

Y 828715

分类号 \_\_\_\_\_ 密级 \_\_\_\_\_

UDC \_\_\_\_\_



# 研究生学位论文

## 青岛地区大气气溶胶中重金属 分布特征及沉降通量的比较研究

研究生姓名 王云龙

指导教师姓名 李先国 教授

申请学位级别 同等学力申请硕士学位

专业名称 环境科学

论文答辩日期 2005年5月28日 学位授予日期 2005年6月

中国海洋大学

## 青岛地区大气气溶胶中重金属分布特征

### 及沉降通量的比较研究

#### 摘 要

于 2001 年和 2002 年春季在青岛地区的八关山和高新区两个采样点采集了大气气溶胶 TSP 和 PM<sub>10</sub> 样品, 重点采集了沙尘暴天气条件下的样品; 并同时收集降尘测定总沉降通量, 收集此期间的降水测定湿沉降通量, 直接计算干沉降通量值; 采用等离子体发射光谱法对样品中的 Al、Fe、Mn、Cu、Pb、Zn 六种金属元素的浓度进行了测定。

考察了大气中总悬浮颗粒物(TSP)和可吸入颗粒物(PM<sub>10</sub>)的浓度以及 PM<sub>10</sub> 中几种金属元素的平均浓度的时间和空间分布特征, 结果表明, PM<sub>10</sub> 的平均浓度, 高新区略高于八关山; 八关山铅、镉和铜浓度高于高新区, 高新区的铝、铁浓度相对高于八关山。在时间变化上, 沙尘暴天气下的铝、铁浓度变化要较铅、镉和铜浓度大许多。

通过对气溶胶中金属元素富集因子 EF<sub>Al</sub> 的分析表明, PM<sub>10</sub> 中, Fe、Mn 对 Al 元素的富集因子在八关山和高新区均接近于 1, 可以认为 Fe、Mn 主要是由自然过程输入; 而 Zn、Pb 和 Cu 三种元素在两个点位上存在不同程度的富集, 表明与人为排放有密切的关系。

统计学分析表明, 八关山 PM<sub>10</sub> 中, 铝、铁、锰三类地壳元素之间相关系数较大, 这表明三种元素有相似的地壳来源; 锌与铜、锌与铅的相关性程度相当, 表明锌的来源与本地污染排放有一定的关系, 铜与铅的相关性较差, 表明两类元素可能有不同的排放源。

对六种金属元素在两个采样点所在区域的沉降通量作了估算, 高新区地壳元素铝、铁和锰的沉降通量略大于八关山, 而锌、铜和铅三元素的沉降通量则相反。以亚沸水为代用面测定总沉降通量, 扣除湿沉降通量后, 获得了干沉降通量值, 与沉降模型估算值进行了比较。

对催化光度法测定痕量铁的实验条件进行了探讨, 并利用改进的方法对气溶胶样品中铁的含量进行了测定。

关键词: TSP, PM<sub>10</sub>, 沉降通量, 微量金属, 青岛

# A Comparative Study on the Distribution of Heavy Metals and Their Deposition Fluxes in Qingdao Area

## Abstract

Total Suspended Particle (TSP) and Particulate Matter with aerodynamic diameter less than  $10\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ ) aerosol samples were collected at Mont Baguan and High-Tech Park in Qingdao coastal region from March 2001 to May 2002, especially during spring dust-storm period. Deposited particles were also directly collected with surrogate surfaces for the estimation of total deposition fluxes. The concentrations of six metals including Al, Fe, Mn, Cu, Pb and Zn were determined by means of ICP-AES. 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.

The results showed that the concentrations of crustal elements (Al and Fe) in eastern area (High-Tech Park) were higher than in western area (Mont Baguan), while the concentrations of anthropogenic elements (Pb, Cd and Cu) showed a reversed pattern. The average dry deposition fluxes were determined to be  $15.4\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ ,  $2.4\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ ,  $3.6\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ ,  $832\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$  and  $2021\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$  for Pb, Cd, Cu, Fe and Al, respectively. These values are obviously higher than the corresponding wet deposition fluxes, especially for crustal elements. The result suggests that, in Qingdao coastal area, dry deposition of aerosols is an important pathway for the input of trace metals as well, if not more, especially during the dust-storm period.

Enrichment factors (EFs) and other statistics methods were used to discuss the different sources of these metals in aerosol. The result shows that the  $EF_{Al}$  of Fe, Mn in  $\text{PM}_{10}$  are approximately 1, indicating these two elements were mainly supplied by wind-dust with very limited contribution from local anthropogenic source, the  $EF_{Al}$  of Zn, Pb, Cd and Cu are much higher than 1, these elevated  $EF_{Al}$  values suggest their anthropogenic nature of these heavy metals. However, it seems that the origin of Cu is not the same with Pb and Cd as indicated by

the correlation analysis, while Zn is most influenced by local specific pollution sources.

The concentrations of PM<sub>10</sub> ranged from 13.80 to 306.46  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  in 12 samples. Compared with TSP, the elements Cu, Pb, Zn are more easily distributed on PM<sub>10</sub> fraction. The correlation analysis of PM<sub>10</sub> indicated that Al, Fe and Mn are mainly originated from crust and wind-dust, and the concentrations of Cu, Pb and Zn in PM<sub>10</sub> 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 were estimated. They are compared with the model-estimated dry deposition velocities and the direct measurement (total minus wet deposition).

A new catalyzed photometric method was developed for the determination of iron, and the condition of determination has been discussed. It is demonstrated that the method is simple and convenient, yet feasible.

**Keywords:** TSP, PM<sub>10</sub>, deposition flux, trace metal, Qingdao.

## 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)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 et al, 1982; Shiler A M, 1985; Windom H L et al., 1985; Elbaz-Poulichet F et al., 1987; Shiller A M & Boyle E A, 1987; Zhang J et al., 1988)。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 et al., 1976; Rodhe H et al., 1980)。

近二十年来,国际上掀起了一股对大气气溶胶研究的热潮,国际地圈-生物圈计划(IGBP)对这方面的研究给予了极大的关注。从二十世纪九十年代中期以来,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网、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.peml.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。

国内有关研究也很活跃,包括气溶胶对生态系统的影响(江燕如,高庆先,1998)、气溶胶中PAHs对大气环境的污染(成玉等,1998;王燕,2003)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的贡献。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 主要受人类活动产生的粉尘的影响(Paode R D et al,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较大的比例。

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的一些工作, 除了对气溶胶在青岛地区的地域分布特征、沙尘暴期间变化以及向近海水域输送微量金属的作用做了研究以外, 我们对几种金属元素的来源特征、人为污染对大气环境的影响作了一些探讨, 得出了一些初步的结论。

本工作在青岛近海两个采样点收集了 2001 年和 2002 年春季的气溶胶样品, 主要集中在沙尘暴发生期间, 由于个别时间采样参数不一致, 数据可比性受一定影响。对干沉降通量的计算主要采用直接法(即收集沉降样品), 从总沉降量扣除湿沉降量得到干沉降量, 并与国际推荐值估算的结果进行比较。此外还就 Fe 的催化动力学光度法测定进行了条件探讨, 方法本身和结果的准确性还有待进一步提高。

# 1、文献综述

## 1.1 大气气溶胶概述

气溶胶严格上讲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)。气溶胶化学成分复杂,其颗粒物可以作为大气中的反应表面或催化剂,颗粒态的金属在环境生态和生物地球化学循环中起着重要的作用(张曼平等,2002),它可通过大气传输沉降于海洋,影响海水的化学组成,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)。海洋既是大气气溶胶的源,又是大气气溶胶的汇,其对大气气溶胶的影响也正日益受到气象学家、化学家、环境科学家的普遍重视,沿岸大气具有物质来源复杂、含量高、入海通量大、季节变化显著等特征,更加受到人们的关注。

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

颗粒物浓度是描述大气气溶胶特性的最基本的重要物理量。表示颗粒物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。

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。

在自然条件下,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(或称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。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气象条件。

## 1.2 大气气溶胶的研究

### 1.2.1 大气气溶胶的组成

由于气溶胶参与大气活动并与成云过程有关,研究气溶胶中微量元素含量及分布特征,对了解自然界和人类活动中污染物的长距离输送、以及对大气环境和海洋生态环境的影响具有十分重要的意义。

国外对海洋上空的气溶胶进行了不少研究(Maenhaut W et al., 1983; Raemdonck H et al., 1986; Parungo E P et al., 1986a; Parungo E P et al., 1986b)。Kubilay(Kubilay N, 1995)对黑海上空大气颗粒物的化学组成及含量作了研究,Rejas 等 (Rejas C M et al., 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在靠近海面处浓度最高,而且都有一定富集。Arimoto 等(Arimoto R et al.,1995)测定了北大西洋上空中的痕量元素,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 et al.,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 et al., 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。Radlein 和 Heumann (Radlein N et al., 1992) 测定了输送到欧洲的气溶胶经过太平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,受东亚大陆气溶胶源区和东亚季风气候的影响,近中国海气溶胶浓度呈现明显的季节分布和地理分布,大量的地壳源和污染源气溶胶可通过大气输送到海上,其中春季经大气向黄海输入的矿物气溶胶达到经河流和大气输送入量的 40%以上。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、杨绍晋等(董金泉等,

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(或称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。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气象条件。

## 1.2 大气气溶胶的研究

### 1.2.1 大气气溶胶的组成

由于气溶胶参与大气活动并与成云过程有关,研究气溶胶中微量元素含量及分布特征,对了解自然界和人类活动中污染物的长距离输送、以及对大气环境和海洋生态环境的影响具有十分重要的意义。

国外对海洋上空的气溶胶进行了不少研究(Maenhaut W et al., 1983; Raemdonck H et al., 1986; Parungo E P et al., 1986a; Parungo E P et al., 1986b)。Kubilay(Kubilay N, 1995)对黑海上空大气颗粒物的化学组成及含量作了研究,Rejas 等 (Rejas C M et al., 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在靠近海面处浓度最高,而且都有一定富集。Arimoto 等(Arimoto R et al.,1995)测定了北大西洋上空中的痕量元素,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 et al.,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 et al., 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。Radlein 和 Heumann (Radlein N et al., 1992) 测定了输送到欧洲的气溶胶经过太平洋上空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,受东亚大陆气溶胶源区和东亚季风气候的影响,近中国海气溶胶浓度呈现明显的季节分布和地理分布,大量的地壳源和污染源气溶胶可通过大气输送到海上,其中春季经大气向黄海输入的矿物气溶胶达到经河流和大气输送入量的 40%以上。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、杨绍晋等(董金泉等, 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、杨绍晋等(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, 119°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,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 $\mu\text{m}$ 以下的颗粒,即大气中总悬浮颗粒的(TSP)。
- (2) 空气动力学直径小于或等于10 $\mu\text{m}$ 的颗粒物(PM<sub>10</sub>)。
- (3) 空气动力学直径小于或等于2.5 $\mu\text{m}$ 的颗粒物(PM<sub>2.5</sub>),

其中PM<sub>10</sub>是人体可吸入粒子,PM<sub>2.5</sub>是能够进入人体肺泡的颗粒物,因此研究PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>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PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>-PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>的污染规律和分布特征,结果表明兰州市仍以尘污染为主,PM<sub>10</sub>在TSP中平均占33%左右,而PM<sub>2.5</sub>占了PM<sub>10</sub>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  $PM_{2.5}$ 、 $PM_{2.5}-PM_{10}$ 、 $PM_{10}$  的监测结果, 结果表明, 1995 年  $PM_{2.5}$  年平均浓度为  $57-160 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 比美国 1997 年颁布的标准值 ( $15\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) 高 2.9-9.7 倍,  $PM_{10}$  年均值为  $95-273 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。除武汉市 1 个对照点外, 其余 7 个监测点的  $PM_{10}$  均超过我国空气质量二级标准( $100\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) 28%-173%。比美国标准( $50\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) 超过更多, 说明污染是相当严重的。用 XRF 分析了  $PM_{2.5}$ 、 $PM_{2.5}-PM_{10}$  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。王珉等(王珉等, 2001)从 1997 年 9 月至 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、 $PM_{10}$ 、 $PM_{2.5}$ )的质量浓度。气溶胶中直径  $<2.5\mu\text{m}$  的细粒子质量浓度约占 TSP 总浓度的 50%;  $<10\mu\text{m}$  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  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ , 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(王玮等, 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  $PM_{2.5}$  的质量浓度、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  $PM_{10}$  中都占有很高的比重, 而  $PM_{2.5}$  的酸度也远远高于 TSP 和  $PM_{10}$ , 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(吴国平等, 1999)为研究我国广州、武汉、郑州、重庆 4 城市中  $PM_{2.5}$  和  $PM_{10}$  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  $PM_{2.5}$ 、 $PM_{10}$  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。

