

台湾海峡西部海域大气中金属的特征

II. 大气颗粒金属的来源和入海通量

陈立奇

王志红 杨绪林 余群

(国家海洋局极地考察办公室, 北京 100860)

(国家海洋局第三海洋研究所, 厦门 361005)

摘要 通过因子分析和相关回归分析, 台湾海峡海域大气中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, 但也有少量来自尘土和次生气溶胶. 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金属通量, 大气中的 Cu 低于河流, Pb 高于河流, Cd 略高于河流.

关键词 金属 气溶胶 粒径分布 台湾海峡

1 引言

Duce^[1]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 Cu 却对生物有害. Cd 和 Pb, 由于它们在大气大尺度输送、食物链的迁移、变化和富集, 所以其毒性的危害更大. 气溶胶金属在生物地球化学循环中扮演了重要的作用. 大气源 Al 是大洋中溶解态 Al 的重要来源^[2]. Arimoto^[3]研究表明, 来自污染物的重金属通过大气输入大洋, 因而影响了大洋化学特性. 来自大气的大西洋和太平洋中最大可溶性 Al 和大气输入表层海水的 Pb 和 Cd 的量几乎和来自河流量相等^[4,5]. 基于太平洋上空气溶胶的研究结果, Arimoto^[3]指出, 矿物气溶胶的海气交换扮演了深海沉积物非生物源的重要角色.

台湾海峡两岸经济迅速发展, 作为交通要道和养殖、渔场越来越显得重要. 因此, 正确评价该海域的海洋环境状况、海洋沉积、物质来源已是海洋研究的重要课题. 对周围河流输入该海域的物质、通量及影响已进行了较多研究, 但是有关大气物质输海及其机制的研究却几乎是空白. 本文利用中美海气实验的厦门观测站 3 年的观测数据, 对台湾海峡西部大气中颗粒 Al、Fe、Cu、Pb 和 Cd 的来源和输海通量进行研究, 比较了它们来自河流的入海通量, 评估台湾海峡西部海域大气金属的特征. 有关站位、样品采集、分析, 见第 I 部分^[6].

本文于 1997-05-20 收到, 修改稿于 1998-03-10 收到.

第一作者简介: 陈立奇, 男, 53 岁, 研究员, 现从事大气化学、海洋化学及极地科学研究.

2 结果和讨论

2.1 大气中颗粒金属的来源判别

2.1.1 富集因子

富集因子常用来进行大气中痕量金属来源的判定因子. 其计算公式如下:

$$EF_1 = (X_1/X_R)_{\text{air}} / (X_1/X_R)_{\text{sou}}$$

其中 EF_1 为所研究金属 I 的富集因子, R 为来源参比金属. $(X_1/X_R)_{\text{air}}$ 为气溶胶金属 I 和金属 R 的浓度, $(X_1/X_R)_{\text{sou}}$ 为来源物质中金属 I 和 R 的丰度比. 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. 在海洋气溶胶的研究中, 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^[7]. 所计算的富集因子值见表 1.

表 1 台湾海峡西部海域大气中颗粒金属的富集因子

富集因子	Fe	Cu	Pb	Cd	Al	Na
EF (地壳, Al)	0.38	4.88	150	115	1	18.06
EF (海洋, Na)	2.86×10^5	1.36×10^4	1.58×10^6	5.84×10^4	1.04×10^3	1

表中表明, 台湾海峡西部海域大气颗粒物中金属相对海洋源的富集因子, Fe、Cu、Pb、Cd 和 Al 高达到 3~6 量级, 大大地大于 1, 因此可以确定, 海洋源不是该金属的主要来源. 相对地壳源的富集因子, Fe 接近于 1, Cu 略高于 1, Pb 和 Cd 则大大高于 1, 表明, Fe 主要来自地壳源, 地壳源对 Cu 有一定影响, 而 Pb 和 Cd 则表现非地壳源特征.

图 1 显示出相对地壳源的大气颗粒金属月平均富集因子. Na 相对 Al 的月平均因子富集曲线在 5~9 月份呈峰值, 1991 年更高, 而其他月份接近 20, 这可能与夏季主导风向为东南和东北风向, 更多时间刮海向风, 因此, 海洋源的 Na 在大气中占绝对优势, 而在冬春, 刮相当比例陆向风, 大气中矿物尘土相对增加, 矿物尘土中含有 5% 左右的 Na, 对气溶胶中 Na 总量有一定贡献.

