

北方沿海城市大气 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 中铁溶解度的分布特征

陈艺琪¹, 魏 征², 申恒梅², 于清迅¹, 袁 琦¹

(1. 中国海洋大学 海洋环境与生态教育部重点实验室, 山东 青岛 266100; 2. 山东省生态环境监测中心, 山东 济南 250101)

摘要: 气溶胶中的铁(Fe)是参与生物地球化学循环的重要因子之一, 不仅可以通过大气沉降影响海洋初级生产力, 还对大气环境和人体健康产生重要影响。这些作用在很大程度上依赖于铁的溶解度(%Fe_s)。尽管粒径是影响气溶胶%Fe_s的关键因素, 但对%Fe_s的粒径分布特征研究仍然不足。因此本研究中选择在亚洲大陆气溶胶向西北太平洋传输的重要通道上的沿海城市青岛, 收集了在清洁及污染条件下的 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 样品, 并进一步获取了样品中总铁(Fe_T)和溶解铁(Fe_s)的质量浓度及%Fe_s。结果表明, PM_{2.5} 中 Fe_T 平均质量浓度为(876.5±604.4) ng/m³, Fe_s 平均质量浓度为(65.5±41.3) ng/m³, 平均%Fe_s 为(8.3%±2.9)%; PM₁₀ 中 Fe_T 平均质量浓度为(3 063.7±2 753.2) ng/m³, Fe_s 平均质量浓度为(94.4±107.3) ng/m³, 平均%Fe_s 为(2.9%±1.1)%。PM_{2.5} 与 PM₁₀ 相比, Fe_T 和 Fe_s 的质量浓度更低, 但%Fe_s 更高。PM_{2.5} 和 PM₁₀ 中%Fe_s 的差异与 Fe 的来源和大气酸化过程密切相关。通过富集因子分析发现 PM₁₀ 中 Fe 主要受到自然源的影响, 而 PM_{2.5} 中 Fe 主要受人为活动的影响。电镜单颗粒分析发现, 人为活动排放的纳米级富铁颗粒主要集中在细颗粒物, 平均粒径为(337±202) nm; 自然源排放的矿物颗粒具有更大的粒径(1 384±803) nm。无论是清洁还是污染条件下, PM_{2.5} 和 PM₁₀ 的%Fe_s 均随酸化程度增大而提高, 且 PM_{2.5} 中 Fe 的酸化程度大于 PM₁₀。

关键词: 气溶胶铁; 铁溶解度; 粒径特征; 酸化程度

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2025)9-0000-00

DOI: 10.11759/hyxx20250318001

铁(Fe)是重要的微量营养元素, 能够调节海洋浮游生物的光合作用、呼吸作用和固氮作用, 进而影响海洋初级生产力和全球气候变化^[1-3]。开阔海域的 Fe 施肥实验也证实了外部添加 Fe 会导致表层海洋浮游植物的生长增加^[4-5], 然而溶解 Fe(Fe_s, 被认为是潜在的生物可利用性 Fe)的缺乏限制了部分海域中浮游植物的生长^[6-7]。大气中含 Fe 气溶胶的沉降是向海洋补充 Fe_s 的关键外部来源, 其 Fe_s 的量主要取决于气溶胶中 Fe 的溶解度(%Fe_s, 即 Fe_s 与总铁 Fe_T 的比值)^[8-9], %Fe_s 越高表明更多的 Fe 以溶解态或胶体态的形式存在, 更具有生物可利用性^[10]。

气溶胶中 Fe 主要来自于大陆地区的天然矿物沙尘和人为燃料燃烧。沙尘源 Fe 占全球大气 Fe_T 排放量的 95%, 但矿物颗粒物中大部分 Fe 是难溶的(以铝硅酸盐和 Fe 氧化物的形式存在), 只有很少量的 Fe 是可溶的, 其溶解度通常低于 1%^[11-12]。相比之下, 人为燃烧源 Fe 具有更高的溶解度(10%~80%)^[13-14]。据估计, 人为活动供应了北半球海洋中约 50%的

Fe_s^[15]。研究表明实际大气气溶胶%Fe_s 受来源、粒径、大气化学过程的影响, 观测和模式研究结果差异显著(0.02%~80%)^[8, 16]。其中颗粒物粒径是影响%Fe_s 的重要因素之一。Buck 等^[17]发现%Fe_s 与颗粒物粒径之间存在函数关系。Shi 等^[18]将粒径作为输入变量以模拟全球海洋大气中气溶胶的%Fe_s, 进一步揭示了粒径对于%Fe_s 的影响。含 Fe 颗粒物的粒径会影响气溶胶 Fe 的海-气沉积速率和颗粒物在大气中的停留时间^[19]。大气中含 Fe 颗粒物的停留时间因粒径差异从数天(粒径大于 2 μm 的颗粒物)到数周(粒径小于