李放等(李放等, 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。胡欢陵等(胡欢陵等, 1991)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。邱金桓等(邱金桓, 1995; 邱金桓等, 1997)等人应用常规气象观测资料的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。毛节泰(毛节泰, 1997)对中国地区气溶胶的辐射特性做了系统的研究, 建立了一个中国地区在气候模式研究中适用的大气气溶胶模型, 提供不同季节气溶胶的辐射特性。

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)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(质子 X 荧光法)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, 以及数值拟合求得的分布参数在发生源推断中的应用。Rajendra 等(Rajendra et al., 1998)在 Chicago、Lake Michigan、South Haven 三点测定了夏、秋、冬三季 Pb、Cu、Zn 在 0.1-100 $\mu\text{m}$  的粒径分布。Peter 等(Peter F et al., 1998)测定了 0.059-100 $\mu\text{m}$  之间 12 个区间段 As、Ca、Mg、Se、Sb、V、Zn、S 几种元素的粒径分布。陈立奇等(陈立奇等, 1998)研究了台湾海峡西部海域大气中金属的浓度和粒度分布, 发现大气颗粒物的 Fe 的粒径分布呈现双峰, Al 主要分布在 $\leq 2.1\mu\text{m}$  粒径上, Na 主要分布在 $\leq 3.6\mu\text{m}$  粒径上, 而 Cu、Pb、Cd 则主要分布在 $\leq 0.52\mu\text{m}$  的小颗粒上。Koutsenogii (Koutsenogii P, 1997) 通过粒子显微计数测定了粒径在 0.1-10 $\mu\text{m}$  之间的气溶胶中的尺寸分布。Kertészd 等 (Kertészd et al., 2000) 用总体 PIXE 技术研究了城市 and 某岩洞内气溶胶的粒径谱, 并用质子微探针分析了单个气溶胶粒子。刘平生等(刘平生等, 1994) 测定了近中国海域上空不同粒径大气颗粒物中 14 种元素的浓度、粒径分布, 结果表明不同来源、不同化学性质的元素, 其浓度粒径分布也是不同的。

沉降速率分为干沉降速率和湿沉降速率, 是研究大气气溶胶沉降通量最重要的部分之一, 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大小、风速、接收(沉降)表面的物理化学性质、大气稳定性以及相对湿度。此外, 还必须考虑颗粒物的整体粒径分布(Arimoto R et al., 1989; Dulac F et al., 1989; Gao Y et al., 1996)。有 2 种途径可以得到气溶胶粒子干沉降速率值: 一是采用海洋污染科学问题专家组(GESAMP)建议的沉降速率推荐值(GESAMP, 1989), 即 $< 0.1\mu\text{m}$  粒径的颗粒为  $0.1\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $> 1\mu\text{m}$  粒径的颗粒为若干  $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ; 二是通过干沉降模型, 计算处理出污染物质的干沉降速率。Williams (Williams R W, 1982) 通过改进早期的阻力模型, 提出了气溶胶粒子在天然水表面的干沉降模型, 该模型选取一定的参考高度(10 米), 将低于该高度

的大气分成湍流层和沉降层, 粒子在 2 层中的传输分别受湍流转移、重力沉降和湍流阻抗、水面阻抗的控制; 并考虑了波浪破碎、大风时飞沫形成和潮湿区域的粒子增长效应。刘毅等(刘毅、周明煜, 1999)用 Slinn 提出的 1 个 2 层模式(常通量层和沉积层)计算了气溶胶中的干沉降速率, 主要考虑了重力沉降、湍流运动、碰并和布朗运动对于沉降过程的影响。王喜全(王喜全, 1998)用“二层”模式(贴近表面层和近地表面层)给出了一个适用于污染物输送模式的粒子干沉降参数化方案, 比较详细地考虑了近地面层的气象条件、地表特性和气溶胶粒子的物理化学特性的影响。冯丽娟等(冯丽娟等, 2004)提出了用亚沸水代用面法直接收集降尘测定金属的干沉降通量。

杨绍晋等(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 et al., 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, 表明地壳元素比人为元素有更大的沉降速率。Peter 等(Peter F V et al, 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  $4.0\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  时, 对于粒径在  $0.09\text{-}0.53\mu\text{m}$  的粒子沉降速率平均为  $0.006\pm 0.005\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ , 同时他们将测定结果与 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方面。Duce 等 (Duce et al., 1991) 详细讨论了微量物质对海洋的大气沉降(包括干、湿沉降)通量的估算, 仔细研究了气溶胶和各种气体的大气输送过程及清除(迁移)机理和它们的物理及化学特征。刘昌岭等(刘昌岭和张经, 1996)论述了气溶胶中重金属向海洋中的沉降通量。张金良等(张金良等, 1999)综述了近 20 年来对大气干湿沉降的研究工作。Caffrey 等(Caffrey et al., 1998)运用化学质量平衡沉降(CMBD)模型确定了系列特定粒子尺度的沉降速率。盛立芳等(盛立芳等, 1998)讨论了通量-梯度关系(K 理论)在估计由大气进入海面的物质通量中的应用。Klassen 等(Klassen and Roberge, 1999)建立了一个污染物传输的质量传输模型, 理论上预测了大气侵蚀程度。

在干沉降方面, Duce 等 (Duce R et al, 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。

Maring 等(Maring H B et al, 1989)认为大气源的 Al 是大洋中溶解 Al 的重要来源。Arimoto 等 (Arimoto R et al, 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 et al, 1985; Gray J G et al, 1991)。基于太平洋上空气溶胶的研究成果, Arimoto 等(Arimoto R et al, 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 et al, 1986; Lote-Pilot M D, et al 1988)研究了撒哈拉沙漠沙尘,得出其大气输入对西北地中海、大西洋的沉积贡献非常明显。R.J.Vong (Vong R J, 1990)研究了亚洲的  $\text{SO}_2$ , 认为它几乎全部转化成  $\text{SO}_4^{2-}$ 气溶胶,但大部分在途中被清除。Irwin 等(Irwin J G et al, 1998)研究智利的 Valparaiso 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 et al, 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地球化学循环有着重要意义。刘昌岭等(刘昌岭等, 1996)在研究了颗粒态重金属通过河流与大气向海洋输送后指出: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。Zhang (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,尘沙沉降通量约为  $40 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ ,而在夏、秋多雨季节约为  $10 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ ,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的影响。估计进入中国海的沙尘通量为  $53.7 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ ,比北太平洋中部地区要高出许多。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;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看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, 1996b)根据中国东部海域气溶胶及分级采样资料,计算出黄海、东海及以南海域沙尘气溶胶的代表铝每月干沉降通量分别为 42.8、18.3、5.2  $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$ 。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、10.5  $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$ 。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、1.8  $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ ，污染元素总沉降通量以春季最大，夏、秋次之，冬季最小。Yi 等 (Yi et al., 2001) 利用测定的通量和不同粒径范围的大气浓度得到了几种元素总的干沉降速率。Injuk (Injuk et al., 1998) 测定了 16 种痕量和其他元素对北海的输入，并运用 Slinn-Slinn 模型从测量的气溶胶浓度计算了这些元素的干沉降通量。Zufall (Zufall et al., 1999a) 通过数字模拟粒子在波浪表面的轨迹，考察了波浪对干沉降速率的影响，并对波浪和平滑表面粒子的干沉降进行了风道实验，估计了水面上的波浪对干沉降速率的加强效应 (Zufall et al., 1999b)。

在湿沉降研究方面，Zhang J 等 (Zhang J, 1994a; Zhang J et al., 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营养盐含量的一小部分 ( $\leq 10\%$ )，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 et al, 1991) 指出，雨水中的  $\text{NO}_3^-$  能增加叶绿素 a 的产量，而  $\text{PO}_4^{3-}$  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 et al, 1983)、J. N. Galloway 等 (Galloway J N et al, 1982; Galloway J N et al, 1983; Galloway J N et al, 1984; Galloway J N et al, 1989)、E. Sanhueza 等 (Sanhueza E et al, 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结论：背景点降水的酸度都很高，基本上由  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、有机酸 ( $\text{HCOOH}$ 、 $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) 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。对纯海洋地背景点来说， $\text{H}_2\text{SO}_4$  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沉降量。目前样品采集主要有滤器采样器、撞击采样器和代用面采样器 (张曼平等, 2002)。滤器采样器采用过滤原理，一般是用收集器把进入采样器的各种尺度的粒子全部收集起来，有时用孔径不同的两个或几个滤器，把粒子按尺度分成 2 部分或几部分分别收集起来，使用的滤膜

有 Teflon、Zufluorpore 膜、Nuclepore 膜、Whatman 41#膜, 其中 Nuclepore 膜的重金属本底值最低; 撞击采样器采用撞击原理, 样品空气中的气体成分绕过收集器, 而粒子因惯性而撞击在收集器上, 常用的有安德森(Anderson)分级采样器、Sierra 235 型阶式撞击采样器; 代用面采样器采用 1 个人工表面来尽可能地模拟干沉降发生的天然表面, Keeler G J 等 (Keeler GJ et al, 1995)等使用飞盘形、刀尖形的代表面直接测定沉降通量, Paode、Zufall 等 (Paode R D et al, 1998; Zufall M J et al, 1998)使用置于风向标上的具有 SLE(Sharp Leading Edge)的干沉降盘, 在每张盘上覆盖有 4 张涂有 Apezion L 油脂(约 5 $\mu$ m)的 Mylar 带来收集干沉降粒子, Golomb 等(Golomb et al, 1997)以 2-4L 的去离子水模拟天然水面, 用标准的桶型干/湿收集器收集干、湿沉降样品, 这样的采样器均采用自然沉降的原理, 只是所用代用面不同, 以尽可能减少粒子反弹, 模拟真实的沉降过程。这 3 类收集方法中, 代用面采样器收集的气溶胶粒子的尺度是最宽的, 忽略粒子反弹, 基本上可以收集所有尺度的颗粒; 滤器采样器采集的是粒径大于滤膜孔径的粒子, 但当膜孔被阻塞后, 小于膜孔的粒子也会被收集; 而撞击采样器可以按不同的粒径分级收集较宽尺度范围的粒子。这些收集方法彼此间可以取长补短, 收集到不同尺度范围的气溶胶颗粒, 可以根据研究目的选择 1 种或几种联用, 以便更好地研究气溶胶的物理、化学性质。其中撞击采样器是目前较好的采集方法。

国内学者对于干沉降通量的研究多采用干沉降模型(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( $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ );  $V_d$ : 干沉降速率( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ );

$C_a$ : 某种物质在大气颗粒物中的浓度( $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ )。

湿沉降通量的直接测定是在一定时间收集降水, 并测定其中化学物质浓度。其中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( $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ );  $p$ : 年降雨量( $\text{m} \cdot \text{a}^{-1}$ );  $C_r$ : 某种物质在雨水中的浓度( $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ )

通过直接测定采集的雨水样, 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, 采样效率、样品玷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):

$$F_r = p * S * C_a * \rho^{-1} \quad (F_r: \text{湿沉降通量}, p: \text{年降水量}, S: \text{冲刷因子}, \rho: \text{大气密度})$$