图 1a 和 1c 中 Fe 和 Cu 的富集因子在多数月份变差较小, 说明大气中 Fe 和 Cu 可能存在相对稳定的与地壳相关的来源. 图 1d 和 1e 的 Pb 和 Cd, 大因子值表明它们主要来自非地壳源.

2.1.2 大气中颗粒金属的相关分析

为分析台湾海峡西部海域大气颗粒物中金属间的关系, 我们计算了它们间的相关系数并列在表 2 (图 2 绘出其相关图).

表 2 所示台湾海峡西部海域大气中颗粒 Na 与其他金属无显著的相关. 从整体来看, 海洋并不是 Fe、Cu、Pb、Cd 和 Al 的来源. 另外, Cd 和 Al 的相关系数低, 表明 Cd 主要不是来自 Al 的指示源矿物尘土. Fe、Cu、Pb、Cd 之间具有良好的相关, 表现了同一来源的特征, 考虑大气中 Pb 典型的污染物特征, 它们主要来自污染物. 但同时, Fe、Cu、Pb、Al 之间也表现了良好的相关, 这可能像 Fe 和 Cu 一样主要或部分来自矿物尘土, 或是陆源物质经过了较长距离的大气输送时, 污染物和矿物尘土有充分的混合过程, 因而表现了一定的相关性质.

由于大气中金属的多来源和输送过程和化学变化的复杂性, 仅靠相关分析还难于定量确定来源.

2.1.3 大气颗粒金属对应因子分析

常规因子分析和主成分分析常被用来对空气中污染物进行来源判别^[8~12]. 本文采用的对应因子分析也是进行元素分类的一种有效方法^[13].

表3列出对应分析因子特征值和变差及累加变差. 由于第3个因子和第4个因子对变差的贡献值差别已很小, 前3个因子的累加变差已高达98.44%, 所以我们萃取前3个因子为主因子进一步分析, 采用绝对贡献阵来计算各因子对不同元素的贡献, 便于确定主要元素对因子的显著贡献(见表4). 可以看出, Fe和Al对于第一个因子的贡献是最显著的, Pb对第二因子, 而Na则对第三因子. 根据来源示踪元素的特征, 第一因子与地壳源有关, 第二因子与污染源有关, 而第三因子与海洋源有关. 在绝对贡献阵中, 一些元素由于受多来源的影响, 因此其对因子的贡献值分散而不明显. 因此, 我们应用相对贡献阵来加权不同因子对元素的贡献(见表5). 因子 F_1 对Al的相对贡献值高达99.73%, 而因子 F_2 和 F_3 则很低, 清楚表明绝大多数的大气中颗粒金属Al是来自因子 F_1 所代表的地壳源. 同样, Fe也表现主要来自因子 F_1 的贡献, 但有2%左右是来自因子 F_2 所代表污染源的贡献. Na主要来自因子

