

大气颗粒物中微量营养元素 Fe、Mn 和 Cu 的来源与沉降

余新安, 翁焕新, 张兴茂, 陈立红, 陈祥华

(浙江大学 环境与生物地球化学研究所, 浙江 杭州 310027)

摘要: 测定了义乌市大气颗粒物中总悬浮颗粒物(TSP)及微量营养元素 Fe、Mn 和 Cu 的浓度, 并对颗粒物粒径分布和外形进行了扫描电镜分析, 同时分析了这 3 种金属的来源和沉降量。结果表明, 微量营养元素 Fe 和 Mn 主要来源于地壳, 而 Cu 来源于人为污染; Fe 与 Mn 之间的相关性极显著; 绝大部分颗粒物的粒径小于 9 μm ; Fe 和 Mn 湿沉降量大于干沉降量, 而 Cu 以干沉降为主。

关键词: 大气颗粒物; Fe; Mn; Cu; 来源; 粒径大小; 大气沉降

中图分类号: X171

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2008)03-0044-05

近年来, 一些关于微量营养元素 Fe、Mn 和 Cu 对赤潮生物的影响的研究成果不断被报道, 研究表明, 微量营养元素往往是诱发和促进赤潮发生的因素, 其机理是作为辅助因子参与生物生化反应以促进生物增殖^[1-3]。虽然微量营养元素 Fe、Mn 和 Cu 对许多藻类都有促进增殖的作用, 但是一般水体中这些微量营养元素的含量是很低的, 因而常常成为藻类生长的限制因子。对于这些微量营养元素, 一般认为是由于地表径流带入水体, 或者水体底部沉积物的释放^[4]产生的, 然而以大气颗粒物沉降的方式作为水体中这些微量营养元素的一个重要来源常常被忽视了, 或者至少被低估了。然而研究表明, 全球大气每年向北太平洋输送 16% ~ 76% 的溶解 Fe^[5], 太平洋表层水的总溶解 Mn 与²¹⁰Pb 有相关性, 说明 Mn 主要由大气输入^[6]。在一些远海地区和干燥季节的内陆水体中, 地表径流所带来的营养物的影响微弱, 而且, 在夏季, 上层水强烈的成层作用使得水体的对流作用难以产生, 从而使得深层水中的营养物不能到达表层, 此时大气输入可以成为远海区表层海水和内陆水体的一个重要营养源。这些水体上空的大气中的微量元素可能来自遥远的亚洲大陆^[7], 包括来自中国大陆^[8]。因而研究中国大陆大气颗粒物中微量营养元素对于内陆水体富营养化和海洋赤潮的影响甚为必要, 而以前对大气颗粒物中这些微量营养元素的研究多集中于其对城市空气质量的影响方面。作者对中国大陆城市大气颗粒物中微量营养元素 Fe、Mn 和 Cu 作了一些研究, 进而探讨大气输送微量营养元素对水体富营养化及诱发赤潮的影响, 从而为微量营养元素的生物地球化学提供新的基础资料, 同时亦可为中国城市的大气环境质量提供研究资料。

1 材料与方法

1.1 样品采集

样品的采集是在浙江省义乌市区的两个采样点同时进行的, 两个站点位于义乌市市区, 但是远离交通要道, 避免受到各种因素污染。义乌市靠近东海沿岸, 地处浙江中部, 位于金衢盆地东部, 属亚热带季风气候, 温和湿润, 四季分明, 年平均气温在 17 $^{\circ}\text{C}$ 左右, 年平均降水量为 1100 ~ 1600 mm。市境东、南、北三面群山环抱, 境内有中低山、丘陵、岗地、平原, 土壤类型多样, 光热资源丰富。

采样时采样装置置于建筑物顶, 离地约 15 m, 样品的收集是通过置于过滤器的玻璃纤维滤膜抽提周围空气进行的, 每次采样 100 m^3 。采样后将滤膜装入塑料袋密封冷冻保存。采样时记录下当天的天气情况、气温、气压及风速。采集时间为 2000 年 7 月 11 日至 2001 年 4 月 3 日(其中 2001 年 1 月份没有采集) 每个星期的星期一和星期二, 每次采样时间为 24 h, 采集的有效样品 126 个。