收稿日期: 2025-03-18; 修回日期: 2025-05-30

基金项目: 国家重点研发计划(2024YFC2815800)

[Foundation: National Key Research and Development Program, No. 2024YFC2815800]

作者简介: 陈艺琪(2000—), 女, 福建南平人, 硕士研究生, 主要研究方向为大气气溶胶, E-mail: cheniyi29@163.com; 申恒梅(1986—), 通信作者, 山东日照人, 女, 硕士研究生, 工程师, 研究方向为环境空气自动监测, E-mail: 345696782@qq.com; 袁琦(1986—), 通信作者, 男, 山东淄博人, 博士研究生, 研究方向为大气环境及气溶胶单颗粒的研究, E-mail: yuanqi@ouc.edu.cn

0.1 μm 的颗粒物)不等^[20]。在长距离传输过程中, 颗粒物表面均相和非均相化学反应(质子促进过程、有机配体促进过程和光还原过程)也会影响气溶胶中%Fe_s^[21-23]。Rubasinghege 等^[20]发现细颗粒具有更大的比表面积和反应活性位点, 有利于 Fe 的溶出。因此了解气溶胶 Fe 质量浓度及其在不同粒径之间的溶解度对于了解其来源、化学过程和长距离传输特性, 以及评估其空气-海洋沉积通量和对人体健康的影响至关重要。

青岛位于山东半岛南端, 濒临黄海, 是亚洲沙尘区与华北城市群的交汇点, 同时也是亚洲大陆气溶胶向西北太平洋传输的重要通道。青岛的大气颗粒物受到多种污染源的影响, 包括矿尘、机动车尾气和船舶排放的烟羽, 这使得颗粒物的粒径分布复杂多样。然而, 目前关于青岛地区气溶胶中%Fe_s及其粒径分布的研究仍然有限。因此我们采集了 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 样品, 以探讨青岛地区气溶胶中%Fe_s的粒径分布特征, 并分析气溶胶来源和化学过程对%Fe_s的影响。这项研究为准确评估中国近海大气沉降中 Fe 对海洋初级生产力的贡献提供了重要的参考依据。

1 实验方法

1.1 样品采集

采样点位于青岛黄岛一栋四层办公楼楼顶平台(36°2'58"N, 120°13'41"E, 12 m a.s.l.), 该地点毗邻青岛港, 周边航行和停泊船舶类型及数量繁多, 受到船舶、机动车、工业、居民、长距离输送综合影响。采样时间为 2021 年 11 月 7 日至 11 月 17 日, 分昼夜采样, 每次采样约 11 h。采样期间的气象参数和气体污染物数据由青岛市环境监测中心提供。

使用大流量采样器(KB-1000, 青岛金仕达)采集 PM_{2.5} 样品, 使用中流量采样器(KB-120F, 青岛金仕达)采集 PM₁₀ 样品, 采样流量分别为 1.05 m³/min 和 100 L/min。两台采样仪器误差为±5%, 能够满足采样需求。采样膜使用石英纤维滤膜, 采样前滤膜在 600 °C 的马弗炉中烘烤 4 h, 以清除滤膜中的水分及有机杂质等, 减少背景物质的干扰。采样后滤膜保存在洁净膜盒并用铝箔纸包好, 放入密封袋于-20 °C 冷冻保存。

使用单颗粒采样器(DKL-2, 青岛金仕达)采集大气单颗粒样品, 采样膜为铜(Cu)网支持膜, 采样时间为每日 8:00、14:00 和 20:00, 采样流量为 1 L/min。

根据采样期间的天气及颗粒物浓度随时调整采样时长(30~600 s), 确保颗粒物采集足量且均匀分布。采样完成后, 将 Cu 膜存放在密封膜盒中在恒温干燥环境下保存, 便于后续开展透射电子显微分析。

1.2 样品分析

1.2.1 化学组分分析

使用离子色谱仪(Dionex ICS-600, 赛默飞世尔公司)测定 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 样品中的无机水溶性离子(Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、NO₃⁻、SO₄²⁻、Cl⁻、F⁻)的质量浓度。从采样膜上切取 2 个直径为 16 mm 的圆形膜, 用 15 mL 超纯水超声 1 h, 充分提取水溶性组分。然后使用聚醚砜过滤膜过滤提取液, 并取部分提取液上机分析。分析仪器进样量为 10 μL , 其中阳离子流动相为 30.00 mmol/L 甲烷磺酸水溶液, 流速为 1.00 mL/min; 阴离子流动相为 30.00 mmol/L OH⁻, 流速为 1.00 mL/min。

使用能量色散 X 射线荧光光谱仪(ED-XRF, Epsilon 4, 荷兰 PANalytical 公司)测定 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 样品中的金属元素质量浓度。根据被测元素特征峰强度与其含量的线性关系, 对样品目标元素进行定量^[24]。ED-XRF 的工作曲线用美国 NIST 标准品 SRM 2786 进行标定。每批样品测试之前, 用质控样品来检验仪器的工作状态以及校对标准曲线。