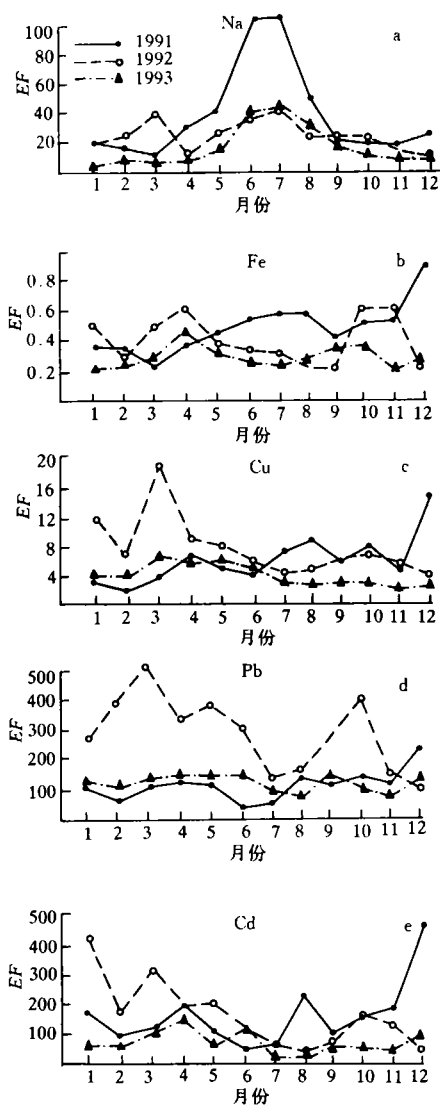


图1 相对地壳源的大气颗粒金属月平均富集因子

表2 台湾海峡西部海域大气颗粒物中金属间的相关分析

颗粒金属	Fe/Al	Pb/Al	Cd/Al	Cu/Cd	Pb/Cd	Cu/Fe	Pb/Fe	Cd/Na	Fe/Na	Cu/Na	Pb/Na
斜率	0.151	0.014	0.000 1	6.87	52.55	0.009 4	0.078	-0.089	6.48	-0.079	-8.29
截距	228.7	21.9	0.39	3.60	21.75	2.95	12.76	0.84	500.2	9.70	77.70
相关系数	0.73	0.61	0.40	0.76	0.66	0.71	0.67	-0.11	0.11	-0.10	-0.12
显著水平	0.000 01	0.000 01	0.000 01	0.000 01	0.000 01	0.000 01	0.000 01	0.263 5	0.263 5	0.000 1	0.190 9

