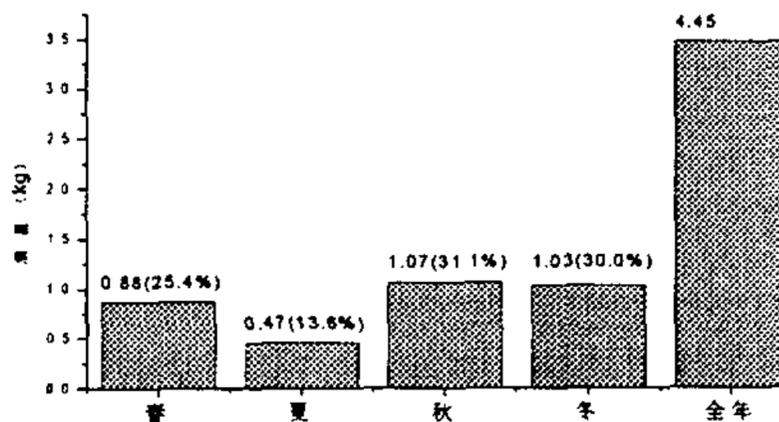


图 5.4 元素 Cu 四季及全年的入海通量

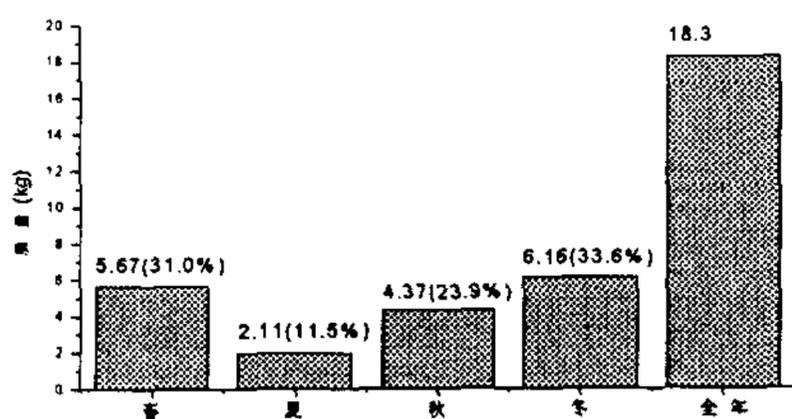


图 5.5 元素 Pb 四季及全年的入海通量

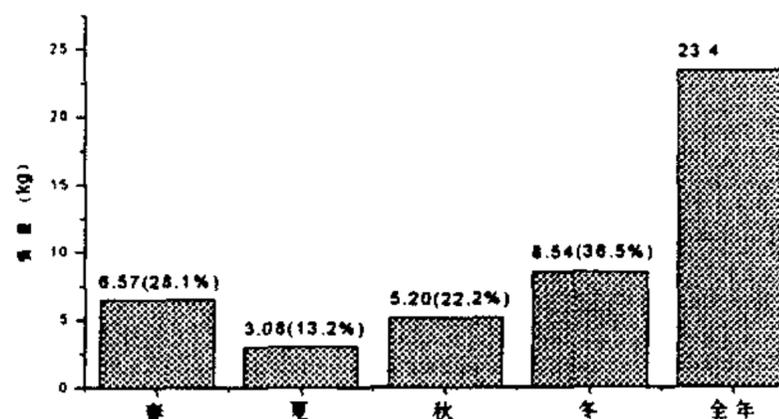


图 5.6 元素 Zn 四季及全年的入海通量

从上表可以看出三类地壳元素春季在青岛近岸海域的沉降通量占全年的 50% 以上，而夏季不到 10%；元素 Cu 秋季 ≈ 冬季（各占 30% 左右）> 春季 > 夏季；元素 Pb、Zn 四季沉降通量的变化规律为冬季 > 春季 > 秋季 > 夏季。

5.2 干沉降通量直接测定的探讨

直接法测定干沉降通量是使用某种表面接收器（称之为代表面），放置在观测点离地面 2~3 米的地方，大气中颗粒物会沉降到该代表面上，通过测定一定时间内代表面上收集到的颗粒物的质量及颗粒物中各元素的质量，通过公式 5-3 便可求得单位面积单位时间内的干沉降通量。

$$F=W \times T^{-1} \times S^{-1} \quad (5-3)$$

其中 F: 单位时间单位面积的干沉降通量; W: 代表面收集到的颗粒物或元素质量; T: 收集时间; S 代表面的有效面积。

在计算干沉降通量时, 国内学者大都是用 5.1 中所介绍的 V_d 国际推荐值, 直接测定干沉降通量很少见, 而国外学者对此研究较多, 在前面的文献综述部分已经提到国外学者在研究沉降通量及不同粒径粒子的沉降速率时大都采用一块 PVC 板, 在其上固定了几条 Mylar 带, Mylar 带上均匀地涂了 Apezion L 油脂收集干沉降粒子, 收集后的油脂用高纯己烷溶解后, 再用高纯氮气吹干后, 分析元素浓度。不同学者还采用了不同形状的代表面接收器, 如飞盘形、刀尖形等。Usama Shahin (Usama Shahin, 2000) 等人采用 Apezion L 油脂法测定了 Chicago、South Haven、Sleeping Bear Dunes 等地方元素 Al、Pb、Mg 的沉降通量, 结果表明在 Chicago, 元素 Al 的平均沉降通量为 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$, 元素 Pb 的平均沉降通量为 $0.038 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$, 他们认为直接测定的结果比其它文献报道采用国际推荐值计算的沉降通量的结果要大得多, 是因为其它文献采用的沉降速率 (污染元素: 0.2 cm/s) 只适用于细粒子, 因而其它文献的估算结果比较保守。Rajendra (Rajendra D, 1998) 等人在 Chicago 测定了元素 Cu、Pb、Zn 的平均沉降通量分别为 0.07 、 0.06 、 $0.20 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ 。