使用菲咯嗪显色法测定 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 样品中 Fe_s^[25]。将样品膜放入装有 20 mL 乙酸铵(0.5 mmol/L, pH = 4.3)的干净试管中, 超声 60 min, 过滤后使用菲咯嗪分析方法测定 Fe_s 的质量浓度。菲咯嗪可以与 Fe(II)在 pH 值为 4~9 之间形成紫红色络合物, 因此过滤液开始分析前, 向过滤液中加入 0.01 mol/L 抗坏血酸溶液, 将 Fe(III)还原为 Fe(II), 并保持 30 min 以确保 Fe(III)完全还原。然后向过滤液中加入 0.01 mol/L 菲咯嗪溶液。向过滤液中加入乙酸铵缓冲液(pH = 9.5)。最后通过紫外-可见光分光光度计在 562 nm 和 700 nm 处分别测量过滤液的最大吸光度和背景吸光度。在样品分析过程中, Sigma 级硫酸亚 Fe 铵六水用于标准溶液的配制。

1.2.2 单颗粒形貌及混合状态分析

使用配有 X 射线能谱仪的透射电子显微镜(TEM-EDS, JEM2100, JEOL, 日本)分析观测期间气溶胶单颗粒的形貌、化学组成和混合状态。由于气溶胶颗粒在铜网膜上分布不均匀, 粗颗粒出现在中心附近, 而细颗粒位于外围, 因此, 为保证样品分析

的代表性, 每个单颗粒样品均从采样区域中心到外围选择 4 个网格进行 TEM 分析。

1.3 富集因子

富集因子(EF, enrichment factor), 可以用于识别大气颗粒物中某元素的富集程度, 作为判断该元素的潜在污染来源的依据^[26]。计算公式为:

$$EF_i = \frac{(C_i/C_{ref})_{aerosol}}{(C_i/C_{ref})_{crustal}}, \quad (1)$$

式中, C_i 和 C_{ref} 分别为 i 元素的浓度和参考元素的浓度, $(C_i/C_{ref})_{aerosol}$ 代表气溶胶中元素 i 和参考元素的比值, $(C_i/C_{ref})_{crustal}$ 代表地壳中元素 i 和参考元素的比值^[27]。本研究为了判断大气颗粒物中 Fe 元素的来源, 选择了地壳中来源稳定, 空间分布均匀且受人为污染影响最小的 Al 元素作为参考^[28]。地壳中的 Al 元素浓度来自于 Chen 等^[29]提供的中国背景土壤值。当 $EF_{Fe} > 10$ 认为 Fe 元素为受人为活动影响大, 如燃烧排放; 当 $EF_{Fe} < 10$ 时认为 Fe 元素主要来自于自然源, 如土壤扬尘等^[30]。

2 结果与讨论

2.1 气象条件与污染水平

观测期间采样点经历了从清洁到污染的过程, 风向风速和相对湿度在不同时段也有显著变化(图 1)。11 月 7 日至 11 月 12 日白天为清洁时段, 大气颗粒物质量浓度低, $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 的平均质量浓度分别为 $(16 \pm 7) \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $(38 \pm 12) \mu\text{g}/\text{m}^3$, 均达到我国环境空气质量标准(GB 3095-2012)的二级标准限值($35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$)。清洁时段盛行西北风, 平均风速为 7.9 m/s , 有助于清除大气中的颗粒物。温度和相对湿度呈下降趋势, 平均相对湿度为 49%。11 月 12 日夜间至 11 月 17 日为污染时段, $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 的平均质量浓度上升至 $(62 \pm 20) \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $(142 \pm 20) \mu\text{g}/\text{m}^3$, 超过了我国环境空气质量标准(GB 3095-2012)的二级标准限值。污染时段风速较低, 平均风速为 3.4 m/s 。环境相对湿度显著上升, 平均为 70%。