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,并成为一个活跃领域。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。当矿物进入海洋后,大气总铁量的10%-50%能迅速溶解。大气中铁大部分以 $\text{Fe}^{2+}$ 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 $\text{Fe}^{2+}$ 作为营养元素应该能被浮游植物迅速利用;(3)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。张曼平等(张曼平等,2002)认为应继续关注下列问题:(1)由于气溶胶本身很大的时空变动性和研究者所用的方法、仪器的不同,使得数据缺乏可比性,给数据的归纳和分析及获取有全面代表性的资料带来一定的困难,亟待规范;(2)气溶胶粒子及其负载微量金属的形态分析;(3)气溶胶粒子干沉降速率准确、可靠的实验测定;(4)气溶胶对生物和人体健康的生理效应,等等。

#### 1.2.4 沙尘气溶胶的研究

沙尘气溶胶,或称为矿物气溶胶,是对流层气溶胶总量的一半。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,每年春季,在一定的天气条件下会产生沙尘暴,扬起的沙尘约有一半能通过大气输送到日本、北太平洋及更远地区,对环境与气候产生重要影响。利用多年的现场观测实验,中国学者对强沙尘暴的成因、沙尘气溶胶的物理化学特性及其输送过程做了全面的研究。这方面主要研究工作可以概括为强沙尘暴的成因、特征及变化趋势,沙尘气溶胶的化学特性和浓度变化规律,沙尘气溶胶的输送过程及其影响三个方面。

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 et al,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受于零。另有许多学者(贺哲等, 2000; 王宝鉴等, 2000; 杨国强等, 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。Zhou 等人(Zhou mingyu et al. 1994; Zhou mingyu et al, 1996)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、周明煜等(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。刘毅等(刘毅、周明煜, 1999)运用多元线性回归分析结合气溶胶观测资料和气象资料计算了春季沙尘气溶胶浓度变化规律。庄国顺等(庄国顺等, 2001)研究了2000年我国沙尘暴的组成、来源、粒径分布及其对全球环境的影响。张曼平等(张曼平等, 2002)认为应关注沙尘气溶胶的成因、传输、沉降、归宿等问题。

### 1.3 气溶胶的分析方法

对气溶胶中的化学成分进行准确测定, 是研究物质特别是金属元素以气溶胶为载体参与生物地球化学循环的定量基础, 国内外学者普遍开展了对气溶胶样品成分的测定研究。

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 射线荧光光法(PIXE)、X 射线荧光分析(XRF)、电子微探针(EPMA)等方法。

每一种元素的原子不仅可以发射一系列固定的特征谱线, 也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、强度与样品中元素种类和浓度的对应关系, 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(AAS)。AAS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, 1997)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, 检出限在  $1.9 \times 10^{-12} \sim 1.6 \times 10^{-10}$  g。Ten Brink 等(Ten Brink et al, 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。李连科等(李连科等, 1997)详细讨论了用大流量采样器和 Whatman 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  $1.8 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $1.41 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $1.71 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ , 并进一步利用 AAS 法研究了大连海域大气气溶胶中元素和高

子浓度、富集程度、相互关系等物理、化学特征(李连科等, 1996)。Piña 等(Piña A et al, 2000)等人在墨西哥一冶金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 等(Ridame C et al, 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, 所有分析金属重现性在 0~5%, 得出人为源金属(Cd、Zn 和 Pb)的大气浓度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(ICP-AES)和等离子体质谱(ICP-MS)也是常用的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, 1998b)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; 运用同样的方法分析了青岛市区大气颗粒物中重金属元素的浓度及季节变化规律, 并对其来源进行了初步的探讨(刘昌岭等, 1998a)。林学辉等(林学辉, 1998)建立了用 ICP-AES 直接测定消化处理后样品中金属元素的方法, 检出限在  $0.2\sim 11\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 样品测定 6 次的精密度  $\text{RSD}<1.2\%$ , 样品加标回收率为 98.6~105.0%。Golomb 等(Golomb D et al, 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 Znahant 的干湿沉降速率。Paode 等(Paode R D et al, 1998)采用 ICP-MS 分析了气溶胶中 Pb、Zn、Cu 的含量, 测量了这些人为源金属的干沉降通量和粒径分布。丁中华等(丁中华等, 1996)用 ICP-AES 定量分析了大同市大气颗粒物中所含的金属元素, 其中水溶性金属有 19 种, 酸溶性金属有 24 种, 为控制污染提供了可靠的数据。

中子活化分析法(INAA)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 INAA 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、煤飞灰中的元素, 计算出元素在各种形态中的分配比例。Gao Y 等 (Gao Y et al, 1992) 用 INAA 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--5MeV 的质子束, 质子束在样品靶室前先通过一个辐射室使其强度均匀, 然后通过一系列聚焦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器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, 在国内许多研究中也应用(孙昌年等, 1989; 梁保英, 1992; 王文兴等, 1992; 刘平生等, 1994)。

X 射线荧光分析法(XRF)是利用高能 X 射线代替质子束做激发源的荧光分析方法, 其基本工作原理与 PIXE 类似, 只是灵敏度较低。另外, XRF 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。XRF 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(蔡晨霞等, 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颗粒物化学特征的差异。滕恩江等(滕恩江等, 1999)用 XRF 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(EPMA)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 EPMA 能直接观测直径约为 1 微米的单个粒子形状,并能分析其中比 Na 重的元素的相对含量。Wang J 等 (Wang J et al, 2000) 用 EPMA 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重要通道,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。

由于缺乏对沉降通量的直接、可靠、准确的测定方法,通常用沉降模型方法间接估算大气气溶胶的入海通量,较少的局部测定可用于对模型的交叉验证实验,实验的缺乏对模型的评估带来了很大的困难,在一定的情况下,可考虑用长时间尺度的数据对通量估算值进行验证。

催化动力学光度法测定 Fe(III) 有较高的灵敏度。庄会荣等人(庄会荣等, 2001) 研究发现,在稀硫酸介质中,痕量 Fe(III) 对过氧化氢氧化靛红的褪色反应有强烈的催化作用,据此研究了反应速率方程和反应级数,建立了催化光度法测定痕量 Fe(III) 的新方法。

#### 1.4 本论文的研究内容及目标

本工作在青岛近海沿岸设置了三个观测点,集中 2001 年、2002 年春季对青岛地区气溶胶进行了观测,包括 TSP、PM<sub>10</sub> 中金属元素的研究及与环境监测数据的比较;利用亚沸水为代用面进行了干沉降通量直接测定,与模型间接估算值进行了比对;利用催化动力学光度法分析气溶胶中的 Fe(III) 等。

本文的目标是对青岛地区不同功能区大气气溶胶的特征进行比较研究,了解其分布特征;并运用已有的干沉降模型,结合干沉降的直接测定,预测青岛地区不同粒径区间粒子的干沉降速率和通量。

## 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处理，得到亚沸蒸馏水，实验中所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，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，直到滤膜恒重，称重(两次称量的质量相差不超过 0.5 mg)，将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、取膜用的塑料镊子、存放膜的培养皿、存放样品的聚乙烯袋、采集湿沉降和总沉降样用的采样桶和盆，以及棕色周转瓶、淀帚、处理样品用的瓷坩埚等都用稀酸浸泡一周，分别用蒸馏水，亚沸水依次清洗 3 遍，在超净实验台中晾干备用。所有上述材料（或器材）在实验室和采样点间的运输过程中都用聚乙烯袋密封。

### 2.2 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 2.1 所示。

表 2.1 JY-38S 型等离子体单道扫描直读光谱仪工作参数

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 <sup>-1</sup>	深夜提升量	1mL·min <sup>-1</sup>	阳流	0.38A
屏蔽气流量(Ar)	0.3L·min <sup>-1</sup>	观测高度	15mm	积分时间	1s
冷却气流量(Ar)	1.2L·min <sup>-1</sup>	阳压	3.8kV		

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(青岛计量所鉴定)

100 级洁净工作台 (苏净集团)

电热恒温水浴锅（上海市实验仪器厂）  
 石英亚沸蒸馏器（江苏省金坛市医疗仪器厂）  
 电子分析天平（上海精科天平厂）  
 PHS-2 型酸度计（上海雷磁仪器厂）  
 聚四氟乙烯消化罐（青岛静宇橡塑化工设备公司加工）  
 0.4 $\mu\text{m}$  聚碳酸酯核孔滤膜（清华大学核能技术设计研究院）  
 工艺超纯盐酸：10%(体积分数)（上海央泽精细化学品厂）  
 优级纯硝酸（上海试剂一厂）  
 优级纯高氯酸（桃浦化工厂）  
 优级纯氢氟酸（上海致冷剂厂）  
 色谱纯氯仿（山东省禹王实业总公司化学试剂厂）  
 分析纯乙二醇（天津博迪化工有限公司）  
 自动进样器  
 塑料镊子、90mm 培养皿  
 VIS-7220 型紫外可见分光光度计（北京瑞利分析仪器公司）  
 KS-3000 型超声波清洗器（宁波科生仪器厂）  
 Fe 标准溶液：0.1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，由铁标（国家海洋局一所）配制成储备液。使用时用亚沸水稀释至 1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的工作液。  
 靛红溶液：1.0 $\times 10^{-3}$   $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ （生物染色剂靛蓝胭脂红，华东师范大学化工厂）  
 过氧化氢（分析纯）：1.8%(体积分数)（青岛江山化学试剂厂）  
 硫酸（优级纯）：0.02  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ （济南试剂总厂）  
 分析纯浓磷酸（青岛江山化学试剂厂）  
 除特殊说明外，试剂均为分析纯，并用亚沸水配制。

## 2.3 样品的采集

### 2.3.1 采样地点与频率

本工作在青岛近海沿岸设置了三个采样点，采样点的设置以及所代表区域如图 2-1 所示，采样点附近不应有高大建筑物，并避开局部污染源。1 号和 2 号采样点 TSP、PM<sub>10</sub> 的采集频率为每月三次，在沙尘发生的时间，及时进行采样。并同时 2 号和 3 号点位同步采集总沉降样品，每月采集一次，逢降水，采集降水样品。

## 2.3.2 采样方法

### 1、气溶胶样品的采集

到达采样点后，将处理好的核孔滤膜用塑料镊子从一次性培养皿中取出，装入大气采样器的采样头，并用支架将采样头固定于高处，记录空气流量表的初始读数和开始时间，启动采样器。为保证采集的样品量，使采集的样品具有代表性，采样时间一律设置为 8 小时，空气进气量在 30-40 立方米，采样结束后记录空气流量表读数，并将滤膜取出装入原培养皿中，在操作中注意使用洗净的塑料镊子和一次塑料手套，以防玷污样品。

### 2、湿沉降样品的采集

用塑料采样桶采集湿沉降样品。

A. 降雨量 $\leq 0.7\text{mm}$ ，丢弃。

B. 降雨量 $> 0.7\text{mm}$ ，将雨水倒入棕色周转瓶中。根据雨水的体积加入 0.4%的  $\text{CHCl}_3$ ，盖紧瓶盖，摇匀，运回实验室存放于暗处并尽快处理分析。

### 3、总沉降样品的采集

集尘盆在放到采样点之前，加入乙二醇（加乙二醇水溶液既可以防止冰冻，又可以保持盆底湿润，还能抑制微生物及藻类的生长）80mL，添加亚沸水 300mL（以占满盆底为准），放到支架上，开始收集样品。记录放盆的地点，盆号和时间。

取盆时应核对地点、盆号并记录取盆时间。在夏季多雨季节，应注意盆内积水情况，为防止水满溢出，及时更换新盆，采集的样品合并后测定。

## 2.4 样品的处理

气溶胶样品采集后，载有气溶胶粒子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 0.5 mg），将样品膜折成适当大小后置入聚四氟乙烯消化罐中，加入 2.0mL 硝酸、2.0mL 高氯酸，加盖，在可控温加热板上 160℃左右消化 3-4 小时，取下冷却至室温，再加入 2.0mL 氢氟酸，打开盖在 160℃左右加热直至蒸干（一般为 2 小时左右），这时消化罐的样品会变为略呈黄色的干渣，冷却至室温后加入 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乙烯瓶中，放入冰箱在 4℃保存，待测。