1.2 试验方法

大气颗粒物样品的消化采用改进的 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4/\text{HF}$ ^[9] 方法消解, 使用的各种容器均置于浓 HNO_3 中浸泡过夜, 然后用去离子水连续冲洗干净。各种试剂均为优级纯, 水为二次去离子水。消化步骤: 将一块 4 cm \times 4 cm 带大气颗粒物的玻璃纤维滤

收稿日期: 2005-06-18; 修回日期: 2005-09-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40172106)

作者简介: 余新安(1977), 男, 湖北安陆人, 硕士, 研究方向为环境化学, E-mail: yxa2004@126.com

膜放入一个 25 mL 聚四氟乙烯容器中加入 HNO₃-HClO₄ (体积比为 3: 7) 5 mL, 将容器密封后移入压力釜中, 在加热器上于 170 °C 下加热 5 h, 使样品完全溶解。将几乎未受损坏的滤膜从消化溶液中移出, 过滤洗涤, 滤液中加入 HF 2 mL, 在 100 °C 左右缓慢加热, 让 HF 蒸发掉, 冷却至室温后, 将溶液移入一个 25 mL 容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度。用原子吸收分光光度法测定金属的浓度。同时取空白滤膜完全按照上面的步骤做空白试验。

大气颗粒物扫描电镜分析方法: 取适量的带颗粒物样品的滤膜置于洁净塑料烧杯中, 加入少量去离子水, 在超声波清洗机中清洗, 然后将清洗液置于铝箔上, 干燥后喷金, 然后在扫描电镜 (SIRION 型, FEI 公司) 下观测颗粒物粒径。

2 结果与讨论

2.1 3 种微量营养元素的浓度

表 1 列出了义乌市和河北清洁地区^[10] 以及北京地区^[11] 大气颗粒物中 3 种微量营养元素的浓度, 河北清洁地区比城市地区的平均浓度低很多, 因为河北清洁地区的微量元素比城市地区的少, 而且河北清洁地区细颗粒浓度比粗颗粒要高, 这与城市地区的规律正相反, 表明河北清洁地区的微量元素主要是由大气输送的, 因为细颗粒可以随气流进行长距离输送。北京市在非沙尘暴期间 3 种微量元素的浓度较义乌市要低一些, 而在沙尘暴期间其浓度要远高于在非沙尘暴期间和义乌市两个站点的浓度, 因为北京市和义乌市的微量元素不仅由大气输送, 更有可能来自于本地, 义乌市两个站点的浓度要稍高一些, 可能与采样期间义乌市天气状况和当地建设状况有关, 采样期间义乌市气候较干燥, 降雨对空气的冲洗作用降低, 同时由于市政建设的广泛进行, 导致大量颗粒物进入大气, 因而浓度相应偏高。

表 1 义乌市以及中国其他地区大气颗粒物中 3 种微量营养元素的浓度

Tab. 1 The concentrations of the three trace nutritional elements in TSP in Yiwu City and other areas in China

元素浓度	河北清洁地区		北京		义乌市	
	粗颗粒	细颗粒	非沙尘暴	沙尘暴	站 1	站 2
c(Fe) (μg/m ³)	0.345	0.113	6.42	143	12.2	11.9
c(Mn) (ng/m ³)	19	15	290	5 810	401	346
c(Cu) (ng/m ³)	16	17	49	257	301	298

2.2 大气颗粒物中微量元素 Mn 与 Cu 的来源及相关性

通常由富集因子来判断元素的来源。富集因子公式表示为:

$$F_x = (C_x/C_n)_{TSP} / (C_x/C_n)_{背景} \quad (1)$$

F_x 指元素 x 的富集因子, $(C_x/C_n)_{TSP}$ 指 TSP (总悬浮颗粒物) 中研究元素 x 与参比元素 n 的浓度比值, $(C_x/C_n)_{背景}$ 为背景 (这里指土壤) 中研究元素 x 与参比元素 n 平均浓度的比值。一般选 Fe、Al 等作为参比元素, 但是由于本试验选用的玻璃纤维滤膜中的 Al 的空白值较高, 故选择 Fe 为参比元素。Fe、Mn 和 Cu 在土壤中的背景值取浙江省土壤背景值 (A 层)^[12], 分别为 2.53% (即每千克土壤含铁 2.53%), 340 mg/kg 和 13.7 mg/kg。由此计算出 Fe、Mn 和 Cu 在站 1 的富集因子分别是 1、2.45 和 45.56, 而站 2 分别为 1、2.16 和 46.25。因为以 Fe 为参比元素, Fe 的富集因子自然为 1, 故而没有意义, 不予讨论。一般认为当大气中某一元素的富集因子值大于 10 时, 该元素被富集, 主要来源于人类活动导致的各种污染因素, 而非来自地壳; 富集因子值接近于 1 的元素则主要由土壤或岩石风化的尘埃刮入大气而引起的^[13]。由富集因子说明 Mn 主要来源于地壳, 而 Cu 则主要来源于人类活动产生的污染源。