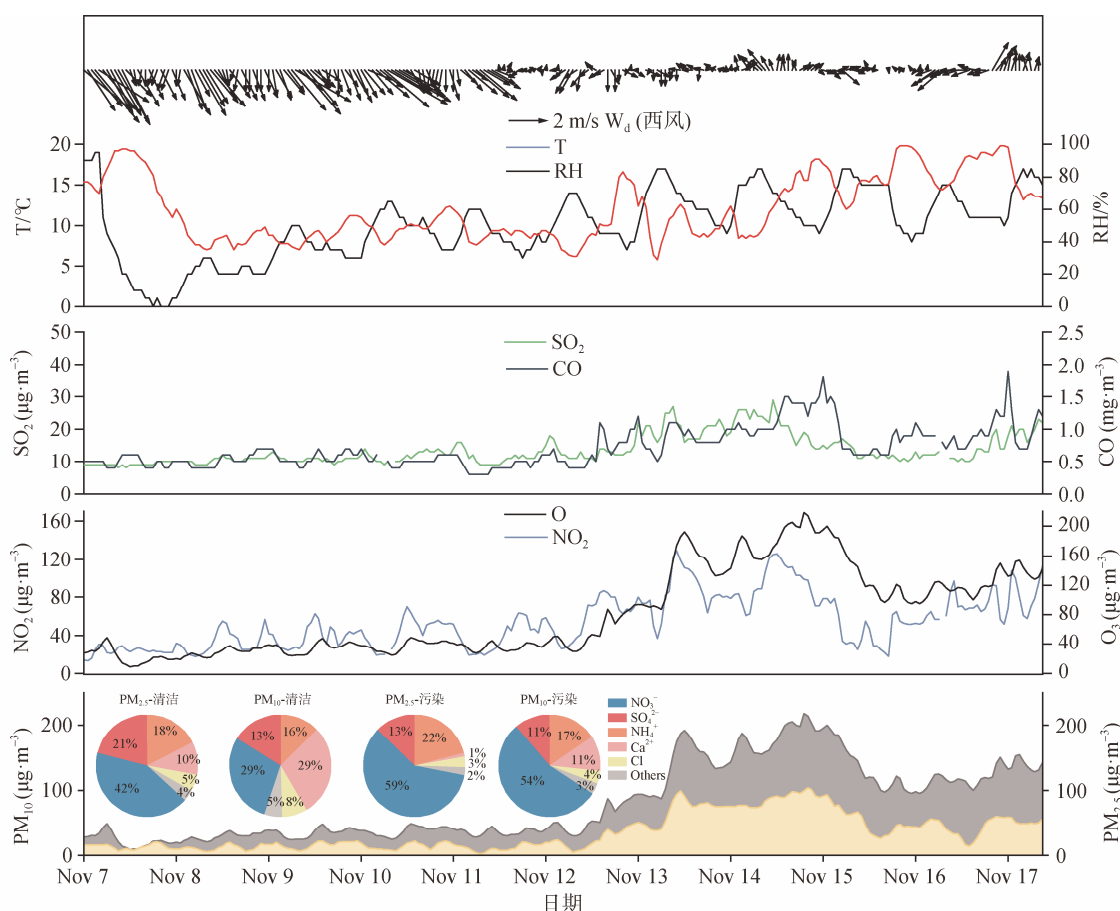


图 1 采样期间地表气象参数、气态污染物、大气颗粒物浓度以及离子组分占比变化

Fig. 1 Variations in the surface meteorological parameters, gaseous pollutants, atmospheric particulate matter concentrations, and the ionic-component proportions during the sampling period

污染阶段 PM_{2.5} 中 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 的质量浓度分别为 4.7 μg/m³ 和 21.6 μg/m³, 较清洁时段分别上升约 2.7 和 6.2 倍; PM₁₀ 中 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 的质量浓度分别为 6.4 μg/m³ 和 30.6 μg/m³, 较清洁时段分别上升 2.9 和 7.7 倍。这可能是由于污染天大气中有较高的气态前体物浓度(图 1), 有利于向 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 的化学转化^[31]。此外, 图 1 也显示污染天大气相对湿度 RH(70%) 要高于清洁天(49%), 较高 RH 有利于酸性气溶胶的二次形成, 研究表明当 RH 大于 60% 时, 气溶胶颗粒会吸湿潮解, 有利于颗粒物表面吸收酸性气体(SO₂ 和 NO₂) 并形成酸性气溶胶^[32-33]。先前的研究已经证明酸性气溶胶有助于颗粒物中 Fe 的溶出^[34-35]。并且无论是清洁时段还是污染时段, SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 在 PM_{2.5} 中的占比均要高于 PM₁₀(图 1)。清洁时段 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 在 PM_{2.5} 中的占比为 21% 和 42%, 在 PM₁₀ 中的占比为 16% 和 29%; 而污染天 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 在 PM_{2.5} 中的占比为 13% 和 59%, 在 PM₁₀ 中的占比为

11% 和 54%。表明二次形成的酸性气溶胶可能主要集中在较小粒径的颗粒物中。

2.2 总 Fe、溶解 Fe 与 Fe 溶解度

清洁天 PM_{2.5} 中 Fe_T 质量浓度为(471.8±225.8) ng/m³, PM₁₀ 中 Fe_T 质量浓度为(1 326.1±576.6) ng/m³, 约为 PM_{2.5} 中 Fe_T 浓度的 2 倍; 污染天, PM_{2.5} 的 Fe_T 浓度为(1 145.2±301.8) ng/m³, PM₁₀ 中 Fe_T 的浓度增大至(5 195.2±2 690.9) ng/m³, 约是 PM_{2.5} 的 5 倍。这可能是由于 PM₁₀ 样品更多受到天然源的影响, 且矿尘颗粒物主要存在于粗颗粒中, 且矿物颗粒含有较高的 Fe_T(重量百分比为 3.5%)^[36], 而人为排放的一次污染物会经过复杂的物理化学过程存在于大气细颗粒物, 因此导致 PM₁₀ 的 Fe_T 浓度均高于 PM_{2.5} 样品^[37]。图 2(d)(h) 的结果也证明了这一点, 无论清洁天还是污染天, PM₁₀ 的 EF_{Fe} 均小于 10, 表明其更多的受到自然源的影响, 而 PM_{2.5} 的 EF_{Fe} 接近 10, 表明其受人为活动影响大。

