

山东半岛近岸大气降水中的铝*

许 卉¹ 张 经^{2,3}

(¹ 烟台大学应用化学系 264005)

(² 青岛海洋大学化学与化工学院 266003)

(³ 华东师范大学河口与海岸国家重点实验室 200062)

提要 根据 1991 ~ 1995 年间在黄海西北部的千里岩和青岛的八关山采集的雨水样品,对山东半岛近岸大气降水中铝的含量及其分布特征和影响因素进行了研究。结果表明,该区大气降水中的铝主要来自降水对陆源大气溶胶的淋洗和冲刷,具有显著的时空分布特异性,冬春季高于夏秋季,沿岸城市地带则高于远离陆地的海区。人文活动、气象条件及降水 pH 值是影响该地区大气降水中铝含量的主要因素。通量计算显示大气湿沉降是陆源的铝向西北黄海输送的重要输送途径。

关键词 山东半岛,近海,铝,大气降水

海洋是许多天然和人类活动产物迁移的最后归宿。在陆地径流稀少的边缘海域及离陆地较远的远海和大洋,大气沉降是主要的物质来源。通过对降水(即大气湿沉降)中铝的分析,不仅可以了解大气对海洋输送的情况,而且可以利用其环境示踪性进行

* 国家自然科学基金资助项目 49000061 号。

第一作者:许卉,出生于 1971 年,硕士,讲师,从事近岸环境中痕量元素(Al, Se 等)及营养盐的分析化学和生物地球化学研究。E-mail: yh5@ytu.edu.cn

收稿日期:2001-08-27;修回日期:2001-10-15

大气污染来源的研究,为人们采取有效措施治理环境提供科学依据。然而,一直以来针对我国沿岸地区大气降水中铝的行为的研究工作甚少,几乎是空白。为深入研究海-气界面交换系统中铝的地球化学行为,1991~1995年间作者在山东半岛近岸的千里岩和八关山设立站点,连续采集大气降水样品,测定了其中铝的含量,对其时空分布特征及其制约因素进行了探讨,并计算了这一地区铝的湿沉降通量。

1 样品采集与分析

千里岩位于黄海西部,120°23'E,36°16'N,海拔75 m,距青岛市114 km,距离最近海岸线73 km。此采样点离陆地较远,受局地影响小,降水的成分基本代表了邻近海区的背景值。1992年7月至1995年3月间在此共采集了46个大气降水样品。

八关山位于青岛市南区,120°25'E,36°02'N,海拔95 m。此采样点附近居民区密集,人类活动的影响较为显著。1991年6月至1994年6月间在此共采集93个大气降水样品。

用洁净的采雨器收集一次完整的降水,倒入洁净的周转瓶中。先测定pH值,然后在洁净工作台内用醋酸纤维滤膜过滤(0.45 μm),滤液加盐酸酸化(V/V=1%)后冷冻保存。以荧光镓为荧光试剂,荧光光度法测定样品中铝含量^[2]。整个测定过程实施质量保证控制,文中所涉及的铝含量平均值均为对降水量的加权平均值。

2 结果与讨论

2.1 降水中铝的含量及其来源

对比表1中两采样点的数据可以看出,无论是铝含量的绝对值,还是其波动范围,八关山都明显高于千里岩,表现出明显的地域性差异。如果将千里岩作为自然地带,那么八关山降水中相对较高的铝的含量便显示出人文活动对大气输送所产生的影响。铝是一种地壳元素,天然源的铝一般以氧化物的形式存在于气溶胶的粗模中,经过降水的雨和冲刷作用以湿沉降的形式进入到雨水中。除了天然源外,工业区和居民区通常会成为含铝化合物排放的中心。水泥、石灰工业、有色金属冶炼以及煤和焦炭的燃烧均会向大气排放大量的气态和颗粒态的含铝化合物,在人口稠密、工业发达的地区,空气中铝的含量会因此而升高。青岛地区大气溶胶的高铝含量(1.6~10 μg/m³)也说明人文活动对大气输送铝有着显著的影响。