我们认为 Apezion L 油脂法收集大气颗粒物对于我们研究青岛近海海域几种元素的入海沉降通量不太合适, 因为 Apezion L 油脂粘度较大, 无法和海水微表层的粘度相比, 这样一些颗粒物尤其是细颗粒可能沉降到海水微表层后又反弹回空中, 但这些细颗粒沉降到涂有 Apezion L 油脂的代表面上时由于代表面粘度较大因此可能就不会反弹。鉴于此, 我们采用亚沸水代表面法 (亚沸水粘度和海水相近) 进行沉降通量的研究, 实验方法如下:

- 1) 将一装有 100~300ml 亚沸水 (夏季蒸发较快, 亚沸水要多加些) 的 400ml 的烧杯 (烧杯用稀酸浸泡一周后, 用亚沸水润洗数遍) 放在观测点距离地面 2~3 米的地方, 收集一段时间后取回。
- 2) 在实验室内将烧杯内剩余亚沸水和收集到的颗粒物一起转移至消化罐中 (消化罐事先恒重后称重, 在转移过程中可用洁净的玻璃棒仔细的将沾在烧杯壁及烧杯底部的颗粒物刮下)。
- 3) 将消化罐放在可控温加热板上, 调温至 80°C , 缓慢蒸发, 直至蒸干。

- 4) 向烧杯中加少量亚沸水, 重复步骤 2、3 五、六遍, 直到烧杯中颗粒物完全转移至消化罐中为止。
- 5) 将亚沸水蒸干后的消化罐盖上盖, 放置干燥器中干燥, 恒重, 称量。
- 6) 将消化罐中的颗粒物消化处理后, 分析其中各元素的浓度。
- 7) 空白的测定: 另取一 400ml 烧杯 (烧杯用稀酸浸泡一周后, 用亚沸水润洗数遍) 加入和步骤 1 中相同量的亚沸水, 和步骤 1 中的烧杯放在相同的观测地点, 并用封口膜将其烧杯口密封。重复步骤 2~6。

这种沉降通量的直接测定的方法在以前的文献上还未见报道, 我们对此方法的精密度作了试验, 具体的实验方法是将 4 个 400ml 的烧杯按上述 1~7 步骤处理, 测定的结果如表 5.6。

表 5.6 亚沸水直接测定沉降通量法的精密度试验

	W (mg)	Al (ug)	Fe (ug)	Mn (ug)	Cu (ug)	Pb (ug)	Zn (ug)
1	37.02	2645	1329	29.37	2.478	4.877	12.32
2	37.25	2811	1325	29.40	2.799	4.420	14.65
3	35.86	2510	1279	28.07	2.400	5.517	11.19
4	36.19	2510	1287	26.09	2.825	5.108	11.82
平均值	36.58	2619	1305	28.23	2.626	4.981	12.50
RSD (%)	1.8	5.4	2.0	5.5	8.3	9.2	12.1

从表中可以看出用这种方法收集到的颗粒物的相对标准偏差为 1.8%, 各元素的相对标准偏差在 15% 以内。

我们用这种方法测定了 2001 年 7 月和 2002 年 3 月的沉降通量, 在这两次收集过程中我们用 KB-120 采样器同步采集 TSP 样品, 沉降通量样品和 TSP 样品取回实验室处理后, 用 ICP 测定其中各元素的含量。

注:

- ① 我们只在采样时才暴露亚沸水代表面, TSP 采样停止后立即将亚沸水代表面用封口膜封住, 待 TSP 采样再一次开始时, 将封口膜揭去继续暴露。
- ② 在收集样品时, 如果天要下雨, 应立即停止采样及暴露。
- ③ 2002 年 3 月收集样品期间, 绝大部分时间是处于沙尘暴及沙尘暴过后引起的浮尘天气影响下。

2001年7月和2002年3月两次采用亚沸水直接测定沉降通量的结果见表5.7和表5.8,可以看出:

- 1) 由于国内很少见到有关用代表表面法直接测定沉降通量的报道,而且观测点不同、气象要素不同,各元素的沉降通量可能变化较大,因而我们用亚沸水代表表面测定各元素的沉降通量缺乏文献值参考,但从国外的研究报道来看,如前面提到 Usama Shahin、Rajendra (Usama Shahin, 2000; Rajendra D, 1998) 等人使用代表表面法测定的 Al、Pb、Cu、Zn 等元素的沉降通量,本文所采用的亚沸水代表表面法测定的结果与他们的报道结果相符(2002年3月的结果例外,因为样品是在特定的沙尘天气条件下收集的)。
- 2) 在文献综述部分我们提到, Maring H B (Maring H B, 1989) 等人认为大气源 Al 是大洋中溶解 Al 的重要来源,而从我们实验结果可以看出,6种元素中 Al、Fe 的沉降通量较大,比其它几种元素大2个数量级左右,从而为 Maring H B 等人的结果提供了一个侧面依据。