总沉降样品取回后，用塑料镊子将落入盆内的树叶、昆虫等异物取出，并用亚沸



水将附着在上面的细小尘粒冲洗下来后扔掉，并用淀帚（淀帚是在玻璃棒的一端套上一小段乳胶管，然后用止血夹夹紧，放在 105°C 的烘箱中，烘 3 小时后使乳胶管粘和在一起，剪掉不粘和的部分制得，用来扫除尘粒）将容器壁擦洗干净，将盆内溶液和尘粒全部转入 500mL 烧杯中，在电热板上蒸发，使体积浓缩到 10-20mL，冷却后用纯水冲洗杯壁，并用淀帚把杯壁上的尘粒擦洗干净，将溶液和尘粒全部转入到已恒重的 100mL 瓷坩埚中，烘干，按前述方法称量至恒重。

湿沉降样品取回时，记录降水量和降水时间，测其 pH 值后，在洁净台内过滤雨水样品，所用滤膜为 0.45 $\mu\text{m}$  的醋酸纤维滤膜。过滤后的雨水样品密封，并置于暗处保存，待分析。注意不要放在气温过高的地方，也不要将样品放在冰箱中冷藏或冷冻，以免造成雨样体积或组成的变化。分析前，湿沉降样品按照同样方法蒸发、烘干处理。

将与采样操作等量的乙二醇水溶液放入 500mL 的烧杯中，在电热板上蒸发浓缩至 10-20 毫升，然后将其转入至已恒重的瓷坩埚中蒸发至干，放入干燥器中干燥，称至恒重（两次称量之差小于 0.4mg）。

上述烘干后的样品按照处理气溶胶样品相同的方法用酸消化，并定容后测定。

## 2.5 ICP-AES 分析方法的讨论

### 2.5.1 精密度和检出限

按文献(田金改, 1995)对同一样品(10mL)和空白溶液分别测定 9 次，计算其相对标准偏差和检出限见表 2.2。

表 2.2 ICP-AES 方法的精密度和检出限

元素	浓度( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )	RSD (%)	DL( $\mu\text{g}/10\text{ mL}$ )
Fe	21.82	1.24	0.088
Al	36.41	1.13	0.033
Mn	0.76	1.07	0.016
Cu	1.64	2.01	0.057
Pb	0.14	4.09	0.091
Zn	2.06	2.59	0.087

### 2.5.2 回收率实验

向一样品溶液中加入标准溶液，测得回收率见表 2.3。

表 2.3 回收率实验

元素	样品含量 ( $\mu\text{g}$ )	加入量 ( $\mu\text{g}$ )	测得值 ( $\mu\text{g}$ )	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

## 2.6 计算

### 2.6.1 气溶胶中金属的总浓度

对于气溶胶中金属的总浓度采用以下公式计算：

$$C_m = \frac{(C - C_0) \cdot V_0}{V_s}$$

式中：

$C_m$ —气溶胶中金属元素含量( $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ )

$C$ — 样品溶液中金属元素含量( $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ )

$C_0$ —空白溶液中金属元素含量( $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ )

$V_0$ —样品溶液体积( $\text{cm}^3$ )

$V_s$ —大气采样体积( $\text{m}^3$ )

### 2.6.2 干沉降通量的直接计算

干沉降通量的直接计算按以下公式计算：

$$W_d = W_t - W_w \quad (1)$$

其中： $W_d$ 为单位时间单位面积干沉降重量值 (g)；

$W_t$  为单位时间单位面积总沉降重量值 (g);

$W_w$  为单位时间内单位面积湿沉降重量值 (g);

$$F_d = W_d \times T^{-1} \times S^{-1} \quad (2)$$

其中:  $F_d$  代表单位时间单位面积的干沉降通量;

$W_d$  为代用面收集到的颗粒物或元素质量;

$T$  为净收集时间 (总沉降采集时间扣降水时间);

$S$  为代用面的有效面积。

### 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的痕量重金属元素参与生物化学循环的重要载体，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，从而影响降水量。同时，气溶胶粒子又是大气化学反应的界面，它们的沉降可清除大气中的许多成分；二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  $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ，在城市污染区和沙漠地带为  $60\text{-}200 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ，严重污染区可达  $2000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。据 1983 年中国 33 个城市统计，悬浮颗粒五年日平均为  $600 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ，北方城市为  $870 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ，南方城市为  $330 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。1988 年中国城市悬浮颗粒物浓度及其分布与 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，主要来源于沙漠和干旱地区的风蚀及随风扬起的沙尘。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地区，并进一步向中国近海和大洋输送，从而危及和影响人类赖以生存的自然环境。因此对作为沿海地区的重要工业城市青岛进行沙尘暴及正常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 青岛地区大气颗粒物的浓度

图 3.1 为大气颗粒物浓度在青岛地区两个采样点的 TSP 变化图。

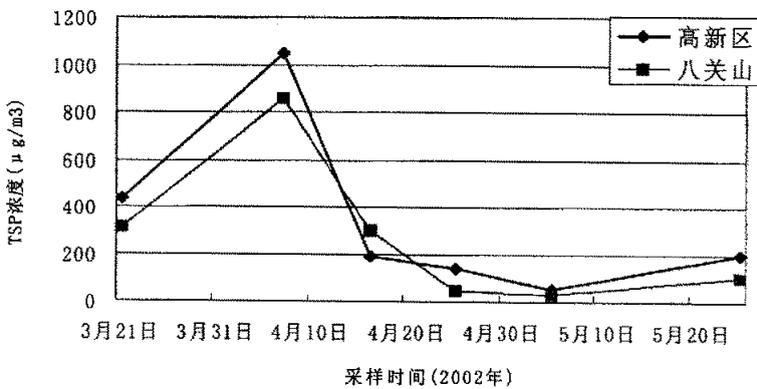


图3.1 高新区与八关山TSP浓度对比

从图中可观察到，在 4 月 7 日出现了沙尘暴天气，致使两地 TSP 浓度达到最大值，之后天气逐渐好转，到 4 月 20 日后基本恢复正常。并且，高科园恢复正常所需的时间

较短，而八关山相对较长。总体上来看，高新区的浓度要大于八关山的。就其原因主要是由于近些年，高新区工业发展较快，施工建筑频繁，以及其他一系列人为活动的影响加剧所造成的。而八关山所处市南区，近些年发展相对平稳。因此，尽管高新区所处地理位置不易受沙尘袭击，但人为影响在这方面起了主要作用，使得高新区 TSP 的浓度要大于八关山的。

### 3.2 青岛地区气溶胶中金属元素的分布特征

我们在青岛地区两个沿海站位采集了春季及沙尘暴期间的大气气溶胶样品，对其中酸可溶态的浓度作了分析，初步了解了上述元素的基本分布特征。

表 3.1 2002 年春季 TSP 中金属元素浓度的平均值 ( $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ )

金属元素	Al	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn
高新区	21204	12300	303.4	49.8	130.2	260.1
八关山	12138	7172	169.3	13.3	56.8	83.3

其中，地壳元素 Al、Fe 含量很高，地壳元素 Mn 相对于人为元素要高，人为元素 Zn、Pb、Cu 的浓度依次降低；从位置上看，高新区点位各元素的含量均高于八关山点位的含量，说明一方面在春季沙尘期间，高新区受到更大的影响，另一方面高新区作

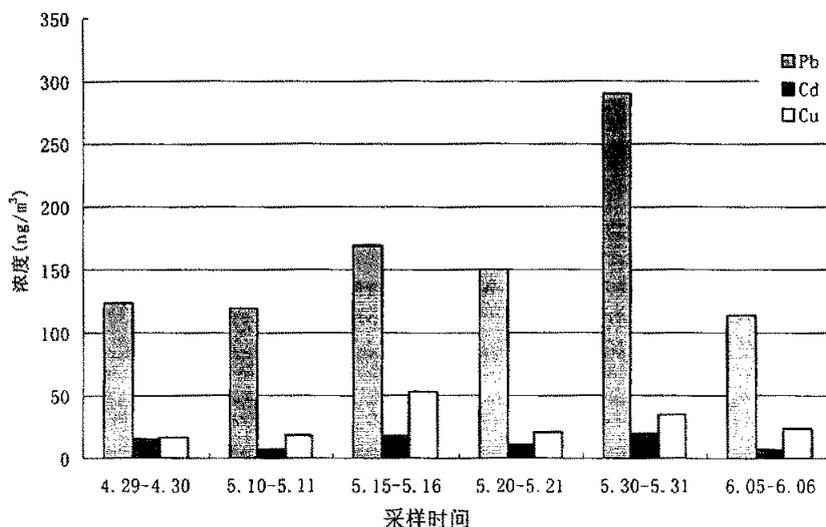


图 3.2 高新区 2001 年 TSP 中污染元素含量

为一个开发建设活动较集中的区域受人为影响大于八关山。

图 3.2 表明, 在大气气溶胶的污染元素中铅含量较高, 而镉、铜的含量相对接近, 说明铅在大气中占的污染负荷最大, 且青岛地区可能有人为的铅排放源(或是禁燃含铅汽油以前残留所致), 而镉的人为排放情况相对较少。

## 4. 青岛地区大气气溶胶中 PM<sub>10</sub> 的研究

### 4.1 PM<sub>10</sub> 中元素的浓度分布特征

大气中 PM<sub>10</sub> 的含量用来衡量可吸入颗粒对人体健康造成的危害,是大气质量的重要指标。对小粒径粒子中痕量金属的监测,有重要的意义。2001 年和 2002 年春季,在青岛八关山山顶和青岛高新区环境监测站楼顶用 PM<sub>10</sub> 采样器采集大气气溶胶样品,消化处理后分析其中痕量元素的浓度。结果示于图 4.1-4.5。

从图 4.1 和 4.2 可以看出,高新区的铝、铁浓度相对高于八关山,其中铝的浓度变化范围为 884-12275 ng·m<sup>-3</sup>,铁的浓度变化范围为 401-5934 ng·m<sup>-3</sup>;这说明高新区的 PM<sub>10</sub> 更容易受到地壳元素的影响,与当地较多的建设开发活动有一定的关系。

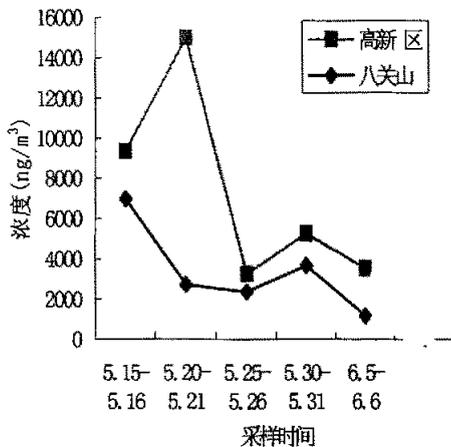


图4.1 2001年春季PM<sub>10</sub>中铝浓度图

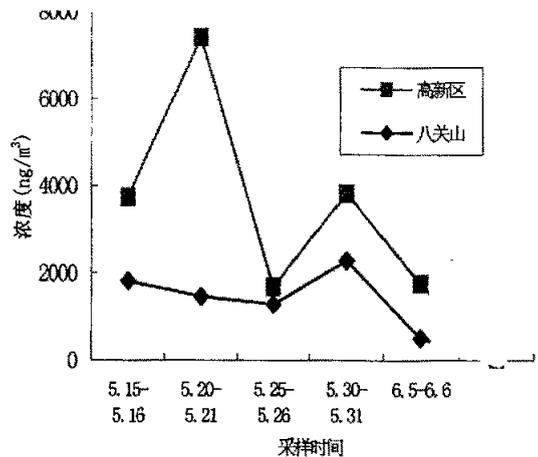


图4.2 2001年春季PM<sub>10</sub>中铁的浓度图

而从图 4.3、4.4 和 4.5 中可以看出,八关山铅、镉和铜浓度高于高新区,其中铅的浓度变化范围为 301-529 ng·m<sup>-3</sup>,镉的浓度变化范围为 15.8-53.3 ng·m<sup>-3</sup>,铜的浓度变化范围为 13.8-50.8 ng·m<sup>-3</sup>,说明高新区的 PM<sub>10</sub> 受污染状况相对于八关山的轻一些,这可能是由于八关山地处市中心,各种人为活动频繁(如交通繁忙)所致,高新区的沿海区域工业企业数量较少,污染元素排放量较少,受本地的污染程度较低。