在海水成分中Na⁺的特征性最强,其含量远高于其他大气颗粒物排放源中Na⁺的含量,而且非常恒定,因此可以用Na⁺作为海洋对大气降水影响的示踪物。以Na⁺作为参比元素,求出的降水对海水中铝的富集因子列于表1。如此大的富集倍数表明,在山东半岛近岸地区,大气降水中的铝主要来自陆源的地表尘土及人文活动污染物,海洋通过自身的表面蒸发或波浪破碎过程对降水中铝的富集作用则很小。

表1 山东近岸半岛近岸大气降水中铝的含量、富集系数及沉降通量

Tab.1 Aluminum level and enrichment factor in rain and wet deposition flux along the coast of Shandong Peninsula

采样地点	变动范围 (μg/L)	季节平均(μg/L)		年度平均 (μg/L)	E_{Al} *	沉降通量* (g/(cm ² ·a))
		5~10月	11~4月			
八关山	2.6~737.5	70.3	253.6	119.4	19.5×10^4	0.072
千里岩	7.0~240.2	24.6	53.4	34.7	2.8×10^4	0.021

*富集系数 $E_{Al} = (C_{Al}/C_{Na})_{降水} / (C_{Al}/C_{Na})_{海水}$, 沉降通量 = $C_{Al降水} \times$ 降水量。其中 $C_{Al降水} = 2 \mu\text{g/L}$, $C_{Na海水} = 1.08 \times 10^4 \text{ mg/L}$, 八关山和千里岩的 $C_{Na海水}$ 分别为 3.30 mg/L 和 6.73 mg/L, 降水量取观测平均值 600 mm/a, 两地的 $C_{Al降水}$ 均取年度平均值。

2.2 铝含量的时间分布

由表1的数据可以看出,在山东半岛近岸地区,大气降水中的铝含量呈现明显的季节变化特征,即冬、春季高于夏、秋季。在八关山这一现象尤为显著。

铝含量的季节性变化是多种因素综合作用的结果。首先从来源上看,降水中的铝来源于大气溶胶,因而其含量相当程度上受制于大气中铝的含量。冬、春季节,我国北方气候寒冷干燥,西北内陆地区(如黄土高原、沙漠地带)的地表也变得更加

疏松,在盛行的西北风作用下,通过长距离输送会成为大气中铝的一个重要来源。同时,这一地区冬季燃煤取暖频繁,储存于矿石燃料中的铝会部分被释放出来,从而使大气中铝的含量进一步增加。气象学研究指出,在青岛地区,冬季大气中存在逆温层,它会阻碍污染气团在垂直方向上的扩散,受其影响,大气污染物中的铝将会长时间滞存于近地表并造成积累。所有这些都使得这一地区冬、春季节大气溶胶中铝的含量大大高于夏、秋季。在降水的化学特性方面,青岛地区大气降水的酸度分布存在明显的季节性,冬、春季较夏、秋季高^[1],其从大气溶胶颗粒中溶解释放铝的能力也因此提高,加上冬、春季节这一地区降水量偏低,将会使降水中铝的含量大幅度升高。由于千里岩距离陆地较远,当地的人文活动甚少,降水中的污染物主要来自大气的迁移输送,因而此采样点降水中铝含量的季节性波动较八关山要小得多。

2.3 铝含量与降水 pH 值的关系

为探讨降水中铝含量与降水酸度的关系,对两采样点不同 pH 值范围降水的沉降频率及其中铝含量进行了统计,结果见表 2。从表 2 可以看出,在山东半岛近岸地区,尤其是青岛市区,酸雨的沉降频率相当高,平均达到 60% 以上。降水中铝的含量明显受降水 pH 值的影响,除八关山 pH 值 > 5.6 的降水外,均随降水酸度增大而升高,特别当降水 pH < 4.0 时,其中铝的含量显著增加。这一结果表明,降水酸度越高,从气溶胶颗粒中溶出铝的能力越强。模拟降水淋溶实验的结果进一步证实了这一点。当淋溶液的 pH 值 < 4.5 时,土壤质子缓冲转向铝缓冲范围,铝的淋溶释放量急剧升高。八关山采样点 pH > 5.6 的降水中铝含量异常,平均高达