表 5.7 2001 年 7 月亚沸水直接测定沉降通量结果

	Al	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn
1# (ng/m ³)	1989.26	1417.41	36.28	8.83	103.75	97.83
2# (ng/m ³)	314.75	710.83	8.01	8.26	14.37	49.40
3# (ng/m ³)	273.00	630.50	7.88	6.60	9.35	45.52
4# (ng/m ³)	196.56	393.92	3.98	6.71	2.53	22.31
平均浓度 (ng/m ³)	693.39	788.17	14.04	7.60	32.50	53.77
收集量 (ug)	378.76	317.78	5.32	3.02	4.37	10.70
收集时间 (s)	311100					
收集面积 (cm ²)	353.93					
沉降通量 (mg·m ⁻² ·day ⁻¹)	2.97	2.49	0.042	0.024	0.034	0.084
沉降速率 (cm/s)	4.96	3.66	3.44	3.61	1.22	1.81

注:表中1#、2#、3#、4#分别为亚沸水代表表面暴露期间所采集的4个TSP样品

表 5.8 2002 年 3 月亚沸水直接测定沉降通量结果

	Al	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn
1# (ng/m ³)	2010.89	1844.35	45.94	12.49	132.35	145.12
2# (ng/m ³)	37174.12	18751.64	465.15	33.34	163.18	258.48
3# (ng/m ³)	10667.08	6701.94	162.81	46.19	162.30	211.39
4# (ng/m ³)	19214.07	11239.50	230.24	21.17	138.57	158.38
平均浓度 (ng/m ³)	17266.54	9634.36	226.04	28.30	149.1	193.34
收集量 (ug)	2744.75	1338.18	28.80	2.59	4.60	11.71
收集时间 (s)	309300					
收集面积 (cm ²)	117.98					
沉降通量 (mg·m ⁻² ·day ⁻¹)	64.99	31.68	0.68	0.061	0.11	0.28
沉降速率 (cm/s)	4.36	3.81	3.49	2.51	0.84	1.66

注: 表中 1#、2#、3#、4# 分别为亚沸水代表面暴露期间所采集的 4 个 TSP 样品

- 3) 两次通量测定是在两种特定的气象条件之下进行的, 2001 年 7 月降雨较多, 空气湿润, 空气质量在全年而言是较好的, 而 2002 年 3 月受多次沙尘暴及浮尘天气影响, 空气中总悬浮颗粒物的质量浓度可以说是全年中最大的。在这两种特定环境下可以看出, 就地壳元素而言, 2002 年 3 月测定的元素 Al、Fe、Mn 的通量分别是 2001 年 7 月测定的通量的 21.9、12.7、16.2 倍; 而对人为元素而言, 2002 年 3 月测定的元素 Cu、Pb、Zn 的通量分别是 2001 年 7 月测定的通量的 2.5、3.2、3.3 倍。可以看出沙尘暴及浮尘天气对地壳元素沉降通量的影响要远远大于人为元素。
- 4) 在两种特定的天气环境下, 由亚沸水代表面法测得的沉降速率均比国际推荐值大得多, 其原因正象 Usama Shahin (Usama Shahin, 2000) 等人认为: 国际推荐值 (地壳元素: 1cm/s; 污染元素: 0.2cm/s) 主要适用于细粒子, 因而由它估算的结果比较保守。

亚沸水代表面法直接测定沉降通量只是本论文的一个探讨性研究, 对于研究各元素真实的入海通量, 这种测定方法还存在一些有待改进的方面:

- 1) 正如文献综述所言, 直接测定干沉降通量存在显著的误差来源, 例如: 采样

器的采样平面不可能与实际接收平面相一致；其次，采样器表面上空的层流过界层结构也不是很清楚；另外这种方法具有时间上的局限性，如果采样时间较短，往往只能接收到那些受重力影响大的颗粒物质，从而降低了样品代表性。

- 2) 我们所采用的代表面的面积较小，与广阔的海洋表面不太相符。
- 3) 我们所采用的亚沸水表面虽然粘度与海水表层相近，但海水存在的波动性，海水波动、海浪的破碎将海面上空大气中的颗粒物直接带入海中，这一点我们也无法模拟。
- 4) 颗粒物与烧杯壁碰撞沾在烧杯壁上或落入亚沸水中，这部分颗粒物应不应该计入通量？这还存在较大的争议。

5.3 小结

采用国际推荐值计算了春、夏、秋、冬四季及全年总沉降通量，三类地壳元素春季在青岛近岸海域的沉降通量占全年的 50% 以上，而夏季不到 10%；元素 Cu 秋季 \approx 冬季（各占 30% 左右） $>$ 春季 $>$ 夏季；元素 Pb、Zn 四季沉降通量的变化规律为冬季 $>$ 春季 $>$ 秋季 $>$ 夏季。用亚沸水代表面直接测定了两种特定天气条件下各元素的沉降通量。元素 Al、Fe 的沉降通量比其它几种元素大 2 个数量级左右，2002 年 3 月测定的元素 Al、Fe、Mn、Cu、Pb、Zn 的通量分别是 2001 年 7 月测定的通量的 21.9、12.7、16.2、2.5、3.2、3.3 倍，可以看出沙尘暴及浮尘天气对地壳元素沉降通量的影响要远远大于人为元素。

6. 结论

通过对春、夏、秋、冬四季 TSP、PM₁₀ 以及其中六种金属元素浓度分布特征的研究, 得出以下结论:

- 1) 三个采样点大气颗粒物总浓度空间变化为: 沧口>八关山>仰口。八关山、沧口采样点 TSP 浓度分别比仰口采样点高出 43.4%、92.9%; TSP 质量浓度呈明显的季节变化, 春季仰口、八关山、沧口 TSP 的浓度分别是全年 TSP 平均浓度的 1.55、2.15、1.84 倍, 而夏季三个采样点分别仅为全年的 0.45、0.34、0.49 倍。
- 2) 三采样点 TSP 六种元素中, 地壳元素 Al、Fe 的含量较高, 而且变化范围最大, 最大值和最小值之间相差均在两个数量级以上。元素 Al、Fe、Mn 同 TSP 浓度的空间、时间分布特征有相同的特点, 即三个采样点浓度: 沧口>八关山>仰口, 四季浓度: 春季>冬季>秋季>夏季; Cu、Pb、Zn 三种元素空间分布也呈现出沧口>八关山>仰口的趋势, 但季节变化比较复杂, 元素 Cu 在三个采样点均为秋季≈冬季>春季>夏季, 而仰口采样点元素 Pb、Zn 的浓度春季略大, 而在其它两个采样点: 冬季>春季>秋季>夏季。
- 3) 对气溶胶中金属元素相对 Al 元素的富集因子分析表明, 三个采样点三类地壳元素富集因子基本处在同一水平, 因而认为它们代表了相似的元素来源, 元素 Fe、Mn 基本不富集, 是由自然过程输入; 而三种人为元素均有不同程度富集, 其中 Pb 富集程度最大, Cu 的富集程度较小。就空间变化来看, 这三类元素的富集因子都是八关山>仰口>沧口, 就季节变化而言, 地壳元素的变化不是太大, 元素 Cu、Pb、Zn 富集因子季节变化较大, 但季节变化比较复杂, 没有明显的规律。统计学分析结果表明, 三个采样点元素 Al、Fe、Mn 主要来源于土壤和飘尘, 大气中元素 Al、Fe、Mn 之间保持着较好的定量关系; 三个采样点的元素 Zn、Pb 有部分相同的人为污染来源, 而元素 Cu 的人为污染来源明显与 Zn、Pb 不同。
- 4) 在对八关山采样点的 PM₁₀ 和 TSP 样品对比分析后得出: 12 个 TSP 和 PM₁₀ 样品对中 PM₁₀ 的质量浓度变化范围在 13.80~306.42 ug/m³ 之间, PM₁₀ 中元素 Al、Fe、Mn 的变化趋势与 PM₁₀ 的质量浓度变化相关性较好。降雨过程对 TSP 及 PM₁₀ 中的金属元素都有不同程度的清除; 通过对 2002 年 3 月 16 日沙尘暴前后空气中 TSP 和 PM₁₀ 的观测, 得出这股沙尘暴中地壳元素

含量极高, 不论 TSP 还是 PM10 中各元素在其发源地和长途传输到达青岛之前没有发生明显的富集现象。和空气动力学直径大于 $10\mu\text{m}$ 的颗粒物相比, 元素 Cu、Pb、Zn 更容易分布在 PM10 颗粒物上。通过相关分析得出了和 TSP 相似的结论, PM10 中元素 Al、Fe、Mn 主要受土壤和飘尘的控制, 元素 Cu、Pb、Zn 主要受人为污染排放的控制。元素 Pb、Zn 有相同的人为来源, 而且在大气中保持着较好的定量关系。

- 5) 通过 GESAMP 国际推荐值估算了几种金属元素在不同季节里近海海域的平均沉降通量。结果表明: 在春季气溶胶向近海海域输送的 Al、Fe、Mn 三种元素的量占全年沉降通量的一半以上, 而夏季不到 10%; 元素 Cu 秋季 \approx 冬季 (各占 30%左右) $>$ 春季 $>$ 夏季; 元素 Pb、Zn 四季沉降通量的变化规律为: 冬季 $>$ 春季 $>$ 秋季 $>$ 夏季。
- 6) 尝试了在两种特定的天气条件下用亚沸水代表面法直接测定各元素的沉降通量及沉降速率。结果表明, 6 种元素中 Al、Fe 的沉降通量较大, 比其它几种元素大 2 个数量级左右, 沙尘暴及浮尘影响的天气条件下元素 Al、Fe、Mn、Cu、Pb、Zn 的通量分别是夏季多雨季节的 21.9、12.7、16.2、2.5、3.2、3.3 倍, 两种特定的天气条件下, 由亚沸水代表面法测得的沉降速率均比国际推荐值大得多, 但与其它文献报道的直接测定结果相近。

参考文献

1. Arimoto R, Duce R A, Ray B J, et al. Atmospheric trace elements at Enewetak Atoll II. Transport to the ocean by wet and dry deposition. *J Geophys Res*, 1985, 90(C):2391-2408.
2. Arimoto R, Duce R A. Dry deposition models and the air-sea exchange of trace elements. *J Geophys Res*, 1989, 91:2787-2792.
3. Arimoto R, et al. Trace elements in the atmosphere over the North Atlantic. *J Geophys Res*, 1995, 100(d1):1199-1213.
4. Duce R A, et al. Atmospheric trace elements at Enewetak Atoll, concentration, sources and temporal variability. *J Geophys Res*, 1979, 88(c9):5321-5342.
5. Duce R A, Hoffman G L, Ray B J, et al. Trace metal in the marine atmosphere: Source and fluxes. In: Winelom H, Duce R A, eds. *Marine Pollutant Transfer*. Lexington Books, Lexington, Mass, 1976, 77-120.
6. Duce R A, Liss P S, Merrill J T, Atlas E L, Buat-Menard P, et al. The atmospheric input of trace species to the world ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 1991, 5(3):193-259.
7. Duce R A, Unni C K, Ray B J, et al. Long-range atmospheric transport of soil dust from Asia to the tropical North Pacific: temporal variability. *Science*, 1980, 209:1522-1524.
8. Dulac F, Buat-Menard P, Ezat U, et al. Bergametti, Atmospheric input of trace metals to the western Mediterranean: uncertainties in modeling dry deposition from cascade impactor data. *Tellus*, 1989, 41:362-378.
9. Elbaz-Poulichet F, Martin J M, Wang W W, et al. Dissolved Cd behavior in some selected French and Chinese estuaries: Consequences on Cd supply to the ocean. *Mar Chem*, 1987, 22:125-136.
10. Galloway J N, et al. Processes controlling the concentrations of SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , H^+ , HCOOR and CH_3COOR in precipitation on Bermuda. *Tellus*, 1989, 41B:427-443.
11. Galloway J N, Gaudry A. The composition of precipitation on Amsterdam Island, India Ocean. *Atmospheric Environment*, 1984, 18(12):2649-2656.