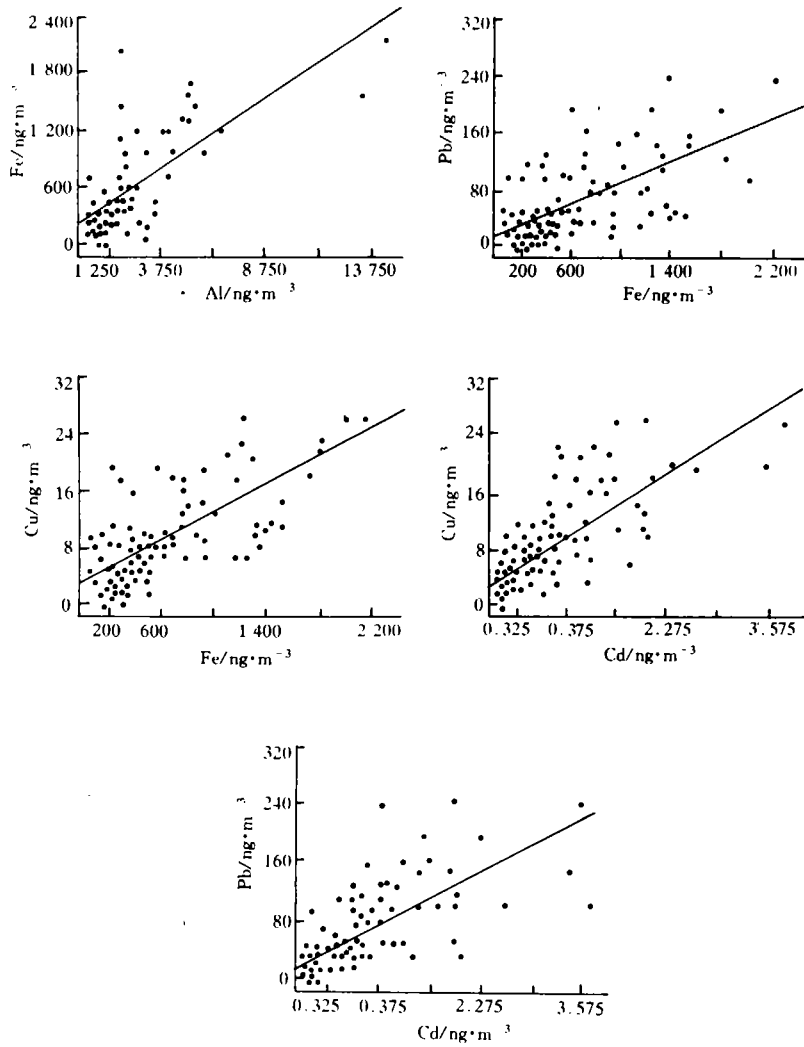


图 2 台湾海峡西部海域大气中颗粒物金属间的相关图

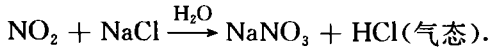
表 3 对应分析因子的特征值和变差

因子	特征值	变差	变差累加
F_1	5.47×10^{-2}	68.89	68.89
F_2	1.50×10^{-2}	10.82	87.71
F_3	8.53×10^{-3}	10.74	98.44
F_4	1.02×10^{-3}	1.28	99.73
F_5	1.09×10^{-4}	0.14	99.86
F_6	1.09×10^{-4}	0.14	100.00

表 4 对应分析因子对金属的贡献

	F_1	F_2	F_3
Fe	73.44	6.13	1.73
Cu	0.92	3.10	1.07
Pb	2.01	81.92	6.72
Cd	0.11	0.51	0.04
Al	22.65	0.001	0.40
Na	0.58	9.35	90.20

F_3 所代表海洋源的贡献, 但因子 F_2 的贡献为 15% 左右, 因子 F_1 贡献为 3% 左右. Na 来自污染源有几种可能, 一是来自煤高温燃烧后的飘尘, 二可能来自次生气溶胶. 台湾海峡西部的空气湿度年均高达 77%^[14], 可能导致产生气态的 NaCl-NO_x-H₂O 系统和进行下述的反应:



来自海洋的 NaCl 和来自污染源 NO₂ 反应生成颗粒态的 NaNO₃ 和气态的 HCl, 因此大气颗粒 NaNO₃ 中的 Na 就表现了污染物的来源特性.

因子 F_1 和因子 F_2 对 Cu 的相对贡献十分接近, 这与我们在富集因子分析和粒径分析相一致. 因子 F_3 对 Cu 的贡献也有 9%, 这可能和海水中 Cu 的再循环有关. 因子 F_2 对 Cd 的重要贡献与前面的分析相一致, 但因子 F_1 对 Cd 的较显著贡献, 其原因有待进一步研究.

2.2 大气颗粒物中不同来源金属的相对比例

Rahn 和 Heaton^[15]应用了一种新的图示法来表达元素来源. 方法原理为: 海域上空的气溶胶颗粒金属主要由 3 个来源组成, 即海洋源、地壳源和污染源. 以颗粒金属 Cu 为例, 则有

$$\text{Cu}_{\text{obs}} = \text{Cu}_{\text{cru}} + \text{Cu}_{\text{pol}} + \text{Cu}_{\text{sea}}.$$

其中 Cu_{obs} 观测值, Cu_{cru} 、 Cu_{pol} 和 Cu_{sea} 为 Cu 分别来自地壳源、污染源、和海洋源的值. 假定地壳、污染物和海洋中的参比物质组成是稳定的, 并应用参比元素 Al 代表地壳, Pb 代表污染物和 Na 代表海洋, 则上述方程可表达为

$$\text{Cu}_{\text{obs}} = \text{Al}_{\text{obs}}(\text{Cu}/\text{Al})_{\text{cru}} + \text{Pb}_{\text{obs}}(\text{Cu}/\text{Pb})_{\text{pol}} + \text{Na}_{\text{obs}}(\text{Cu}/\text{Na})_{\text{sea}},$$

$$(\text{Cu}/\text{Al})_{\text{obs}} = (\text{Cu}/\text{Al})_{\text{cru}} + (\text{Pb}/\text{Al})_{\text{obs}}(\text{Cu}/\text{Pb})_{\text{pol}} + (\text{Na}/\text{Al})_{\text{obs}}(\text{Cu}/\text{Na})_{\text{sea}},$$

$$\text{设 } (\text{Cu}/\text{Al})_{\text{obs}} = z, \quad (\text{Pb}/\text{Al})_{\text{obs}} = x, \quad (\text{Na}/\text{Al})_{\text{obs}} = y,$$

我们可将方程表达为

$$z = b + k_1x + k_2y.$$

由于 Cu 在海水中的含量相对其在地壳和污染物中的含量要小得多, 让 $y=0$, 则在 $z-x$ 平面上, $(\text{Cu}/\text{Al})_{\text{obs}}$ 对 $(\text{Pb}/\text{Al})_{\text{obs}}$ 作图. 截距 b 为地壳中 Cu 对 Al 的比率, 斜率 k_1 为污染物中 Cu 对 Pb 的比率. 同样, 我们可获得 Fe 和 Cd 在地壳中和污染物中与来源示踪元素的比值. 气溶胶中元素的浓度分布和元素间比率分布, 一般服从 log 正态分布, 因此, 图 2 采用 log-log 绘出气溶胶中金属间的分布.