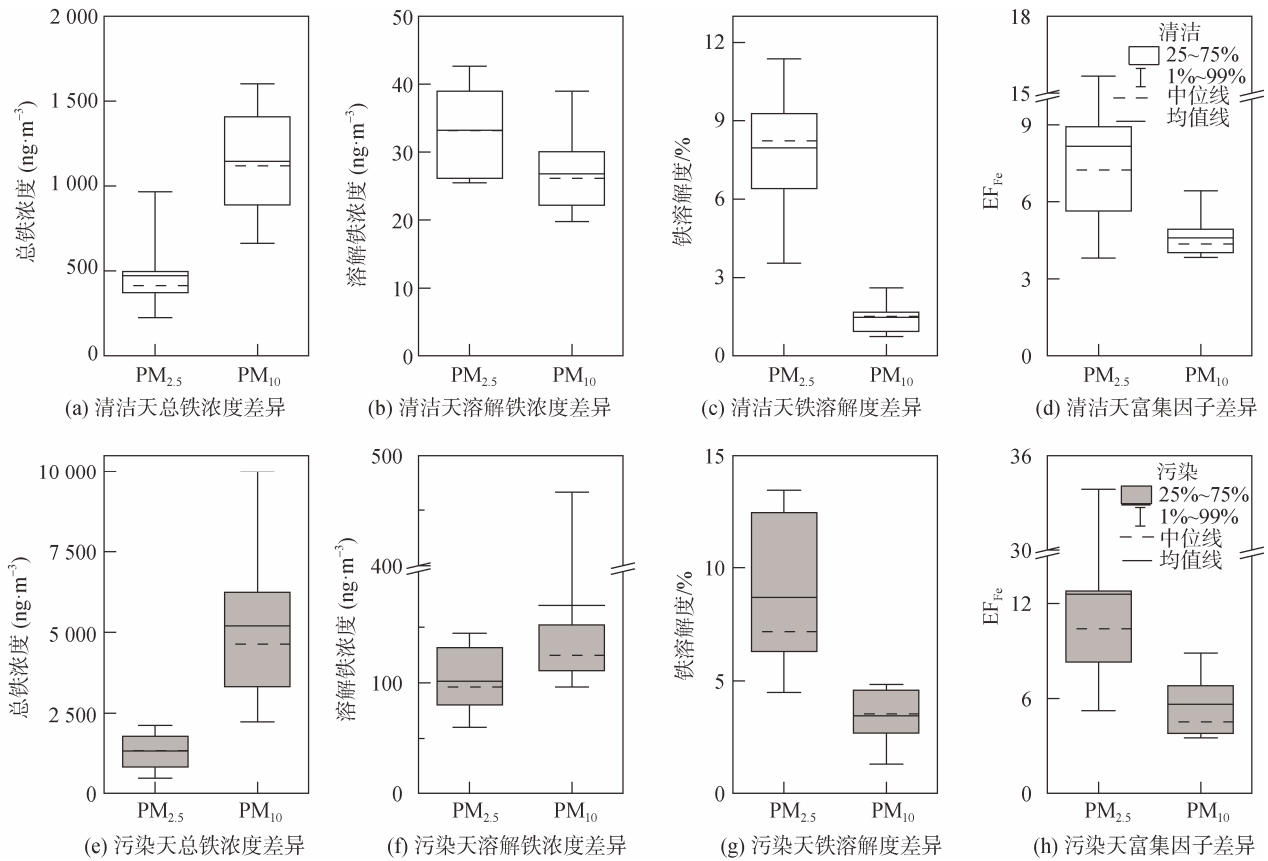


图 2 不同天气条件下 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 中 Fe_T、Fe_s、%Fe_s 及 EF_{Fe} 的变化情况

Fig. 2 Changes in Fe_T, Fe_s, %Fe_s, and EF_{Fe} in PM_{2.5} and PM₁₀ under different weather conditions

相反的是, 图 2(b) 显示在清洁天 PM_{2.5} 中 Fe_s 的质量浓度为(33.2±6.4) ng/m³, 高于 PM₁₀ 的 Fe_s 的量((26.8±