### 4.2 PM<sub>10</sub> 中金属元素来源讨论

#### 4.2.1 PM<sub>10</sub> 中各金属元素的富集因子

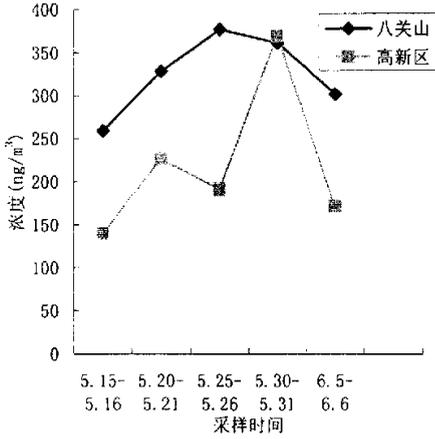


图4.3 2001年春季PM<sub>10</sub>中铅浓度(ng/m<sup>3</sup>)

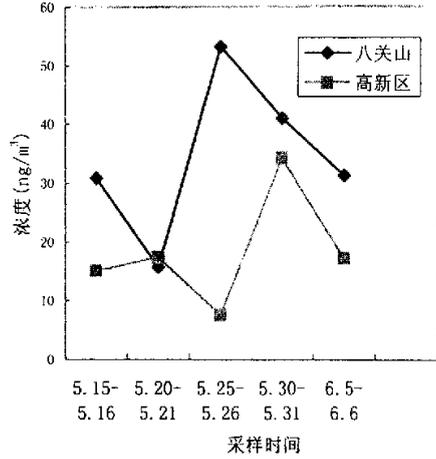


图4.4 2001年春季PM<sub>10</sub>中镉浓度(ng/m<sup>3</sup>)

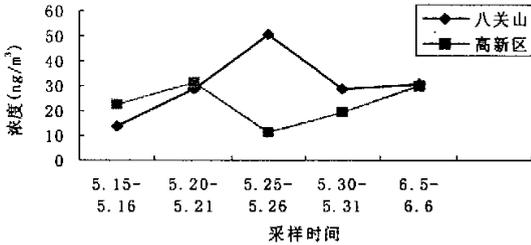


图4.5 2001年春季PM<sub>10</sub>中铜的浓度(ng/m<sup>3</sup>)

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:

$$EF_I = (X_I/X_R)_{air} / (X_I/X_R)_{sou} \quad (4-1)$$

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 和金属 R 的丰度比。

参比元素选择的要求, 一般是各种颗粒物中均含有此种元素, 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。

$EF$  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, 则信为参比金属 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参比元素, Al 常被作为地壳源的参比元素。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。对两个采样点所计算的金属元素对 Al 的富集因子见表 4.1。

表 4.1 各采样点 PM<sub>10</sub> 中重金属元素对 Al 元素的富集因子

金属元素	八关山	高新区
Fe	1.22	1.36
Mn	1.42	1.27
Zn	18.9	21.5
Pb	35.8	30.7
Cu	6.85	4.29

从表中可以看出,在细的气溶胶中对于 Fe、Mn 对 Al 元素的富集因子在八关山和高新区均接近于 1,可以认为,Fe、Mn 主要是由自然过程输入;而 Zn、Pb 和 Cu 三种元素在两个点位上存在不同程度的富集,表明与人为排放有密切的关系。

## 4.2.2 PM<sub>10</sub> 中各金属元素的统计学分析

### 4.2.2.1 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—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,通过对大气颗粒物中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,它可以反映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。

以八关山为例,表 4.2 列出了八关山的金属元素相关矩阵。

从表 4.2 中我们可以看出,在八关山 PM<sub>10</sub> 中,Al、Fe、Mn 三类地壳元素之间相关系数较大,表明这三种元素有相似的地壳来源;Zn 与 Cu、Zn 与 Pb 的相关性程度相当,表明 Zn 的来源与本地污染排放有一定的关系,Cu 与 Pb 的相关性较差,表明两类元素有不同来源的污染物。

表 4.2 八关山 PM<sub>10</sub> 中重金属元素相关矩阵

	Al	Fe	Zn	Cu	Pb	Mn
Al	1.000					
Fe	0.739	1.000				
Zn	0.023	0.317	1.000			
Cu	0.044	0.269	0.439	1.000		
Pb	-0.109	0.017	0.311	0.009	1.000	
Mn	0.832	0.667	0.041	-0.118	-0.073	1.000

#### 4.2.2.2 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，该方法在城市大气颗粒物污染来源分析等方面的应用已多见报道。

表 4.3 列出了八关山 PM<sub>10</sub> 中重金属元素因子分析的特征值和方差贡献率以及方差累计贡献率。根据特征值大于 1 选择因子的原则，选择前四个因子作为公因子，并将各因子载荷以及特征值和方差累计贡献率列入表 4.4，可得出八关山 PM<sub>10</sub> 金属元素因子载荷矩阵。

表 4.3 八关山 PM<sub>10</sub> 重金属元素因子分析总方差解释表

成分	初始特征			方差均方根		
	总计	变化幅度	累计	总计	变化幅度	累计
		%	%		%	%
1	3.954	36.48	36.48	3.954	36.48	36.48
2	2.891	17.01	53.49	2.891	17.01	53.49
3	1.722	12.31	65.80	1.722	12.31	65.80
4	1.013	11.18	76.98	1.013	11.18	76.98
5	0.612	9.251	86.23			
6	0.214	7.622	93.86			
7	0.092	6.144	100.0			

表 4.4 八关山 PM<sub>10</sub> 中金属元素因子载荷矩阵

元素	公因子			
	1	2	3	4
Al	0.897	0.102	0.0288	-0.033
Fe	0.829	0.307	-0.102	0.325
Zn	0.517	0.455	0.307	0.015
Cu	0.424	0.675	0.04	0.462
Pb	0.106	0.0108	0.709	0.057
Mn	0.852	0.210	-0.092	0.105
特征值	4.678	3.713	3.056	1.105
方差累计贡献率%	36.48	53.49	65.80	76.98

从表 4.4 中可以看出, 4 个主要因子的方差累计贡献率为 76.98%, 因子 1 在各类元素上均有负载, 其中 Al、Fe、Mn 地壳负载较高, 均达 0.8 以上, Pb 的负荷较小, 因子 1 可能代表内地及地区或经沙尘暴输送的土壤飘尘; 因子 2 在 Fe、Zn、Cu 上有负载, Zn、Cu 负载较高, 此因子可能代表了青岛不同地区的浓度梯度, Zn、Cu 两种污染元素在当地或周围地区的污染排放源明显; 因子 3 在 Pb 上有较高的负荷, 这可能与化石燃料燃烧的大气污染物排放有关; 因子 4 在 Cu、Fe 上均有不同程度负荷, 负荷值不大, 这可能代表了不同的大气污染物排放过程。

## 5、气溶胶中金属元素的沉降通量

许多研究已经表明，大气沉降是陆源化学物质向海洋输送的重要途径。对大气沉降通量的估算，对于了解大气颗粒物中痕量金属的生物地球化学循环有重要的意义。沉降通量可以通过直接测定和间接估算两种方式获得。

### 5.1 沉降通量的间接估算

间接估算一般通过沉降模型和 GESAMP 的值进行估算，前者没有统一标准，而且测定各种气象参数也比较困难，因此，人们大多采用 GESAMP 推荐值进行估算。

大气中颗粒金属入海通量( $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ )的计算公式为

$$F_t = F_d + F_w \quad (5-1)$$

$$F_d = V_d \times C_a \quad (5-2)$$

$$F_w = P \times S \times \rho^{-2} \quad (5-3)$$

其中  $F_t$  为入海总能量， $F_d$  为干沉降通量， $F_w$  为湿沉降通量， $V_d$  为干沉降速率， $C_a$  为大气中金属的观测浓度， $P$  为年降水量， $S$  为雨水的冲刷因子(无量纲)， $\rho$  为空气密度。根据 GESAMP 的建议，对 Zn、Cu、Pb、Cd， $V_d$  推荐值为  $0.1\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ， $S$  为 200，对 Al、Fe、Mn， $V_d$  为  $1.0\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ， $S$  为 100。

大气入海的总沉降通量  $F_t$  ( $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ )也可由下式获得：

$$F_t = V_t \times C_a \quad (5-4)$$

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

我们用八关山和高新区气溶胶样品中各金属元素含量，由公式(5-4)计算得出气溶胶中金属元素的平均沉降通量及变化范围，见表 5-1。

### 5.2 沉降通量的直接测定

对降尘和降雨进行直接测定，可以得到总沉降通量和由雨水引起的湿沉降通量，由总沉降通量扣除湿沉降通量可以直接估算干沉降通量。

环境监测部门已经对降尘进行了长时间、多点位的测定，积累了较系统的数据。其作法是利用亚沸水模拟水面(其中加入一定量的乙二醇，防止微生物的繁殖)，暴露 30 天左右的时间，以测定总沉降通量的数值；同时对在此期间的降水进行分析检测，以

取得湿沉降通量值, 两者相减可以估算干沉降通量, 具有一定的参考价值。

表 5.1 气溶胶中金属元素平均沉降通量( $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ )

元素	八关山			高新区		
	平均值	范围		平均值	范围	
		最小值	最大值		最小值	最大值
Al	40.7	0.802	179	44.1	1.77	185
Fe	20.8	1.01	118	24.5	2.28	107
Mn	0.62	0.0422	2.77	0.753	0.088	2.52
Cu	$9.68 \times 10^{-3}$	$1.23 \times 10^{-3}$	0.0232	$7.97 \times 10^{-3}$	$3.12 \times 10^{-3}$	0.0142
Pb	0.0523	0.0167	0.0752	0.0498	0.0190	0.0617
Zn	0.0735	0.0124	0.119	0.0556	0.0189	0.0882

因为文献中研究沉降通量的方法受采样设备的限制, 大多用有限的时间(几个到几十个小时)来分析大气气溶胶中的浓度, 这只能部分反映大气气溶胶的情况, 而近海大气变化非常复杂, 在相对长的时间尺度(一个月左右)取得的总沉降通量值, 准确程度会相应提高, 样品采集数量的加大(在克的数量级上), 会相应地降低测定工作的难度, 降水引起的湿沉降值在统一降水认定标准(如起始时间的确认等)的情况下, 也可以取得比较准确的数据。

在春季干燥多风少雨的天气环境下, 利用这种办法取得干沉降通量值可信度应更高一些, 2002年5月份在两个点位直接测定的结果见表 5.2。

表 5.2 2002年5月直接测定干沉降通量的结果

元素	八关山		高新区	
	沉降通量 ( $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ )	沉降速率 ( $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ )	沉降通量 ( $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ )	沉降速率 ( $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ )
Al	76.58	4.88	84.17	5.23
Fe	28.76	3.54	29.66	3.62
Mn	0.66	3.24	0.776	3.85
Cu	0.055	2.56	0.065	2.79
Pb	0.098	0.78	0.086	0.69
Zn	0.129	1.35	0.158	1.56

这种方法测得的沉降速率比 GESAMP 推荐值大许多, 原因应是 Usama Shahin (Usama Shahin, 2000) 认为: 国际推荐值(地壳元素:  $1\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ; 污染元素:  $0.2\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) 主要适用于细粒子, 因而由它估算的结果比较保守。测定值与运用亚沸水为代表面的直接测定值较为接近 (冯丽娟等, 2004)。