12. Galloway J N, Knap A H, Church T M. The composition of western Atlantic precipitation using shipboard collectors. *J Geophys Res*, 1983, 88(C15):10859-10864.
13. Galloway J N, Likens G E, Keene W C, et al. The composition of precipitation in remote areas of the world. *J Geophys Res*, 1982, 87(11):8771-8786.
14. Gao Y, Arimoto R, Duce R A, et al. Temporal and spatial distributions of dust and its deposition to the China Sea. *Tellus*, 1996, 49B(2):172- 189.
15. Gao Y, Arimoto R, Duce R A, Lee D S, Zhang M Y. Input of atmospheric trace elements and mineral matter to the Yellow Sea during the spring of a low-dust year. *J Geophys Res*, 1992, 97(D4):3767-3777.
16. Gao Y, Arimoto R, Duce R A, Zhang X Y, Zhang G Y, et al. Temporal and spatial distributions of dust and its deposition to the China Sea. *Tellus*, 1997, 49B:172-189.
17. Gilles B, et al. Seasonal variability of the elemental composition of atmospheric aerosol particles over the northwestern Mediterranean. *Tellus*, 1989, 41B:353-361.
18. Golomb D, Ryan D, Eby N, Underhill J, Zemba S. Atmospheric deposition of toxics onto Massachusetts Bay — I. Metals. *Atmospheric Environment*, 1997, 31(9): 1349-1359.
19. Gray J G, et al. Scientifically base strategies for marine environmental protection at management. *Marine Pollution Bulletin*, 1991, 22(9):432-440.
20. Group of Experts on Scientific Aspects to Marine Pollution(GESAMP)working group 14. The atmospheric input of trace elements to the world ocean. rep. Stud, 1989, 38:106.
21. Hu M H, Stallard R F, Edmond J M. Major ion chemistry of some large Chinese rivers. *Nature*, 1982, 298:550-553.
22. Irwin J G, Williams M L. Acid Rain: Chemistry and transport. *Environmental Pollution*, 1988, 50:29-59.
23. Jonathan J Z, et al. Atmospheric aerosol trace element chemistry at Mauna Loa Observatory. *J Geophys Res*, 1995, 100(D12):25979-25994.

24. Keeler G J, Holsen T M, Davidson C I. Dry Deposition of Mercury and other Compounds to Natural Water Surfaces. EPA Project No. CR822054, 1995.
25. Keene W C, Galloway J N, Holden J D. Measurement of weak organic acidity in precipitation from remote areas of the world. *J Geophys Res*, 1983, 88(C9):5122-5130.
26. Kubilay N. Airborne Material collections and their chemical composition over Black Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 1995, 30(7):475-483.
27. Løye-Pilot M D, Martin J M, Morelli J. Influence of Saharan dust on the rain acidity and atmospheric input to the Mediterranean. *Nature*, 1986, 321(6068):427-428.
28. Løye-Pilot M D, Morelli J. Fluctuations of ionic composition of precipitations collected in Corsica related to changes in the origins of incoming. *Aerosol Sci*, 1988, 19(5):577-585.
29. Maenhaut W, Van Grieken R, Winchester J W. Characterization of the atmospheric aerosol over the eastern equatorial Pacific. *J Geophys Res*, 1983, 88: 5353-5364.
30. Maring H B, Duce R A. The input of atmospheric aerosols on trace metal chemistry in open ocean surface seawater II. Copper. *J Geophys Res*, 1989, 94(C):1039-1045.
31. Orians K J, Bruland K W. Dissolved aluminum in the central North Pacific. *Nature*, 1985, 316:427-429.
32. Paode R D, Sofuoglu S C, Sivadechathep J, Noll K E, Holsen T M. Dry deposition fluxes and mass size distributions of Pb, Cu, and Zn measured in southern Lake Michigan during AEOLOS. *Environ Sci Technol*, 1998, 32(11):1629-1635.
33. Parungo E P, et al. *Atmos Chemistry*, 1986a, 4:119-226.
34. Parungo E P, et al. *Atmos Res*, 1986b, 20:23-27.
35. Parungo F, Li Xingsheng, Zhou Mingyu, et al. Asian duststorms and their effects on radiation and climate, part I. STC Technical Report, 1995, 1-55.
36. Pécheyran C, Lalère B, Donard O F X. Volatile metal and metalloid species (Pb, Hg, Se) in a European urban atmosphere (Bordeaux, France). *Environ Sci Technol*, 2000, 34(1):27-32.
37. Peter F, Caffrey, John M, et al. Determination of size-dependent dry particle