340 $\mu\text{g/L}$ 。这种异常的高铝含量可能与降水过程中出现的突发性尘暴有关。观测记录显示,在此采样点采集的几次 pH 值高于 5.6 的降水过程都伴有不同程度的突发性尘暴出现。突发性尘暴使局部大气中的尘土密度骤增。一方面这些尘土中含有大量的碱性物质,对大气的酸度会起到一定的中和作用,使降水的 pH 值升高,另一方面这些尘土又使大气中铝的来源大为增加,从而使降水中铝的水平显著提高。

2.4 铝的湿沉降通量

为进一步明确大气湿沉降输送铝的情况,计算了沉降通量,结果见表 1。千里岩离陆地较远,人文活动的影响小,可以将该采样点铝的沉降通量 0.021 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ 作为西北黄海湿沉降通量的代表值。Uë matsn 等^[3]研究指出,西北太平洋铝的大气总沉降通量为 0.035 ~ 0.046 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ 。如果取其平均值 0.040 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ 来代表西北黄海铝的大气总沉降通量,那么,这一地区大气湿沉降向海洋输送铝的作用和干沉降相当,甚至还要重要。这一结论与 1991 年 WMO 对全球矿物气溶胶输送情况所公布的结果一致。

3 结论

综上所述,山东半岛近岸大气降水中的铝主要来自陆源的大气溶胶,具有显著的时空分布特异性,冬春季高于夏秋季,人口密集、工业发达的沿岸城市地带则高于远离陆地的海区。人文活动、气象条件及降水 pH 值是影响该地区大气降水中铝含量的主要因素,高酸度的降水通常同时含有较高水平的铝。通量计算结果表明,湿沉降是陆源的铝向西北黄海输送的重要途径。

参考文献

- 1 宋少杰、陈宁、王建华等. 青岛地区酸沉降现状的研究,环境科学研究,1996, 9(5): 9~12
- 2 Zhang J., Xu H. and Ren J. L.. Fluorimetric determination of dissolved aluminum in natural waters after liquid-liquid extraction into methanol, *Anal. Chim. Acta.*, 2000, 405 (1~2): 31~42
- 3 Uë matsn M., Duce R. A. and Prospero J. M.. Deposition of atmospheric mineral particles to the North Pacific Ocean, *J. Atmos. Chem.*, 1985, 3: 122~138

表 2 不同 pH 值降水中铝的含量

Tab. 2 Concentrations of aluminum in rain waters with different ranges of pH

pH	沉降频率 (%)		铝含量 ($\mu\text{g/L}$)	
	八关山	千里岩	八关山	千里岩
>5.6	14.8	40	340.4	22.3
5.6~4.0	77.8	50	95.1	45.2
<4.0	7.4	10	643.0	102.7

OBSERVATIONS ON ALUMINUM IN ATMOSPHERIC WET DEPOSITIONS ALONG THE COAST OF SHANDONG PENINSULA

XU Hui¹ ZHANG Jing^{2,3}

(¹ Department of Applied Chemistry, Yantai University, 264005)

(² College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of Qingdao, 266003)

(³ Institute of Estuarine & Coastal, East China Normal University, Shanghai, 200062)

Received: Aug., 27, 2001

Key Words: Shandong Peninsula, Coast waters, Aluminum, Wet deposition

Abstract

Based on the observations over 4 years at two land-base stations, aluminum in atmospheric wet depositions along shore Shandong Peninsula was examined. The results show a variability over one to two orders of magnitude of aluminum concentrations, depending upon the source and pathway of air mass and aluminum. Seasonal variations can be summarized as higher concentrations of aluminum in winter and spring and lower aluminum levels in summer and autumn. Examination of the aluminum enrichment factor reveals that contribution of recycling sea salts is very limited. Elevated aluminum concentrations are mainly from land sources emissions (e.g., dust dissolution), which may be delivered by both natural and anthropogenic processes. Data of this study also show potential links between the pH values of rain and the wet depositions of aluminum. In this region annual wet deposition flux of aluminum is estimated at $0.021 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$, which may be equal to or even more than annual atmospheric dry deposition flux.

(本文编辑:张培新)