两个站点 Fe、Mn 和 Cu 之间的相关性分析 (表 2) 表明, 两个站点相同物质之间的相关性非常显著, 相关系数分别为 $R_{Fe1-Fe2} = 0.90$; $R_{Mn1-Mn2} = 0.84$; $R_{Cu1-Cu2} = 0.69$, 说明两个站点大气颗粒物的来源是相同的, 值得注意的是 Fe 与 Mn 在两个站点的相关系数均超过 0.8, 甚至在站 2 高达 0.95, 如此高的相关性说明它们存在着共同的来源。因为 Mn 的主要来源是地壳土壤, 所以 Fe 的主要来源也应该是地壳土壤。Fe 与 Mn 的相关性系数如此之高, 说明 Fe 与 Mn 可能在这种地壳土壤或矿物中共生伴随行为。Cu 与 Fe、Mn 相关性系数低于 0.5, 相关性不显著, 这与它们的来源不同有关。

表 2 两个站点金属之间的相关性系数

Tab. 2 The correlations among metals at the two sampling states

相关元素	线性方程	r	样品数
Fe ₁ -Mn ₁	$Y = 24.366x + 212.25$	0.81	
Fe ₁ -Cu ₁	$Y = 4.3355x + 279.14$	0.434	62
Mn ₁ -Cu ₁	$Y = 1.1985x + 127.56$	0.40	
Fe ₂ -Mn ₂	$Y = 23.329x + 148.81$	0.95	
Fe ₂ -Cu ₂	$Y = 0.0679x - 8.4754$	0.46	64
Mn ₂ -Cu ₂	$Y = 0.132x + 270.91$	0.48	
Fe ₁ -Fe ₂	$Y = 0.9058x + 0.8897$	0.90	
Mn ₁ -Mn ₂	$Y = 0.7662x + 44.965$	0.84	61
Cu ₁ -Cu ₂	$Y = 0.6382x + 117.16$	0.69	

注: r 表示相关系数, 下标 "1" 表示站 1, "2" 表示站 2

2.3 粒径大小分布

2.3.1 电镜分析

通过扫描电镜观测颗粒物粒径,发现颗粒物粒径较小,绝大部分在 9 μm 以下(图 1)。图 1 中细丝状和棒状物体是玻璃纤维,总悬浮颗粒物(TSP)主要是由小颗粒物组成的,这些小颗粒物由于空气流动而极易被带到较远的地区。从图 1 中可以看出颗粒物



图 1 TSP 中粒子的 SEM 照片

Fig. 1 The scanning electron micrograph of the particle in TSP

粒子大小不一,但一般外形有棱角,且颗粒物中较大粒子与较小粒子粘接在一起形成大的颗粒物。

2.3.2 冲洗效果分析

由于记录了采样时每天的天气情况(晴天或雨天以及降雨量),可以计算晴天和雨天的 TSP 及金属浓度的平均值及雨天浓度的降低率(表 3)。由表 3 可以看出对于含有金属 Mn 和 Fe 的颗粒物,雨水的冲洗效果比较明显,雨天比晴天的浓度降低百分率分别超过 50% 和 60%,而对于 TSP 和含铜的颗粒物并不很理想,浓度降低百分率仅仅在 15% 左右。降雨对大气颗粒物的冲洗去除作用有两种,即雨除和冲刷。由于雨除和冲刷对于半径为 2 μm 左右的颗粒物都没有明显的去除作用^[14],说明 TSP 绝大部分以半径为 2 μm 左右的颗粒物为主,铜也主要存在于这样的小颗粒物中。又由于雨除对半径大于 0.1 μm 而小于 1 μm 的颗粒物的去除效率较高,冲刷对半径为 4 μm 以上的颗粒物效率较高^[14],由 2.3.1 知大部分颗粒物粒子半径小于 4.5 μm,说明含铁和锰的颗粒物大部分应处在半径大于 0.1 μm 而小于 1 μm 的颗粒物之中。