由图中计算可获得台湾海峡西部海域大气金属在不同来源中的与来源示踪元素比率 (见表 6).

图中台湾海峡西部海域大气颗粒金属 Cu、Al、Pb、Cd 间比率的 log 分布都呈现相关, 这与我们前面的相关分析是一致的. 因此, 通过金属间比率相关回归分析可获得主要来源对气溶胶中金属的贡献比例, 这对于环境质量评估和污染源监测是十分有用的.

表 5 对应分析因子对金属的相对贡献

	F_1	F_2	F_3
Fe	97.42	2.23	0.36
Cu	47.48	43.88	8.64
Pb	7.91	87.97	4.12
Cd	42.81	54.74	2.46
Al	99.73	0.002	0.27
Na	3.31	14.86	81.82

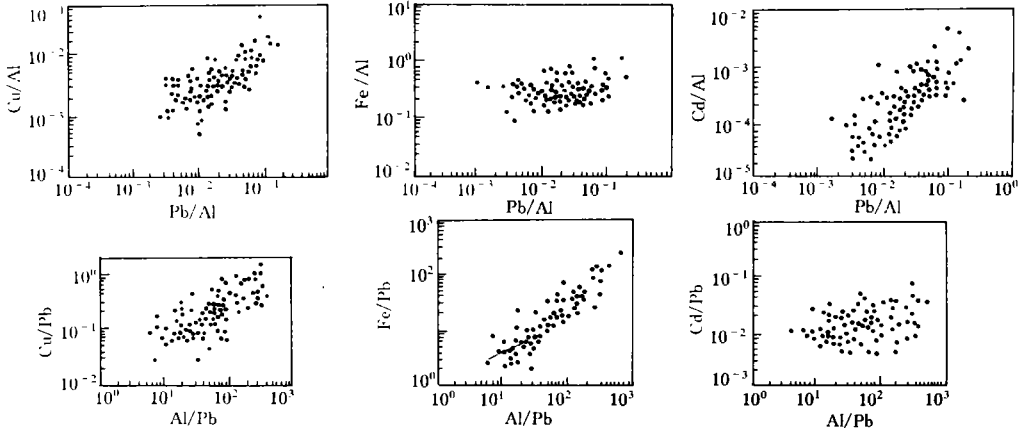


图 3 台湾海峡西部海域大气中颗粒金属间的 log-log 分布

2.3 台湾海峡西部海域大气颗粒金属的人海通量

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

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

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 ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$), C_a 为大气中金属的观测浓度 ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$), P 为年降水量 ($\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$), S 为雨水的冲刷因子 (无量纲), ρ 为空气密度 ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$). 根据海洋污染科学问题专家组 (GESAMP) 的建议: 对 Cd, Cu, Pb, V_d 推荐值为 $0.1 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, S 为 200, 对 Fe, $V_d=1.0 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, $S=100$ ^[16]. 台湾西部海域的平均年降雨量为 $1\,143.5 \text{ mm}$ ^[14], 空气的密度采用 $1.20 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ (20°C , 760 mmHg). 大气颗粒金属 Cu、Pb、Cd、Fe 输入台湾海峡西部海域通量列于表 7.

大气入海的总沉降通量也可由下式获得:

$$F_t = V_t \times C_a.$$

其中 V_t 为总沉降速率 ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$), 根据 GESAMP 推荐和在黄海的 V_t 计算值, 对地壳源元素 Al 的 V_t 为 $3 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, 对海洋源 Na 为 $4.5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Na、Al、Fe、Cu、Pb 和 Cd 的总沉降通量列在表 7.