6.2) ng/m³), 但是图 2(f) 污染天 PM_{2.5} 样品的 Fe_s 的质量浓度为(101.4±32.1) ng/m³, 低于 PM₁₀ 中 Fe_s 的量((169.5±

117.3) ng/m³), 这可能是由于PM₁₀样品中Fe_T浓度高于PM_{2.5}导致的。如图(c)(d)所示, PM_{2.5}的%Fe_s均高于PM₁₀样品, 结合图(a)(b), 发现%Fe_s与Fe_T浓度呈现显著的反比关系。清洁天PM_{2.5}的%Fe_s为8.0%±2.3%, PM₁₀的%Fe_s为2.4%±0.6%; 污染天PM_{2.5}样品的%Fe_s为8.7%±3.5%, PM₁₀的%Fe_s为3.4%±1.2%。研究结果表明, 相较于粗颗粒, 细颗粒中的Fe具有更高的溶解度。前人的研究同样证实了这一点^[36, 38-39], 如Liu等^[39]研究发现在沙尘天粒径大于1 μm的颗粒物%Fe_s为0.3%, 而粒径小于1 μm的颗粒物%Fe_s为2.0%。此外, 在非沙尘天的样品也具有这一特征, 如Sun等^[40]发现PM_{2.5}的%Fe_s (4.6%±1.3%)高于PM₁₀(1.4%±1.0%)。我们推测造成这种溶解度差异的主要原因有: (1) PM₁₀和PM_{2.5}中含Fe颗粒物的来源不同导致的, PM₁₀主要受到自然源的影响, 其溶解度较低(<1%)^[13, 41], 而PM_{2.5}受人为源影响大^[18, 42], 人为源排放的含Fe颗粒由于形态和化学组分的不同而更容易释放出溶解态的Fe^[14, 43], 如燃油排放的油飞灰由于其大部分的Fe主要以不稳定的Fe₂(SO₄)₃·9(H₂O)形式存在, 容易发生溶解而具有高的%Fe_s^[13]; (2)由于硫酸盐和硝酸盐主要存在于粒径较小的颗粒物中^[44], 这些二次无机酸根离子的存在会使得不溶解态的Fe向溶解态Fe转变^[34]。且细粒径的气溶胶颗粒物通常具有更高的酸度^[36]。Fe氧化物和其他含Fe颗粒物的溶解过程对pH值的变化非常敏感, 酸性溶液会促进Fe的溶解^[22]。

2.3 酸化影响Fe溶解度

为了进一步研究大气颗粒物中%Fe_s与含Fe颗粒物酸化之间的关系, 本研究采用国际上惯用的酸性离子与Fe的摩尔比^[45-46]: (2SO₄²⁻+NO₃⁻)/Fe_T来代表二次

无机酸性气溶胶对含Fe颗粒物的酸化程度(图3)。如图所示, 无论在清洁还是污染条件下, PM_{2.5}和PM₁₀中(2SO₄²⁻+NO₃⁻)/Fe_T与%Fe_s均呈现显著的正相关关系, 相关系数达到0.91和0.83(清洁天), 0.87和0.60(污染天), 表明大气颗粒物中%Fe_s显著受到酸性气溶胶的影响。并且随着污染程度的增加PM_{2.5}和PM₁₀中的Fe的酸化程度都有所提高, 这与污染天大气颗粒物中硫酸盐和硝酸盐的占比较高一致(图1), 这些结果进一步支持了酸化能够促进气溶胶Fe溶出的观点。Li等^[34]单颗粒研究结果也进一步证实了在大气长距离传输过程中, 含Fe颗粒物表面会包裹酸性气溶胶颗粒物(例如硫酸盐和硝酸盐), 会使颗粒物中Fe由不溶态向可溶态转化。

在清洁和污染条件下, PM_{2.5}中Fe的酸化程度和%Fe_s均高于PM₁₀(图3), 且清洁天PM_{2.5}中Fe的酸化程度约为PM₁₀的2.5倍, 污染天PM_{2.5}中Fe的酸化程度约为PM₁₀的2.9倍。这与之前的研究结果类似, 大气颗粒物中%Fe_s有随着粒径增大而减小的趋势^[36, 39]。这主要是由于二次形成的酸性气溶胶可能主要集中在较小粒径的大气颗粒物中, 而且Rubasinghe等^[20]研究表明由于颗粒物粒径越小比表面积越大, 颗粒物表面有更多与酸性气溶胶反应的活性位点, 使颗粒物中%Fe_s升高。因此无论清洁天还是污染天, PM_{2.5}中(2SO₄²⁻+NO₃⁻)/Fe_T与%Fe_s的相关系数(0.91和0.87)大于PM₁₀(0.83和0.60)。此外, PM_{2.5}和PM₁₀整体呈现随着相对湿度的增加, 酸化程度增大的趋势, 且在相对湿度更高的污染天中具有更大的%Fe_s。这可能是由于相对湿度增大有利于酸性气溶胶的形成, 进而促进Fe的溶出, 这与Shi等^[18, 45]研究发现雾天下大气颗粒物中%Fe_s显著高于污染天高于清洁天的结果一致。