运用代表面进行直接测定存在以下影响因素: 1、代表面的面积较小, 采样点周围环境有一定影响, 海水的波动性、海浪等情形无法模拟; 2、代表面与其上空气流的作用远不如大气与实际接受面的相互作用复杂; 3、天然沉降过程中存在的粒子反弹效应, 由采样器壁引起的颗粒物进行样品如何界定; 4、降水采样的认定标准 (通常情况下小于 0.7 毫米的降水不计) 等。

这种直接测定干沉降通量的方法只是本论文的一个探讨, 其主要的出发点是找到一种能有效利用环境监测多年来积累的降尘和降水数据, 实现数据资源的进一步研究利用, 以更好地认识沉降通量和沉降速率的规律。

## 6、催化光度法测定气溶胶样品中酸可溶 Fe

催化动力学光度法测定 Fe(III) 有较高的灵敏度。庄会荣等 (庄会荣等, 2001) 研究发现: 在稀硫酸介质中, 痕量 Fe(III) 对过氧化氢氧化靛红的褪色反应有强烈的催化作用, 据此研究了反应速率方程和反应级数, 建立了催化光度法测定痕量 Fe(III) 的新方法。我们对此方法进行了改进, 测定了 2002 年春天气溶胶样品中酸可溶形态铁的含量, 结果表明, 该方法简单可靠。

### 6.1 试验方法

在两支 25mL 具塞比色管中, 分别加入硫酸 0.8mL, 靛红溶液 2.5mL, 过氧化氢 0.5mL, 再向其中一支比色管中加适量的  $\text{Fe}^{3+}$  (条件实验中加入  $0.6\sim 1.0\mu\text{g Fe}^{3+}$ ), 另一支不加, 用水稀释至刻度, 摇匀。置于  $70^\circ\text{C}$  恒温水浴加热 4 分钟, 取出流水冷却 6min, 并同时加入两滴浓磷酸终止反应。用 1cm 比色皿, 以亚沸水作参比, 于 611nm 波长处测定催化体系的吸光度  $A$  和非催化体系的吸光度  $A_0$ , 计算  $\lg A_0/A$  值。

### 6.2 试验条件的选择

根据文中提出的实验方法, 我们对以下几项实验条件进行了改进。

#### (1) 最大吸收波长的确定

通过波长扫描, 见图 6.1, 最大吸收波长确定为 611nm。

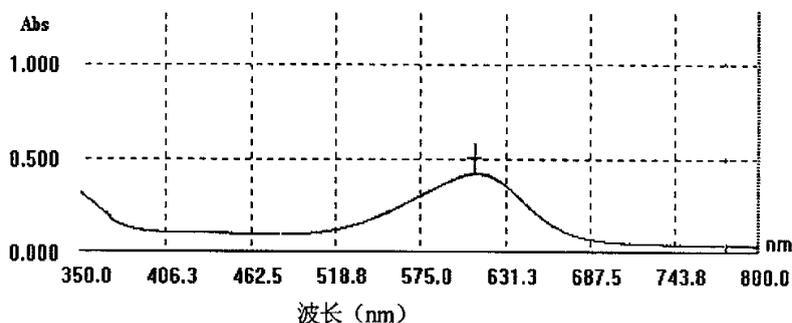


图 6.1 吸收光谱图

#### (2) 硫酸用量的选择

通过对  $0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  硫酸用量在  $0.2\sim 1.4\text{mL}$  (间隔  $0.2\text{mL}$ ) 范围内测定  $\lg A_0/A$  的值, 结果显示, 选择  $0.8\text{mL}$  最为合适。

#### (3) 靛红用量

经实验,如图 6.2 所示,要使  $\lg A_0/A$  基本恒定,应选择 2.5mL 比较适当。

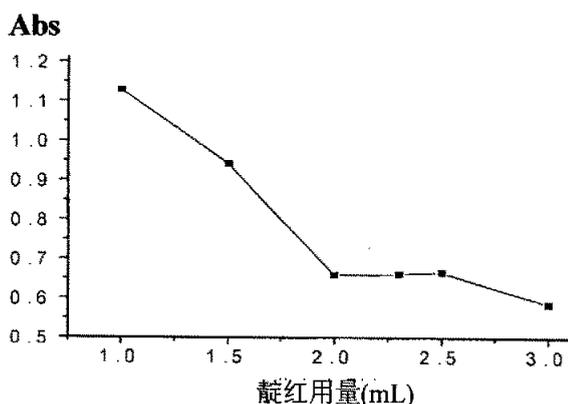


图 6.2 靛红用量的测定

(4) 过氧化氢用量

经测定双氧水在 0.5~1.0mL 范围内,  $\lg A_0/A$  基本恒定, 本实验选用 0.5mL。

(5) 反应时间及加热时间

由于该反应 70°C 以上反应速度快, 但非催化反应加快, 所以选择 70°C 加热。如图 6.3, 实验证明,  $\lg A_0/A$  基本恒定时, 可选择加热 4~6min 或 7~9min, 选用 7~9 min 时,  $\lg A_0/A$  较大, 但吸光度值较低, 因此实验选择加热 4min。

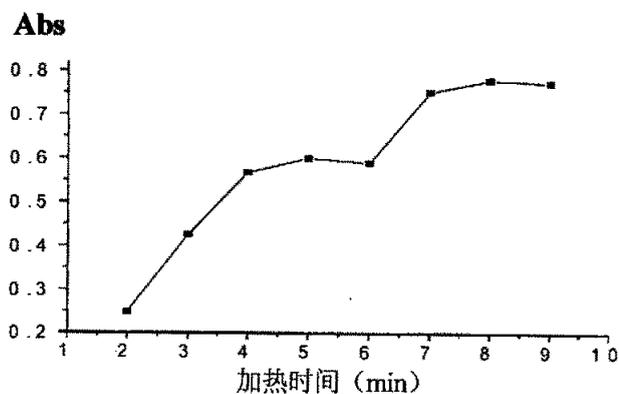


图 6.3 加热时间的测定

(6) 反应的终止和稳定时间

该催化反应在室温下也能进行, 流水冷却 6min, 同时加入浓磷酸 2~3 滴可终止反应,  $\lg A_0/A$  值在 2h 内基本恒定。

### 6.3 工作曲线的测定

利用文中所述方法, 实验测定如图 6.4, 得到线性回归方程为:

$$\lg A_0/A = -0.00343 + 0.45429 C_{\text{Fe}^{3+}} (\mu\text{g}/25\text{mL}) \quad \text{相关系数为 } 0.99898, \text{ SD}=0.01434.$$

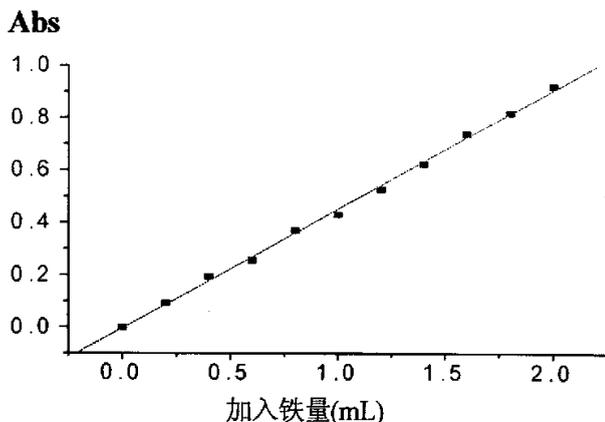


图 6.4 工作曲线的测定

### 6.4 检量线和检出限

实验表明,  $\text{Fe}^{3+}$  量在  $0\sim 2\mu\text{g}/25\text{mL}$  范围内与褪色反应速率  $\lg A_0/A$  呈线性关系。经过 6 次空白实验, 测得标准偏差为  $3.5 \times 10^{-3}$ 。实验测得本法检出限为  $1.5 \times 10^{-6} \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

按 3 倍标准偏差计,

### 6.5 共存离子的影响

依照试验方法, 测定  $1\mu\text{g Fe(III)}$ , 相对误差在  $\pm 5\%$  以内允许下列离子共存(以倍数计):  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ (2000);  $\text{K}^+$ (1400);  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ (500);  $\text{Zn}^{2+}$ (400);  $\text{Pb}^{2+}$ (200);  $\text{Ca}^{2+}$ (150);  $\text{Mg}^{2+}$ (100);  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ (10);  $\text{Al}^{3+}$ (3);  $\text{Cu}^{2+}$ (2);  $\text{I}^-$  对该实验有干扰。

### 6.6 样品的分析

按改进的实验方法对八关山站 4 月份气溶胶样品  $\text{PM}_{10}$  和 TSP 中的酸可溶铁进行了测定, 结果满意。

取滤膜样品的八分之一放入 25mL 比色管底部, 加入 10% 的盐酸(工艺超纯)溶解, 放到超声波清洗器中振荡 30min, 过滤后转移到另一比色管, 定容至 10mL, 按实验方法测定。此方法测定酸可溶铁, 成本低廉, 方便快捷。

## 6.7 结果与讨论

测试结果见表 6.1

表 6.1 气溶胶样品 PM<sub>10</sub> 和 TSP 中的酸可溶铁的测定数据

样品	测定值 ( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )	加标量 ( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )	总量 ( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )	回收率 (%)	气溶胶中量 ( $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ )
4.6PM <sub>10</sub>	0.00561	0.02	0.02558	99.8	202.87
4.6TSP	0.05038	0.02	0.07189	107.6	793.05
4.16PM <sub>10</sub>	0.01056	0.016	0.02595	96.2	1655.69
4.16TSP	0.01204	0.012	0.02435	102.6	1784.44
4.25PM <sub>10</sub>	0.00753	0.01	0.01782	102.9	201.09
4.25TSP	0.0129	0.004	0.01687	99.2	640.96
5.10TSP	0.00507	0.01	0.01509	100.2	113.81

5 月 10 日 PM<sub>10</sub> 样品中的酸可溶铁含量低于检测限，测得值为 0。根据所测数据对时间作图如下：

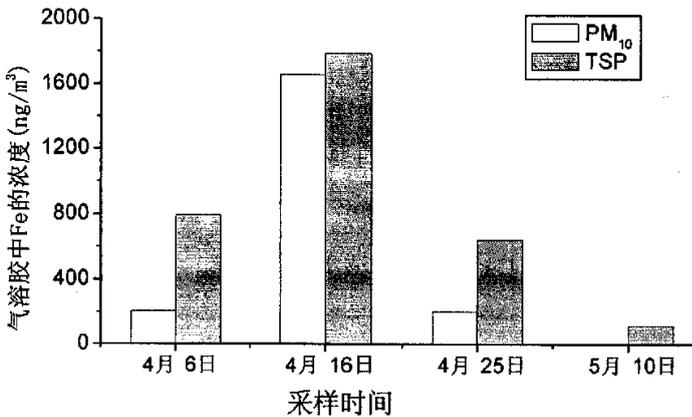


图 6.5 4 月至 5 月间 PM<sub>10</sub> 和 TSP 中的酸可溶铁含量对比

如图 6.5 所示，通过此方法测出气溶胶中酸可溶铁的含量，作图后清楚地观察出了 4 月初至 5 月初期间大致的天气状况。在 4 月 16 日前后曾出现过较严重的沙尘天气，使得 4 月 16 日的 Fe 含量明显比其他时间高，并且在此期间 PM<sub>10</sub> 和 TSP 的差最小。到 5 月初，铁含量显著降低，可知以后这段时期未出现沙尘天气，天气状况良好。而 PM<sub>10</sub>

中酸可溶性铁的含量都低于相应的 TSP。

可见该方法对于研究气溶胶中不同形态的铁及含量变化规律很有价值,而且方便简单、灵敏度高。

## 7、结论

通过对 2001 年、2002 年春季 TSP、PM<sub>10</sub> 以及其中六种金属元素在青岛不同功能区浓度分布特征的比较研究, 得出以下结论:

1、高新区采样点的大气颗粒物浓度要高于八关山的浓度, 这是由于高新区地形相对开阔, 开发建设项目较多, 地表植被覆盖率较低; 而八关山地处市中心, 建筑物分布较为密集, 地表植被覆盖率较高, 在相同的天气条件下, 造成了两者 TSP 和 PM<sub>10</sub> 浓度值有一定的差异。

2、两个采样点 TSP 和 PM<sub>10</sub> 六种金属元素中, 地壳元素 Al、Fe 的含量较高, 且有较大的变化范围, 最大值和最小值相差在两个数量级。在空间分布上高新区的 Al、Fe、Mn 浓度要高于八关山的浓度值, 而 Pb、Cu、Zn 的浓度则是八关山的要高一些, 这说明高新区受自然输入的影响更为明显, 而八关山则受污染因素控制更重一些。

3、通过对气溶胶中金属元素相对 Al 元素的富集因子分析表明, Fe、Mn 在两个采样点的富集因子属同一水平, 基本上不富集, 主要是由自然过程输入; 而 Pb、Cu、Zn 则有不同程度的富集, 以 Pb 的富集程度最大, Cu 的相对较小, 主要受人为污染控制。统计学分析结果表明, 两个采样点 Al、Fe、Mn 的相关性很高, 主要来源相似, 三者保持着很好的定量关系, 这是它们来源于沙尘 (自然来源) 的依据; 而 Zn、Pb 有部分相同的污染来源, Cu 的污染来源与 Zn、Pb 则有明显不同。

4、利用 GESAMP 国际推荐值估算了六种金属元素在近海海域的平均沉降通量。尝试利用亚沸水为代用面来测定总沉降通量值, 扣除同期发生的湿沉降通量, 直接获得了干沉降通量值。与国际推荐值间接估算法相比, 直接法测得的通量数值要大一些。

5、对催化动力学光度法测定 Fe(III) 的方法进行了改进, 提高了方法的灵敏度。并用改进的方法测定了气溶胶样品中酸可溶性铁的含量, 结果表明, 该方法简单可靠。

## 参考文献

1. Arimoto R, Duce R A, Ray B J, et al. 1985, Atmospheric trace elements at Enewetak Atoll II. Transport to the ocean by wet and dry deposition. *J Geophys Res*, 90(C<sub>2</sub>): 2391-2408.
2. Arimoto R, Duce R A. 1989, Dry deposition models and the air-sea exchange of trace elements. *J Geophys Res*, 91:2787-2792.
3. Arimoto R, et al. 1995, Trace elements in the atmosphere over the North Atlantic. *J Geophys Res*, 100(d1): 1199-1213.
4. Duce R A, Hoffman G L, Ray B J, et al. 1976, Trace metal in the marine atmosphere: Source and fluxes. In: Winelom H, Duce R A, eds. *Marine Pollutant Transfer*. Lesington Books, Lexington, Mass, 77-120.
5. Duce R A, et al. 1979, Atmospheric trace elements at Enewatck Atoll, concentration, sources and temporal variability, *J Geophys Res*, 88(C): 5321-5342.
6. Duce R A, Unni C K , Ray B J, et al. 1980, Long-range atmospheric transport of soil dust from Asia to the tropical North Pacific: temporal variability. *Science*, 209:1522-1524.
7. Duce R A, Liss P S, Merrill J T, et al. 1991, The atmospheric input of trace species to the world ocean. *Global Biogeochemical Cydes*, 5(3): 193-259.
8. Dulac F, Buat-Menard P, Ezat U, et al. 1989, Bergametti, Atmospheric input of trace metals to the western Mediterranean: uncertainties in modeling dry deposition from cascade impactor data. *Tellus*, 41:362-378.
9. Elbaz-Poulichet F, Martin J M, Wang W W, et al. 1987, Dissolved Cd behavior in some selected French and Chinese estuaries: Consequences on Cd supply to the ocean. *Mar Chem*, 22:125-136.
10. Galloway J N, Likens G E, Keene W C, et al. 1982, The composition of precipitation in remote areas of the world. *J Geophys Res*, 87(C):8771-8786.
11. Galloway J N, Knap A H, Church T M. 1983, The composition of western Atlantic precipitation using shipboard collectors. *J Geophys Res*, 88(C): 10859-10964.
12. Galloway J N, Gaudry A. 1984, The composition of precipitation on Amsterdam Island,

- India Ocean. Atmos Environ. 18(12) : 2649-2656.
13. Galloway J N, et al. 1989, Processes controlling the concentrations of  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{H}^+$ 、 $\text{HCOOR}$  and  $\text{CH}_3\text{COOR}$  in precipitation on Bermuda. *Tellus*, 41B: 427-443.
  14. Gao Y, Arimoto R, Duce R A, et al. 1992, Input of atmospheric trace elements and mineral matter to the Yellow Sea during the spring of a low-dust year. *J Geophys Res*, 97(D): 3767-3777.
  15. Gao Y, Arimoto R, Duce R A, et al. 1996, Temporal and spatial distributions of dust and its deposition to the China Sea. *Tellus*, 49B(2): 172-189.
  16. Gao Y, Arimoto R, Duce R A, Zhang X Y, Zhang G Y, et al. 1997, Temporal and spatial distributions of dust and its deposition to the China Sea. *Tellus*, 49B: 172-189.
  17. Gilles B, et al. 1989, Seasonal variability of the elemental composition of atmospheric aerosol particles over the northwestern Mediterranean. *Tellus*, 41B: 353-361.
  18. Golomb D, Ryan D, Eby N, Underhill J, Zemba S. 1997, Atmospheric deposition of toxics onto Massachusetts Bay -- I. *Metals, Atmos Environ*, 31(9): 349-1359.
  19. Gray J G, et al. 1991, Scientifically base strategies for marine environmental protection at management. *Marine Pollution Bull*, 22(9): 432-440.
  20. Group of Experts on Scientific Aspects to Marine Pollution (GESAMP) working group 14. 1989, The atmospheric input of trace elements to the world ocean. *Rep. Stud*, 38: 106.
  21. Hu M H, Stallard R F, Edmond J M. 1982, Major ion chemistry of some large Chinese rivers. *Nature*, 298:550-553.
  22. Irwin J G, Williams M L. 1988, Acid Rain: Chemistry and transport. *Environ Pollution*, 50: 29-59.
  23. Jonathan J Z, et al. 1995, Atmospheric aerosol trace element chemistry at Mauna Loa Observatory. *J Geophys Res*, 100(D): 25979-25994.
  24. Keeler G J, Holsen T M, Davidson C I, 1995, Dry Deposition of Mercury and other Compounds to Natural surfaces. EPA Project No. CR822054.
  25. Keene W C, Galloway J N, Holded J D. 1983, Measurement of weak organic acidity in precipitation from remote areas of the world. *J Geophys Res*, 88(C): 5122-5130.
  26. Kertész Z, Borbély-Kiss I, Rambaldi P et al. 2000, Analysis of single aerosol particles

- collected in urban and cave environment by proton microprobe. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 161-163: 808-813.
27. Koustenogii P. 1997, Aerosol measurements in Siberia. *Atmos Res*, 44: 167-173.
  28. Kubilay N. 1995, Airborne Material collections and their chemical composition over Black Sea. *Marine Pollution Bull*, 30(7): 475-483.
  29. Loye-Pilot M D, Martin J M, Morelli J. 1986, Influence of Saharan dust on the rain acidity and atmospheric input to the Mediterranean. *Nature*, 321: 427-428.
  30. Loye-Pilot M D, Morelli J. 1998, Fluctuation of ionic composition of precipitations collected in Corsica related to changes in the origins of incoming. *Aerosol Sci*. 19(5): 577-585.
  31. Maenhaut W, Van Grieken R, Winchester J W. 1983, Characterization of the atmospheric aerosol over the eastern equatorial Pacific. *J Geophys Res*, 88: 5353-5364.
  32. Maring H B, Duce R A. 1989, The input of atmospheric aerosols on trace metal chemistry in open ocean surface seawater II. Copper. *J Geophys Res*, 94(C): 1039-1045.
  33. Orians K J, Bruland K W. 1985, Dissolved aluminum in the central North Pacific. *Nature*, 316: 427-429.
  34. Paode R D, Sofuoglu S C, Sivadechathep J, Noll K E, Holsen T M. 1998, Dry deposition fluxes and mass size distributions of Pb, Cu, and Zn measured in southern Lake Michigan during AEOLOS. *Environ Sci Technol*, 32(11): 1629-1635.
  35. Parungo E P, et al. 1986a, *Atmos Chem*, 4: 119-226.
  36. Parungo E P, et al. 1986b, *Atmos Res*, 20: 23-27.
  37. Parungo F, Li xingsheng, Zhou Mingyu, et al. 1995, Asian duststorms and their effects on radiation and climate, part I, STC Technical Report, 1-55.
  38. Peter F, Caffrey, John M, et al. 1998, Determination of size-dependent dry particle deposition velocities with multiple intrinsic elemental tracers. *Environ Sci Technol*. 32: 1615-1622.
  39. Piña A, Aragón, Villaseñor G, Torres, Fernández M, Monroy, et al. 2000, Scanning electron microscope and statistical analysis of suspended heavy metal particles in San Luis Potosi, Mexico: *Atmos Environ*, 34(24): 4103-4112.

40. Vong R J. 1990, Mid-latitude northern hemisphere background sulfate concentration in rainwater. *Atmos Environ*, 24A(5): 1007-1018.
41. Racmndonck H, Maenhaut W, Andreae M O. 1986, Chemistry of marine aerosol over the tropical and equatorial Pacific. *J Geophys Res*, 91(D): 8623-8636.
42. Radlein N, Haemann K G. 1992, Trace analysis of heavy metal in aerosols over the Atlantic ocean from Antarctica to Europe. *Intern J Environ Anal Chem*, 48: 127-150.
43. Rajendra D, Paode, et al. 1998, Dry deposition flux and mass size distribution of Pb, Cu and Zn measured in southern lake Michigan during Aeolos. *Environ Sci Technol*, 32: 1629-1635.
44. Rejas C M, Van Grieken K E. 1993, Elemental composition of aircraft sampled aerosols above southern bight of the north sea. *Water, Air and Soil Pollution*, 71(3-4): 391-404.
45. Ridame C, Guieu C, Loÿe-Pilot M D. 1999, Trend in total atmospheric deposition fluxes of aluminum, iron and trace metals in the north-western Mediterranean, over the past decade(1985-1997), *J Geophys Res*, 104(D): 30127-30138.
46. Rodhe H, Soederlund R, Ekstedt J, 1980, Deposition of airborne pollutants on the Baltic. *Ambio*, 9: 168-173.
47. Roman Marks. 1990, Preliminary investigations on the influence of rain on the production, concentration, and vertical distribution of sea salt aerosol. *J Geophys Res*, 95(C): 22299-22304.
48. Sanhueza E, et al. 1989, Organic and inorganic acids in rain from a remote site of the Venezuelan. *Tellus*, 41B: 170-176.
49. Seung-Muk Yi, Usama Shahin, et al. 2001, Overall elemental dry deposition velocities measured around Lake Michigan. *Atmos Environ*, 35: 1133-1140.
50. Shiler A M. 1985, Dissolved zinc in rivers. *Nature*, 317: 49-52.
51. Shiler A M, Boyle E A, 1987, Variability of dissolved metals in the Mississippi River. *Geochim Cosmochim Acta*, 51: 3273-3277.
52. Ten Brink H M, Kruisz C, Kos G P A, et al. 2000, Long-term elemental dry deposition fluxes measured around Lake Michigan with an automated dry deposition sampler. *J Aerosol Sci*, 27: S9-S10.
53. Usama Shahin, Seung Muk Yi, Rajendra D, et al. 2000, Long-term elemental dry