表 6 大气中颗粒金属与来源示踪元素比率

金属	比率	
	地壳 (Al)	污染物 (Pb)
Fe	0.50	1.11
Cu	0.001 9	0.05
Cd	0.000 2	0.017

表 7 大气中颗粒金属输入台湾海峡西部海域的通量

颗粒金属	Al	Na	Fe	Cu	Pb	Cd
范围	0.7×10^6	1.31×10^7	4.62×10^4	5.50×10^2	3.80×10^3	32.8
	5.85×10^6	3.09×10^7	3.46×10^5	3.80×10^3	2.61×10^4	389
平均	2.79×10^6	2.35×10^6	1.69×10^5	2.14×10^3	1.33×10^4	184

台湾海峡的长为 315~333 km, 宽为 129~240 km. 我们采用 324 km 长度, 由于南北端宽都比它们之间任何一段宽, 所以应用 129 km 为宽度, 这样, 台湾海峡的水面积约 45 036 km², 计算大气输入台湾海峡金属通量列在表 8.

表 8 大气颗粒金属输入台湾海峡通量

金属	Al	Na	Fe	Cu	Pb	Cd
通量/g·a ⁻¹	1.26×10 ¹¹	1.06×10 ¹²	7.6×10 ⁹	9.6×10 ⁷	5.99×10 ⁸	8.29×10 ⁶

表 9 河流金属输入台湾海峡的通量 (g·a⁻¹)

河流	Cu	Pb	Cd
闽江	1.69×10 ⁸	3.32×10 ⁸	6.03×10 ⁶
晋江	4.17×10 ⁷	5.56×10 ⁷	0.46×10 ⁶
九龙江	3.98×10 ⁸	6.23×10 ⁷	1.61×10 ⁶
总量	6.09×10 ⁸	4.50×10 ⁸	8.10×10 ⁶

表 9 列出河流金属输入台湾海峡的通量, 由于缺少台湾方面的资料, 故只应用福建这一边的河流数据, 但是, 本文作为首次从大气和河流的金属入海通量来评估台湾海峡海域金属的来源影响, 也是一种尝试. 由表中可看出, 金属输入台湾海峡海水的通量, 来自大气的 Cu 低于来自河流, 而 Pb 和 Cd 则超过河流的通量, 这与 Gray^[5]和 Arimito^[3]在对近岸海气交换研究, 认为大气中 Pb 和 Cd 对近岸海域有重要的输入是相一致.

Al、Fe 和 Cu 在北太平洋的沉降速率分别为 4.7×10⁴, 2.6×10⁴ 和 100 μg·m⁻²·a⁻¹. 太平洋表层海水来自上升流的 Cd 是 160 μg·m⁻²·a⁻¹[3]. 表 7 所示, 大气颗粒金属对台湾海峡西部海域的输入通量大大超过深海大洋颗粒金属的沉降通量.

3 结论

对连续 3 年的台湾海峡西部海域大气颗粒金属数据进行富集因子、元素相关分析、对应因子、元素间比率相关分析, 进行了来源判别, 并初步评价和讨论它们从大气和河流输入台湾海峡海域的通量.

3.1 富集因子分析常用来进行气溶胶中元素来源的判定, 大气颗粒金属 Al 主要来自地壳源, Na 来自海洋源, Pb 来自污染源. 但有些多来源的金属, 如 Cu 则很难只靠因子分析来判别来源的准确贡献分量.

3.2 金属间的多元相关反映了多来源对大气中颗粒金属的交叉影响. 因此, 借助环境因子、相关、粒径分布和对应因子分析来判断来源. 大气颗粒 Al、Fe 主要来自矿物尘土; Pb 主要来自污染物, 少量来自矿物尘土和可能海水的再循环; 大气颗粒 Na 主要来自海水, 少量来自矿物尘土或次生气溶胶; 大气颗粒 Cu 主要来自矿物尘土和污染物, 少量可能来自海水再循环. 应用金属间比率相关图分析, 可进一步定量来自地壳源和污染源金属特性.