- deposition velocities with multiple intrinsic elemental tracers. *Environ Sci Technol*. 1998, 32:1615-1622.
38. Piña A, Aragón, Villaseñor G, Torres, Fernández M, Monroy, et al. Scanning electron microscope and statistical analysis of suspended heavy metal particles in San Luis Potosi, Mexico. *Atmospheric Environment*, 2000, 34(24):4103-4112.
39. Radlein N, Heumann K G. Trace analysis of heavy metal in aerosols over the atlantic ocean from antarctica to europe. *Intern J Environ Anal Chem*, 1992, 48:127-150.
40. Raemdonck H, Maenhaut W, Andreae M O. Chemistry of marine aerosol over the tropical and equatorial Pacific. *J Geophys Res*, 1986, 91(D8):8623-8636.
41. Rajendra D, Paode, et al. Dry deposition flux and mass size distribution of Pb, Cu and Zn measured in southern lake michigan during Aeolos. *Environ Sci Technol*, 1998, 32:1629-1635.
42. Rejas C M, Van Grieken K E. Elemental composition of aircraft sampled aerosols above the southern bight of the north sea, *Water Air and Soil Pollution*, 1993, 71(3-4):391-404.
43. Ridame C, Guieu C, Loÿe-Pilot M D. Trend in total atmospheric deposition fluxes of aluminium, iron and trace metals in the north-western Mediterranean, over the past decade (1985-1997), *J Geophys Res*, 1999, 104(ND23):30127-30138.
44. Rodhe H, Soederlund R, Ekstedt J. Deposition of airborne pollutants on the Baltic. *Ambio*, 1980, 9:168-173.
45. Roman Marks. Preliminary investigations on the influence of rain on the production, concentration, and vertical distribution of sea salt aerosol. *J Geophys Res*, 1990, 95(C12):22,299-22,304.
46. Sanhueza E, et al. Organic and inorganic acids in rain from a remote site of the Venezuelan. *Tellus*, 1989, 41B:170-176.
47. Seung-Muk Yi, Usama Shahin, et al. Overall elemental dry deposition velocities measured around Lake Michigan. *Atmospheric Environment*, 2001, 35:1133-1140.
48. Shiler A M. Dissolved zinc in rivers. *Nature*, 1985, 317:49-52.

49. Shiller A M, Boyle E A. Variability of dissolved metals in the Mississippi River. *Geochim Cosmochim Acta*, 1987, 51:3273-3277.
50. Taylor S R. *Geochim Cosmochim Acta*, 1964, 28:1273.
51. Ten Brink H M, Kruisz C, Kos G P A, et al. The light-scattering aerosol in The Netherlands. *Journal of aerosol Sci*, 1996, 27:S9-S10.
52. Usama Shahin, Seung Muk YI, Rajendra D, et al. Long-term elemental dry deposition fluxes measured around Lake Michigan with an automated dry deposition sampler. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(10), 1887-1892.
53. Vong R J. Mid-latitude northern hemisphere background sulfate concentration in rainwater. *Atmospheric Environment*, 1990, 24A(5):1007-1018.
54. Wang J, Guo P, Li X, Zhu J, Reinert T, et al. Source identification of lead pollution in the atmosphere of Shanghai City by analyzing single aerosol particles. *Environ Sci Technol*, 2000, 34(10):1900-1905.
55. Willey J D, Cahoon L B. Enhancement of chlorophyll a production in Gulf Stream surface seawater by rainwater nitrate. *Marine Chem*, 1991, 34:63-75.
56. Windom H L, Smith R G, Maeda M. The geochemistry of lead in rivers, estuaries and the continental shelf of the southeastern United States. *Mar Chem*, 1985, 17:43-46.
57. Zhang J, Liu Min Guang. Observations on nutrient elements and sulphate in atmospheric wet deposition over the northwest Pacific Coastal oceans-Yellow Sea. *Marine Chem*, 1994b, 47:173-189.
58. Zhang J, Liu S M, Lu X, Huang W W. Characterizing Asian wind-dust transport to the North Pacific Ocean. Direct measurements of the dust flux for two years. *Tellus*, 1993, 45B:335-345.
59. Zhang J, Huang W W. Concentrations of trace metals in the Qiantang-Jiang River and its estuary in Southern China. *Ambio*, 1988, 17:36-39.
60. Zhang J. Atmospheric wet deposition of nutrient elements: Correlation with harmful biological blooms in northwest Pacific Coastal Zones. *Ambio*, 1994a, 23(8):173-189.
61. Zhou Mingyu, Okada K, Qian Fenlan, et al. Characteristics of dust-storm