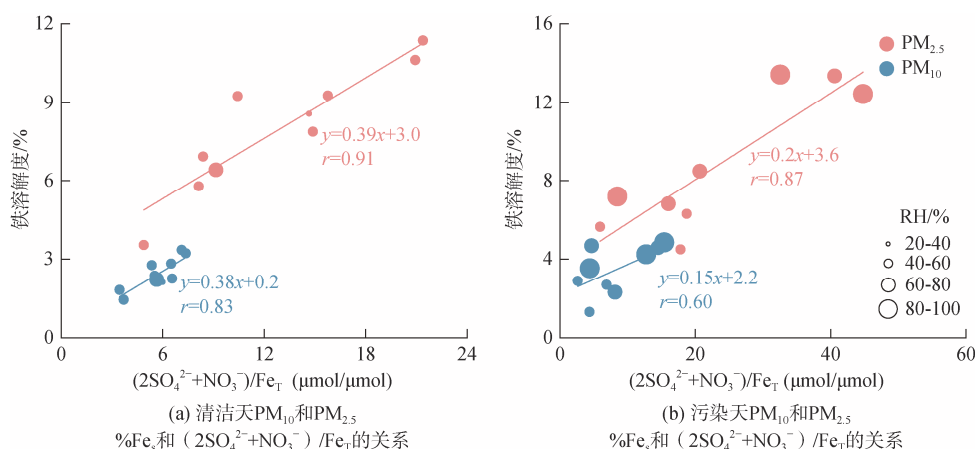


图3 不同天气条件下PM₁₀和PM_{2.5}中%Fe_s和(2SO₄²⁻+NO₃⁻)/Fe_T的关系图

Fig. 3 Relationship between %Fe_s and (2SO₄²⁻+NO₃⁻)/Fe_T in PM₁₀ and PM_{2.5} under different weather conditions

2.4 不同粒径含铁颗粒物形貌

结合透射电子显微镜和能谱仪观察粗细粒径中含 Fe 颗粒的形貌及混合状态(图 4), 我们统计了 1039 个颗粒物, 其中含有 297 个含 Fe 颗粒物。根据颗粒物的形貌及能谱信息将主要的含 Fe 颗粒物分为矿物颗粒(Mineral), 富 Fe 颗粒(Fe-rich)和硫酸盐包裹的 Fe(S-Fe)。研究表明不同含 Fe 颗粒物的粒径分布范围不同(图 3—5), 粗颗粒中主要的含 Fe 颗粒物为 Mineral(图 4a), 图 4c 给出了该颗粒物的能谱信息, 主要成分为 O、Si 和 Al 元素, 含有一定量的 Fe^[47]; 而细粒径中的含 Fe 颗粒物主要为纳米级的富 Fe 颗粒(Fe-rich), 外部通常被硫酸盐等物质所包裹

(图 4b), 图 4d 给出了该颗粒物的能谱信息, 主要成分为 O、Fe、Si 及 S 元素。纳米级 Fe 球是由于高温燃烧后快速冷却形成的^[48], 被认为主要是来自于人为活动如煤炭燃烧或工业过程^[34]。Ault 等^[49]在 2012 年使用扫描电子显微镜(SEM)观察了美国俄亥俄州大气粗颗粒物(>1 μm)中含 Fe 颗粒物, 同样发现了飞灰和矿物颗粒是主要的含 Fe 颗粒存在形式, 它们在粗模态大气颗粒物中都呈现出明显的单峰分布。而 Choël 等^[50]对于工业源区采集到的大气颗粒物 SEM 研究结果显示受钢铁冶炼排放影响, 含 Fe 气溶胶主要由 55%的铁氧(氢氧)化物和 34%的铝硅酸盐构成, 它们主要存在于亚微米模态大气颗粒物(<1 μm)中。