表 3 晴天和雨天 TSP 和金属的浓度及降低率

Tab. 3 The concentrations of the TSP and the metals and their falling rates

站位	$c(\text{TSP})(\text{mg}/\text{m}^3)$		降低率 (%)	$c(\text{Fe})(\mu\text{g}/\text{m}^3)$		降低率 (%)	$c(\text{Mn})(\text{ng}/\text{m}^3)$		降低率 (%)	$c(\text{Cu})(\text{ng}/\text{m}^3)$		降低率 (%)
	晴天	雨天		晴天	雨天		晴天	雨天		晴天	雨天	
站 1	0.166	0.138	17	15.47	6.01	61	611	295	52	349	297	15
站 2	0.152	0.130	14	17.52	5.84	67	570	254	55	352	289	18

注:浓度值均为算术平均值

2.4 沉降率

2.4.1 干沉降率

大气颗粒物干沉降率的计算由下面公式得到:

$$F = cv \quad (2)$$

F 为干沉降率, c 为大气颗粒物中元素的平均浓度, v 为此元素的沉降速率。 v 是一个难以直接测定的值。 v 值与许多变化的因素有关,如颗粒物粒径大小、气象状态、大气稳定度、相对湿度、风速、沉降面特征等^[15],其中颗粒物粒径大小起着至关重要的贡献。 Yun 等^[16] 计算认为小颗粒物(颗粒物直径 $\leq 9 \mu\text{m}$) 的沉降速率低于 0.4 cm/s。考虑到 Yun 等人是在韩国的一个小城市 Kunpo 做的研究,此城市与浙江省义乌市处在同一类地区,均为发展中小城市,

而且气候条件类似。因为本试验中含 Fe 和 Mn 的颗粒物半径大部分处在 0.1 μm 到 1 μm 之间,含 Cu 颗粒物半径大部分在 2 μm 左右,因此可假定金属 Fe 和 Mn 的沉降速率取值为 0.1 cm/s, Cu 的沉降速率取值 0.2 cm/s。通过公式(2)计算得到两站点金属的沉降率(表 4)。与 Wong 等^[17] 在中国珠江三角洲地区用另一种方法所测结果较一致,但是与珠江三角洲地区所测范围相比 Fe 与 Cu 的年沉降率处在其较低区间,因为珠江三角洲一些地区大气中这两种金属的来源除了地壳,还和人类活动导致的来源有关。珠江三角洲作为中国工业发展迅速的地区,其中特别是工业发展较快的城市和乡镇的大气污染不容乐观。而 Mn 的大气来源主要是地壳土壤,与土壤类型有关而与人为因素关系不大。

表 4 两站点及珠江三角洲地区金属的沉降率

Tab. 4 The depositions of the metals of the atmosphere in the two sampling stations and the Pearl River Delta, China

元素	日沉降率 (mg/(m ² ·d))		年沉降率 (mg/(m ² ·a))		
	站 1	站 2	站 1	站 2	珠江三角洲
	Fe	1.05	1.03	384.74	375.283
Mn	0.035	0.030	12.65	10.91	4.62~14.0
Cu	0.052	0.051	19.98	18.80	10.7~40.9

注: 年沉降率计算时间为 365 d

2.4.2 湿沉降率

虽然没有测定降雨中微量元素的浓度, 不能直接计算湿沉降量, 但由表 3 可以看出 3 种微量元素雨天的浓度值比晴天都有不同程度的下降, 假定下降的原因全部是由降雨引起的, 由于 Fe 和 Mn 的浓度降低率超过 50% 和 60%, 则这两种微量元素的湿沉降量大于干沉降量, Cu 的浓度降低率仅仅在 15% 左右, 其沉降以干沉降为主。

3 结论

义乌市大气颗粒物中的微量营养元素 Fe 和 Mn 主要来源是地壳, 而 Cu 的主要来源于人类活动产生的各种污染源, 颗粒物扫描电镜分析表明大部分颗粒物粒径在 9 μm 以下, 这种小粒径的颗粒物便于在大气中远距离的输送, 从而对较远距离的水体的富营养化及远海的赤潮生物的生长有可能产生较大影响。计算表明微量重金属元素 Fe、Mn 和 Cu 沉降率较高, Fe 和 Mn 的湿沉降量大于干沉降量, Cu 以干沉降为主, 它们的大气沉降作为内陆水体及海洋营养物的一个来源应该受到重视。

参考文献:

[1] 陈慈美, 包建军, 吴瑜瑞, 等. 纳污海域营养物质形态、含量与浮游植物的增殖竞争关系 II 微量营养要素 Cu²⁺、Mn²⁺、Fe³⁺ 的效应[J]. 海洋环境科学, 1990, 9(2): 1-7.