- particles and their long-range transport from China to Japan--case studies in April 1993. *Atmospheric Research*, 1996, 40:19-31.
62. Zhu mingyu, Chen Zhi, Huang Renheng, et al. Effects of two dust storms on solar radiation in the Beijing-Tianjin area. *Geophysical Research Letters*, 1994, 21(24):2697-2700.
63. Zufall M J, Davidson C I, Caffrey P F, Ondov J M. Airborne concentrations and dry deposition fluxes of particulate species to surrogate surface deployed in southern Lake Michigan. *Environ Sci Technol*, 1998, 32(11):1623-628.
64. 蔡晨霞, 蒋维楣, 黄世鸿, 李联盟, 徐振涛. 我国东南沿海两次沙尘的化学特征及其源地解析. *高原气象*, 2000, 19(2):180-186.
65. 常辉, 杨绍晋, 董金泉. 大气气溶胶中元素种态研究. *环境化学*, 2000, 19(6):485-499.
66. 陈立奇, 余群, 杨绪林. 环球海洋大气气溶胶化学研究 III: 金属形态和入海通量. *大气科学*, 1994, 18(2):215-223.
67. 陈立奇, 余群, 高鹏飞. 水和稀酸浸体直接石墨炉原子吸收法测定海洋气溶胶中的微量重金属. *海洋学报*, 1991, 13(4):581-587.
68. 陈立奇等. 台湾海峡西部海域大气中金属的特征. *海洋学报*, 1999, 21(1):23-31.
69. 陈立奇等. 厦门海域大气气溶胶特征. *海洋学报*, 1989:15(2).
70. 成玉, 盛国英. 大气气溶胶中多环芳烃的定量分析. *环境化学*, 1998, 18(2):136.
71. 董金泉, 杨绍晋. 华北清洁地区气溶胶特征及其来源研究. *环境化学*, 1998, 17(1):38-44.
72. 高原, Robert A. Duce. 沿海海-气界面的化学物质交换. *地球科学进展*, 1997, 12(6):554.
73. 贺哲, 韩雪英等. 沙尘天气的成因及其天气形势分析. *河南气象*, 2000, 4:3-4.
74. 胡欢陵, 许军, 黄正. 中国东部若干地区大气气溶胶虚折射指数特征. *大气科学*, 1991, 15(3):18-23.
75. 江吉喜. 一次特大沙尘暴成因的卫星云图分析. *应用气象学报*, 1995, 6(2):177-184.
76. 李放, 吕达仁. 北京地区气溶胶厚度中长期变化特征. *大气科学*, 1996, 20(4):385-394.
77. 李放, 吕达仁. 利用消化谱反演气溶胶复折射指数的一种新方法及其应用. *遥感技*

- 术及应用, 1995, 10:1-8.
78. 李连科, 贾俊, 高广智, 刘桂琴, 邓亚萍. 大连海域大气气溶胶特征分析. 海洋环境科学, 1997, 16(3):46-52.
 79. 李连科, 贾俊等. 无火焰原子吸收分光光度法测定海洋气溶胶中铜、铅、镉. 重庆环境科学, 1996, 18(5):56-61.
 80. 李宗义, 蔡玉琴等. 一次强沙尘暴天气的大尺度环流分析. 甘肃气象, 1998, 16(4):35-37.
 81. 梁保英. 南京市城区气溶胶粒径分布规律的研究. 江苏环境科技, 1992, 5(3):1-3.
 82. 林学辉, 刘昌岭, 张红. 等离子体发射光谱法同时测定大气气溶胶中多种金属元素. 岩矿测试, 1998, 17(2):143-146.
 83. 刘昌岭, 张红, 李学刚, 夏宁. 石墨炉原子吸收法连续测定气溶胶中重金属. 理化检验——化学分册, 1997a, 33(8), 350-357.
 84. 刘昌岭, 张经, 于志刚. 黄海海域大气气溶胶特征及重金属的大气输入量研究. 海洋环境科学, 1998, 17(4):1-6.
 85. 刘昌岭, 张经. 颗粒态重金属通过河流与大气向海洋输送. 海洋环境科学, 1996, 15(4):68-76.
 86. 刘昌龄. 颗粒态重金属通过河流与大气向海洋输送. 青岛海洋大学学位论文, 1997b, 56.
 87. 刘嘉麒, Keene W C, 吴国平. 中国丽江内陆降水背景值研究. 中国环境科学, 1993, 13(4):246-250.
 88. 刘嘉麒, 洪峪森. 典型背景点降水化学组分的分析. 环境化学, 1996, 15(5):391-398.
 89. 刘平生, 胡朝辉, 刘世杰, 姚瑛, 冯国华. 近海海洋大气颗粒物中元素浓度及粒径分布研究. 环境化学, 1994, 13(6):498-503.
 90. 刘树华, 刘新民等. 沙尘暴天气成因的初步分析. 北京大学学报(自然科学版), 1994, 30(5):589-596.
 91. 刘毅, 周明煜. 北京沙尘浓度与气象条件的关系及其应用. 气候与环境研究, 1998, 3(2):142-146.
 92. 刘毅, 周明煜. 近中国海大气气溶胶的时间和地理分布特征. 海洋学报, 1999a, 21(1):32-40.

93. 刘毅, 周明煜. 中国东部海域大气气溶胶入海通量的研究. 海洋学报, 1999b, 21(5):38-45.
94. 刘毅, 周明煜. 中国及近中国海春季沙尘气溶胶浓度变化规律. 环境科学学报, 1999c, 19(6):642-647.
95. 钱正安, 胡隐樵, 龚乃虎等. “93.5.5”特强沙尘暴的调查报告及其分析, 中国沙尘暴研究. 北京:气象出版社, 1997. 37-43.
96. 邱金桓, 潘吉东, 杨理泉等. 1980年至1994年中国10个城市大气气溶胶变化的研究. 大气科学, 1997, 21(6):725-733.
97. 邱金桓. 从全波段太阳直射辐射确定大气气溶胶光学厚度. 大气科学, 1995, 19:385-394.
98. 史培军, 严平等. 我国沙尘暴灾害及其研究进展及展望. 自然灾害学报, 2000, 9(3):1-77.
99. 孙昌年, 陈建新, 曾宪国, 车建美, 汤国魂等. 利用 PIXE 技术进行大气气溶胶的元素成分分析. 核技术, 1989, 12(11):673-678.
100. 唐永鑫. 大气环境科学. 中山大学出版社, 1992.
101. 藤恩江, 胡伟, 吴国平, 魏复盛. 中国四城市空气中粗细颗粒物元素组成特征. 中国环境科学, 1999, 19(3):238-242.
102. 田金改. 中药片六味地黄丸的微量铬、铅和镉的石墨炉原子吸收法测定. 分析实验室, 1995, 14(1):63-66.
103. 田裘学, 田竹梅等. 兰州市空气污染物的变化规律与特征. 中国环境监测, 2001, 17(T01):14-18.
104. 王宝鉴, 徐建芬等. 1999年4月23-24日西北沙尘暴诊断分析. 甘肃气象, 2000, 18(2):24-30.
105. 王珉, 胡敏. 青岛沿海地区大气气溶胶浓度与主要无机化学组成. 环境科学, 2001, 22(1):6-9.
106. 王明星. 《大气化学》, 第二版. 北京:气象出版社, 1999, 166.
107. 王式功, 杨德保, 孟梅芝等. 甘肃河西“5.5”黑风天气系统结构特征及其成因分析, 中国沙尘暴研究. 北京:气象出版社, 1997. 62-64.
108. 王玮, 汤大钢. 中国 PM_{2.5} 污染状况和污染特征的研究. 环境科学研究, 2000, 13(1):1-5.