3.3 评估大气颗粒金属输入台湾海峡海水的通量为: Al, 2.79 g·m⁻²·a⁻¹; Na, 23.5 g·

$\text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$; Fe, $0.169 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$; Cu, $2.14 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$; Pb, $13.3 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$; Cd, $0.184 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$. 台湾海峡海水中 Cu 从大气输入量低于河流输入量; Pb 来自大气的量高于河流.

参考文献

- 1 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**, 1 522~1 524
- 2 Maring H B, Duce R A. The input of atmospheric aerosols on trace metal chemistry in open ocean surface seawater I. Copper. *J. G. R.*, 1989, **94**(C): 1 039~1 045
- 3 Arimoto R, Duce R A, Ray B J *et al.* Atmospheric trace elements at Enewetak Atoll I. Transport to the ocean by wet and dry deposition. *J. G. R.*, 1985, **90**(C₂): 2 391~2 408
- 4 Orians K J, Bruland K W. Dissolved aluminum in the central North Pacific. *Nature*, 1985, **316**, 427~429
- 5 Gray J G *et al.* Scientifically base strategies for marine environmental protection at management. *Marine Pollution Bulletin*, 1991, **22**(9): 432~440
- 6 陈立奇, 王志红, 杨绪林等. 台湾海峡西部海域大气中金属的特征 I. 金属的浓度和粒度分布. *海洋学报*, 1998, **20**(6): 31~37.
- 7 陈立奇. 海洋大气气溶胶的采集和中子活化分析的应用. *台湾海峡*, 1993, **12**(1): 35~40
- 8 陈立奇. 百慕大群岛上空气溶胶的因子分析. *海洋学报*, 1986, **8**(1): 41~47
- 9 Morandi M T, Liyo P T, Daisey J M. Comparison of two multivariate modelling approaches for the source apportionment of inhalable particulate matter in Newark N. J. *Atmospheric Environment*, 1991, **25A**(5/6): 927~937
- 10 Negi B S, Sdasivan S, Mishira U C. Aerosol composition and sources in urban areas in India. *Atmospheric Environment*, 1987, **21**(6): 1 259~1 266
- 11 Parekn P P *et al.* The use of chemical and statistical methods to identify sources of selected elements in ambient air aerosols in Karachi, Pakistan. *Atmospheric Environment*, 1987, **21**(6): 1 267~1 274
- 12 Baeyens W, Dedeurwaerder H. Particulate trace metals above the southern bight of the North Sea I. Analytical procedures and average aerosol concentrations. *Atmospheric Environments*, 1991, **25A**(2): 293~304
- 13 余金生, 李裕伟. 地质因子分析, 北京: 地质出版社, 1985, 77~91, 293~313
- 14 陈则实, 夏东兴主编. 福建省南部海湾. 中国海湾志. 第八分册, 北京: 海洋出版社, 1993, 169~173
- 15 Rahn K, Heaton L. Local and distance sources of contaminants in rain and air of the low Hudson Valley. *Research Report*, 1994, GSO. URL.
- 16 陈立奇, 余群, 汤荣坤等. 环球海洋大气气溶胶化学研究 II. 金属形态入海通量. *大气科学*, 1994, **18**(2): 215~223

Characteristics of metals in atmosphere over the western Taiwan Strait

I. Sources and fluxes

Chen Liqi,¹ Wang Zhihong,² Yang Xulin,² Yu Qun²

1. *Chinese Arctic and Antarctic Administration, State Oceanic Administration, Beijing 100860*

2. *Third Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Xiamen 361005*

Abstract— Atmospheric metals over the western Taiwan Strait were studied and their sources identified. Al and Fe are mainly from crustal soil. A little amount of Fe is from pollution, Pb and Cd are from pollution sources. A little amount of Pb is from crustal soil and recycled sea spray. Na is mostly from seawater and a little amount of Na from crustal soil or secondary aerosol particles. Cu is mainly from crustal soil partly from pollutants, and a little amount from recycled sea spray. Comparing the total inputs of the atmospheric deposition of the metals to the Taiwan Strait waters with the inputs from rivers shows that the input of Cu from the atmosphere is lower than that from the rivers, and the input of Pb is higher than that from the rivers; the input of Cd is a little higher than that from the rivers.

Key words Metal, aerosol, the Taiwan Strait