[2] Green R M, Geider R J, Kolber Z, *et al.* Iron induced changes in light harvesting and photochemical energy conversion processes in eukaryotic marine algae [J]. *Plant Physiol*, 1992, 100: 565-575.

[3] 秦晓明, 邹景忠. N, P, Fe EDTA, Mn 对赤潮生物锥

状斯氏藻增殖影响的初步研究[J]. 海洋与湖沼, 1997, 28(6): 594-598.

[4] Isabelle S, Alfonso M. Trace metal remobilization following the resuspension of estuarine sediments: Saguenay Fjord, Canada [J]. *Applied Geochemistry*, 2000, 15: 191-210.

[5] Duce R A. The atmospheric input of trace species to the world ocean[J]. *Global Biogeochem Cycle*, 1991, 5: 193-259.

[6] Guieu C, Duce R A, Imoto R. Dissolved input of manganese to the ocean: A aerosol source[J]. *J Geophys Res*, 1994, 99: 18 789-18 800.

[7] Uematsu M, Duce R A, Prospero J M, *et al.* Transport of mineral aerosol from Asia over the North Pacific [J]. *J Geophys Res*, 1983, 88: 5 343-5 352.

[8] Zhang J, Huang W W. Potential link between continental wind deposits, marine aerosol and pelagic sediments: an example from Chinese Loess [J]. *Deep Sea Research*, 1992, 39(10): 1 806-1 816.

[9] Wang C F, Miou T T, Perng J Y, *et al.* Multi element analysis of airborne particulate matter by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. *Analyst September*, 1989, 114: 1 067-1 070.

[10] 董金泉, 杨绍晋. 华北清洁地区气溶胶特征及其来源研究[J]. 环境化学, 1998, 17(1): 38-44.

[11] 庄国顺, 郭敬华, 袁蕙, 等. 2000 年中国沙尘暴的组成、来源、粒径分布及其对全球环境的影响[J]. 科学通报, 2001, 46(3): 191-197.

[12] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990. 346-482.

[13] 毕木天. 关于富集因子及其应用问题 [J]. 环境科学, 1984, 5(5): 68-70.

[14] 戴树桂. 环境化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1996. 71-72.

[15] Caffrey P F, Ondov J M, Zufall M J, *et al.* Detection of size dependent dry particle deposition velocities with multiple intrinsic elemental tracers [J]. *Environmental Science and Technology*, 1998, 32: 1 615-1 622.

[16] Yun H J, Yi S M, Kim Y P. Dry deposition fluxes of ambient particulate heavy metals in a small city, Korea [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36(35): 5 449-5 458.

[17] Wong C S C, Li X D, Zhang G, *et al.* Atmospheric deposition of heavy metals in the Pearl River Delta, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37(6): 767-776.

The sources and deposition of three trace nutritional elements Fe, Mn and Cu in the atmospheric particulate

YU Xin-an, WENG Huan-xin, ZHANG Xing-mao, CHEN Li-hong, CHEN Xiang-hua

(Institute of Environment & Biogeochemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Received: Sep., 18, 2005

Key words: atmospheric particulate; Fe; Mn; Cu; source; particle size; atmospheric deposition

Abstract: That atmospheric depositions of the three trace nutritional elements are regarded as an important source of the water body is often neglected. In this study the concentrations of the TSP and the three trace elements Fe, Mn and Cu were detected, and the distribution of the particle size was analyzed by scanning electron microscope, then the sources and the depositions of the three trace elements were analyzed. The results showed that Fe and Mn mainly originated from the earth's crust, but Cu mainly originated from man-made pollution, and the significant correlation was determined between Fe and Mn. Most of the particle sizes were less than $9\ \mu\text{m}$, The wet depositions of Fe and Mn were higher than the dry deposition, but for Cu, it was opposite.

(本文编辑: 张培新)