- deposition fluxes measured around Lake Michigan with an automated dry deposition sampler. *Environ Science Technol*, 34(10): 1007-1008.
54. Wang J, Guo P, Li X, et al. 2000, Source identification of lead pollution in the atmosphere of Shanghai City by analyzing single aerosol particles, *Environ Sci Technol*, 34(10): 1900-1905.
55. Windom H L, Smith R G, Maeda M. 1985, The geochemistry of lead in rivers, estuaries and the continental shelf of the southeastern United States. *Mar Chem*, 17: 173-189.
56. Zhang J, Liu S M, Lu X, Huang W W. 1993, Characterizing Asian wind-dust transport to the North Pacific Ocean. Direct measurements of the dust flux for two years. *Tellus*, 45B: 335-345.
57. Zhang J, Huang W W. 1988, Concentrations of trace metals in the Qiantang-Jing River and its estuary in Southern China. *Ambio*, 17: 36-39.
58. Zhang J. 1994a, Atmospheric wet deposition of nutrient elements: Correlation with harmful biological blooms in northwest Pacific Coastal Zones. *Ambio*, 23(8): 173-189.
59. Zhang J, Liu Min Guang. 1994b, Observations on nutrient elements and sulphate in atmospheric wet deposition over the northwest Pacific Coastal oceans-Yellow Sea. *Marine Chem*, 47:173-189.
60. Zhou Mingyu, Chen Zhi, Huang Renheng, et al. 1994, Effects of two dust storms on solar radiation in the Beijing-Tianjin area. *Geophys Res Lett*, 21(24): 2697-2700.
61. Zhou Mingyu, Okada K, Qian Fenlan, et al. 1996, Characteristics of dust-storm particles and their long-range transport from China to Japan—case studies in April 1993. *Atmos Res*, 40: 19-31.
62. Zufall M J, Davidson C I, Caffrey P F, Ondov J M. 1998, Airbone concentrations and dry deposition fluxes of particulate species to surrogate surface deployed in southern Lake Michigan. *Environ Sci Technol*, 32(11): 1623-1628.
63. 常辉, 杨绍晋, 董金泉. 2000, 大气气溶胶中元素形态研究. *环境化学*, 19(6): 485—489.
64. 蔡晨霞, 蒋维国, 黄世鸿, 李联盟, 徐振涛. 2000, 我国东南沿海两次沙尘的化学特征及其源地分析. *高原气象*, 19(2): 180—186.
65. 陈兴茂. 2002, 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.

- 中国海洋大学学位论文. 33-39.
66. 陈立奇等. 1989, 厦门海域大气气溶胶特征. 海洋学报, 15 (2) 24-32.
  67. 陈立奇, 余群, 高鹏飞. 1991, 水和稀硫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, 13 (4): 581-587.
  68. 陈立奇, 余群, 杨绪林. 1994, 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, 18 (2): 215-223.
  69. 陈立奇等. 1999, 台湾海峡西部海域大气钎金属的特征. 海洋学报, 21 (1): 23-31.
  70. 成玉, 盛国英. 1998, 大气气溶胶中多环芳烃的定量分析. 环境化学, 18(2): 136.
  71. 董金泉, 杨绍晋. 1998, 华北清洁地区气溶胶特征及其来源研究. 环境化学, 17(1): 38-44.
  72. 冯丽娟, 李先国, 祁建华等. 2004, 大气颗粒物中金属元素干通量的直接测定. 中国海洋大学学报, 34(增刊): 132-136.
  73. 高原, Robert A, Duce. 1997, 沿海海-气界面的化学物质交换. 地球科学进展, 12 (6): 553-563.
  74. 贺哲等, 韩雪英等. 2000, 沙尘天气的成因及天气形势分析. 河南气象, 4: 3-4.
  75. 胡欢陵, 许军, 黄正. 1991, 中国东部若干地区大气气溶胶虚析折射指数特征. 大气科学, 15 (3): 18-23.
  76. 江吉喜. 1995, 一次特大沙尘暴成因的卫星云图分析. 应用气象学报, 6(2): 177-184.
  77. 江燕如, 高庆先. 1998, 大气气溶胶对气候与生态系统影响的综合评述. 环境科学研究, 11(5): 17-21.
  78. 李放, 吕达仁. 1995, 利用消化谱反演气溶胶复折射指数的一促新方法及其应用. 遥感技术及应用, 10: 1-8.
  79. 李放, 吕达仁. 1996, 北京地区气溶胶中长期变化特征. 大气科学, 20(4): 385-394.
  80. 李连科, 贾俊, 高广智, 刘桂琴, 邓亚萍. 1996, 大连海域大气气溶胶分析. 海洋环境科学, 16(3): 46-52.
  81. 李连科, 贾俊等. 1997, 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, 16(3): 46-52.
  82. 李宗义, 蔡玉琴等. 1998, 一次强沙尘暴天气的大尺度环流分析. 甘肃气象, 16(4): 35-37.

83. 梁保英. 1992, 南京市城区气溶胶粒径分布规律的研究. 江苏环境科技, 5(3): 1-3.
84. 林学辉, 刘昌岭, 张红. 1998, 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, 17(2): 143-146.
85. 刘昌岭, 张经. 1996, 颗粒态重金属通过河流与大气向海洋输送. 海洋环境科学, 15(4): 68-76.
86. 刘昌岭, 张经, 于志刚, 夏宁. 1997, 石墨炉原子吸收法连续测定气溶胶中重金属. 理化分析—化学分册, 33(8):350-357.
87. 刘昌岭, 宋苏顷, 夏宁等. 1998a, 青岛市区大气颗粒物中重金属的浓度及其来源研究. 青岛大学学报, 11(3):42-46.
88. 刘昌岭, 张经, 于志刚. 1998b, 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, 17(4):1-6.
89. 刘嘉麒, Keene W C, 吴国平. 1993, 中国丽江市内陆降水背景值研究. 中国环境科学, 13(4): 391-398.
90. 刘嘉麒, 洪峪森. 1996, 典型背景点降水化学组分的分析. 环境化学, 15(5): 391-398
91. 刘平生, 胡朝辉, 刘世杰, 姚瑛, 冯国华. 1994, 近海海洋大气颗粒物中浓度及粒径分布研究. 环境化学, 13(6): 498-503.
92. 刘树华, 刘新民等. 1994, 沙尘暴天气成因的初步分析. 北京大气学报(自然科学版), 30(5): 589-596.
93. 刘毅, 周明煜. 1998, 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, 3(2): 142-146.
94. 刘毅, 周明煜. 1999a, 近中国海大气气溶胶的时间和地理分布特征. 海洋学报, 21(1): 32-40.
95. 刘毅, 周明煜. 1999b, 中国东部海域大气气溶胶入海通量的研究. 海洋学报, 21(5): 38-45.
96. 刘毅, 周明煜. 1999c, 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, 19(6): 642-647.
97. 毛节奏, 1997, 中国地区气溶胶辐射特性的研究, 第六届全国气溶胶学术会议论文集, 北京, 74-76.
98. 祁建华. 2003, 青岛地区大气气溶胶及其中微量金属的形态表征和干沉降通量的研

- 究, 中国海洋大学博士论文, 107-109.
99. 钱正安, 胡陌樵, 龚乃虎等. 1997, “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, 37-43.
  100. 邱金桓. 1995, 从全波段太阳直射确定大气气溶胶光学厚度. 大气科学, 19: 385-394.
  101. 邱金桓, 潘吉东, 杨理泉等. 1997, 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, 21(6): 725-733.
  102. 史培军, 严平等. 2000, 我国沙尘暴灾害及其研究进展及展望. 自然灾害学报. 9(3): 1-77.
  103. 孙昌年, 陈建新, 曾宪国, 车建美, 汤国魂等. 1989, 利用 PIXE 技术进行大气气溶胶的元素成分分析. 核技术, 12(11): 673-678.
  104. 唐永奎. 1992. 大气环境科学. 中山大学出版社,
  105. 藤恩江, 胡伟, 吴国平, 魏复盛. 1999, 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, 19(3): 238-242.
  106. 田裘学, 田竹梅等. 2001, 兰州市空气污染物的为四化规律与特征. 中国环境监测, 17(T01): 14-18.
  107. 田金改. 1995, 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, 14(1): 63-66.
  108. 王琨, 胡敏. 2001, 青岛沿海地区大气气溶胶浓度与主要化学组成. 环境科学, 22(1): 6-9.
  109. 王燕. 2003, 青岛大气气溶胶多环芳烃分析及其分布规律的研究, 中国海洋大学硕士论文, 68-69.
  110. 王宝鉴, 徐建芬等. 2000, 1999年4月23—24日西北沙尘暴诊断分析. 甘肃气象, 18(2): 24-30.
  111. 王明星, 1999, 《大气化学》, 第二版, 气象出版社: 北京, p166.
  112. 王式功, 杨德保, 孟梅芝等. 1997, 甘肃河西“5.5”黑风天气系统结构性及其成因分析. 中国沙尘暴研究. 北京: 气象出版社, 62-64.
  113. 王玮, 汤大纲. 2000, 中国 PM<sub>2.5</sub> 污染状况和污染特征的研究. 环境科学研究, 13(1): 1-5.
  114. 王文兴, 梁金友, 陈延智. 1992, 华南地区气溶胶区域源解析. 中国环境科学,

- 12(1): 1-8.
115. 尉东胶, 邱金桓. 1998, 大气气溶胶折射率虚部的宽谱反演方法 I. 理论. 大气科学, 22(5): 650-671.
116. 魏复盛, W. E. Wilson 等. 2001, 我国 4 个大城市空气 PM<sub>2.5</sub>、PM<sub>10</sub> 污染及其化学组成. 中国环境监测, 17(T01): 1-6.
117. 吴兑. 1995, 南海北部大气气溶胶粒子的分布特征. 大气科学. 19(5): 615-622.
118. 吴兑, 陈位超. 1996, 广州大气气溶胶质量谱与水溶性成分的年变化. 气象学报, 52(4): 499-505.
119. 吴国平, 胡伟. 1999, 我国四城市空气中 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 的污染水平. 中国环境科学, 19(2): 133-137.
120. 杨东珍, 于晓岚, 冯雪梅等. 1996, 中国背景地区气溶胶的观测研究. 应用气象学报, 7(4): 369-405.
121. 杨东珍, 于晓岚, 颜鹏等. 1997, “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, 103-110.
122. 杨国强. 1999, 沙尘暴的成因、危害与防治. 中国水土保持, 4: 27-28.
123. 杨绍晋, 陈冰如, 周明煜等. 1989, 西太平洋近海层气溶胶的物理化学性质. 科学通报. 2: 122-126.
124. 杨绍晋, 杨亦男, 陈冰如等. 1993, 西太平洋上空气溶胶的来源及其化学特征的研究. 13(2): 135-142.
125. 杨绍晋, 杨亦男, 陈冰如, 周明煜, 吕乃平等. 1994, 近中国海域大气微量元素输入量研究. 环境化学. 13(5): 382-387.
126. 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.
127. 张金良等. 1999, 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. 18(1): 70-76.
128. 张曼平、祁建华、冯丽娟等, 2002, 大气气溶胶干沉降对海域微量金属输入的研究现状, 青岛海洋大学学报, 32(3): 449-455.
129. 周福民, 孙庆瑞, 王美蓉等. 1998, 北京中关村地区气溶胶的酸性测量. 环境科学, 19(2): 6.
130. 朱光华, 沈新伊等. 1990, 大气气溶胶粒径分布的数值拟合. 北京师范大学学报,

27(3): 309-313.

131. 庄会荣, 林秋华, 夏 闵. 2001, 新催化光度法测定痕量铁的研究, 理化检验-化学分册, 37(7): 301—302.

## 致 谢

本论文是在导师李先国教授、冯丽娟教授的悉心指导和帮助下完成的，论文过程中得到了王薇教授等老师的大力支持和帮助，在此向三位老师表示崇高的敬意和深深的谢意。

在论文工作期间，许多老师和同学提供了热情的帮助，在此向给予热心帮助的祁建华、郭全等同学表示衷心的感谢。

感谢海大化学化工学院对我的再次培养，这令我引以为自豪，是我前进奋斗的动力。

感谢我的亲朋好友对我的关心支持，感谢我的家人对我的付出。