109. 王文兴, 梁金友, 陈延智. 华南地区气溶胶区域源解析. 中国环境科学, 1992, 12(1):1-8.
110. 尉东胶, 邱金桓. 大气气溶胶折射率虚部的宽谱反演方法 I. 理论. 大气科学, 1998, 22(5):660-671.
111. 魏复盛, W. E. Wilson 等. 我国 4 个大城市空气 PM_{2.5}、PM₁₀ 污染及其化学组成. 中国环境监测, 2001, 17(T01):1-6.
112. 吴兑, 陈位超. 广州大气气溶胶质量谱与水溶性成分的年变化特征. 气象学报, 1996, 52(4):499-505.
113. 吴兑. 南海北部大气气溶胶粒子的分布特征. 大气科学, 1995, 19(5):615-622.
114. 吴国平, 胡伟. 我国四城市空气中 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 的污染水平. 中国环境科学, 1999, 19(2):133-137.
115. 杨东珍, 于晓岚, 冯雪梅等. 中国背景地区气溶胶的观测研究. 应用气象学报, 1996, 7(4):369-405.
116. 杨东珍, 于晓岚, 颜鹏等. “93.5.5 黑风” 沙尘气溶胶的分析, 中国沙尘暴研究. 北京:气象出版社, 1997. 103-110.
117. 杨国强. 沙尘暴的成因、危害与防治. 中国水土保持, 1999, 4:27-28.
118. 杨绍晋, 陈冰如, 周明煜等. 西太平洋近海层气溶胶的物理化学性质. 科学通报, 1989, 2:122-126.
119. 杨绍晋, 杨亦男, 陈冰如, 周明煜, 吕乃平等. 近中国海域大气微量元素输入量研究. 环境化学, 1994, 13(5):382-387.
120. 杨绍晋, 杨亦男, 陈冰如等. 西太平洋上空气溶胶的来源及其化学特征的研究. 1993, 13(2):135-142.
121. 张国栋. 气溶胶中金属元素在青岛地区的分布特征及其向海中输送的探讨. 青岛海洋大学学位论文, 2001, 44-47.
122. 张金良等. 大气的干湿沉降及其对海洋生态系统的影响. 海洋环境科学, 1999, 18(1):70-76.
123. 周福民, 孙庆瑞, 王美蓉等. 北京中关村地区气溶胶的酸性测量. 环境科学, 1998, 19(2):6.
124. 朱光华, 沈新伊等. 大气气溶胶粒径分布的数值拟合. 北京师范大学学报, 1990, 27(3):309-313.

致 谢

本论文是在导师张曼平教授、冯丽娟教授的悉心指导和帮助下完成的。三年来，无论在生活或学业上，两位老师都给予了无微不至的关怀和照顾，他们渊博的知识和严谨的治学态度将使本人终身受益，作者在此向两位老师表示崇高的敬意和深深的谢意。

在论文的完成期间，许多老师和同学提供了热情的帮助，多数样品的采集以及实验的准备工作是在实验室全体同学的共同努力下完成的，再次向给予热心帮助的李先国老师、于红老师，青岛科技大学的张玉冰老师以及祁建华、张国栋、齐春华、郭全、欧明明、袁征同学表示衷心的感谢。

本文的部分实验测定工作是在海洋地质研究所完成的，在此对海地所的刘昌龄老师、林学辉老师表示衷心的感谢。

关于论文 23 页的修改

② 精密度和检出限

对同一样品溶液进行 6 次测定，结果见下表

精密度实验		
元素	浓度 (ug/ml)	RSD%
Fe	19.81	1.21
Al	35.21	1.03
Mn	0.70	0.87
Cu	1.44	3.01
Pb	0.16	5.07
Zn	1.94	2.49

对空白溶液进行 6 次测定，计算器标准偏差，以三倍的标准偏差作为检出限，结果见下表

检出限实验		
元素	6	DL (ug/10ml)
Fe	0.029	0.087
Al	0.011	0.034
Mn	0.004	0.011
Cu	0.018	0.054
Pb	0.031	0.093
Zn	0.029	0.086

③ 标准曲线

采用四点法，以 10% HNO_3 作底标，其它三点的配制依次为 (ug/ml): Al 50~150; Fe: 2~100, Mn: 0.5~5, Cu 0.2~1; Pb 0.5~5; Zn 0.5~5。气溶胶中各金属元素浓度均在此范围。