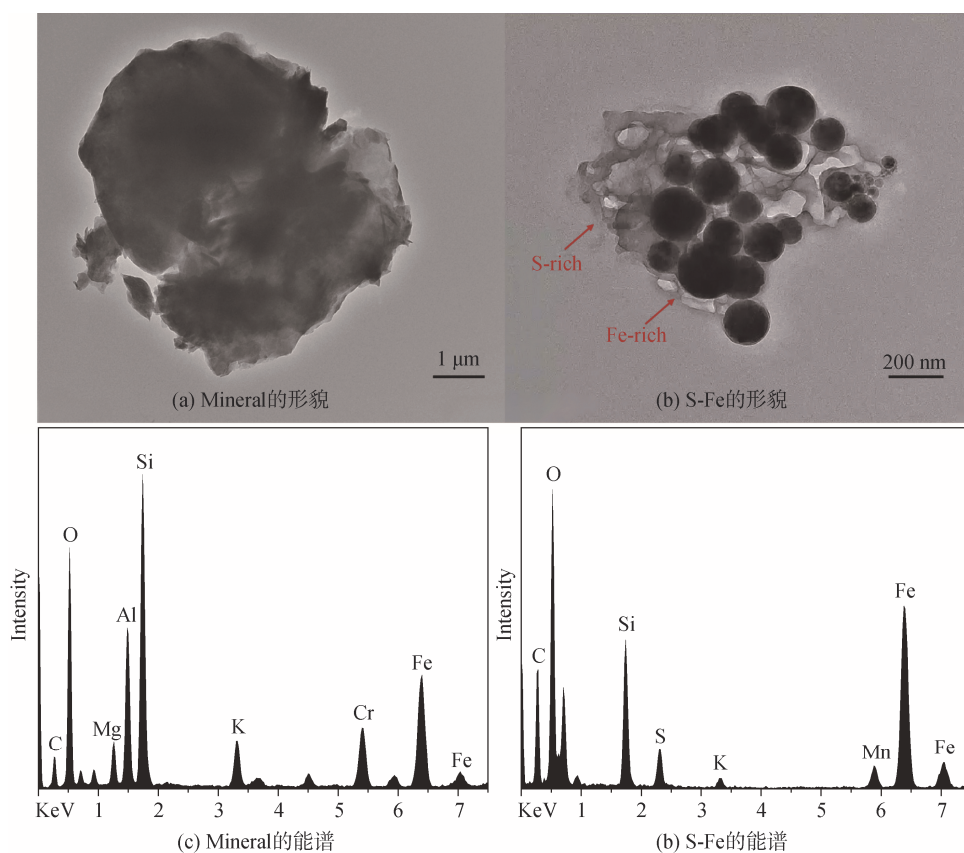


图 4 大气含 Fe 颗粒物的形貌及能谱

Fig. 4 Morphology and energy spectrum of the sampled Fe-containing atmospheric particles

分析青岛不同含 Fe 单颗粒的粒径分布特征发现, 青岛港口区域 Fe-rich 颗粒物的粒径为(337 ± 202) nm, 峰值出现在 301 nm 处(几何标准差 σ=1.8), S-Fe 颗粒物的粒径为(738 ± 397) nm, 峰值出现在 762 nm 处(σ=1.9), Mineral 的粒径为(1 384 ± 803) nm, 峰值出现在 1 220 nm 处(σ=1.8), 总体颗粒物粒径分布呈现 Mineral > S-Fe > Fe-rich 的趋势(图 5)。与林等人的研

究结果相似, 在北京、邯郸、郑州和杭州地区大气中 Fe-rich 颗粒的粒径分布峰值分别为 325 nm、225 nm、175 nm 和 175 nm, 而对应的 S-Fe 颗粒粒径分布的峰值分别为 625 nm、575 nm、625 nm 和 625 nm^[51]。港口区域的 Fe-rich 粒径峰值大于邯郸、郑州和杭州区域, 略小于北京区域, 但是港口区域 S-Fe 颗粒的粒径均大于上述地区, 这一发现可能与港口区域频繁

的人为活动相关。人为活动如工业和船舶排放会导致有较高的气态前体物浓度,当环境相对湿度大于 60% 时,气溶胶颗粒会吸湿潮解,有利于颗粒物表面吸收酸性气体(SO₂ 和 NO₂)并形成酸性气溶胶^[32-33]。S-Fe 的粒径大于 Fe-rich 颗粒物证实了这一点。

此外, Fe-rich 颗粒物存在于较小的粒径中,而 Mineral 的粒径更大,这种含 Fe 颗粒物的分布一定程度上能够解释 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 的 %Fe_s 的粒径分布特征。粒径较小的颗粒物可能具有更久的大气停留时间^[52-53],可能会进一步影响含 Fe 颗粒物在大气传输过程中发生的物理化学反应。此外,较小的颗粒物具有更大的相对表面积可用于溶解^[54]。Rubasinghege 等^[20]发现具有更大比表面积的小粒径颗粒物中的 Fe 在大气中更容易发生质子促进 Fe 溶解反应的进行,从而提高颗粒物中的 %Fe_s。且不同粒径的含 Fe 颗粒物可能具有不同的溶解方式, Lanzl 等^[55]通过模拟实验发现 8 nm 赤铁矿聚集体具有更多可反应的表面积,因为其表现出比 40 nm 颗粒更均匀的反应性,通过 TEM 发现 8 nm 颗粒几乎均匀溶解,而 40 nm 赤铁矿优先在边缘和内部缺陷处溶解。这与我们的研究结果一致,在 PM_{2.5} 样品中 %Fe_s 高于 PM₁₀。此外, Fe-rich 颗粒物与 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 的反应导致含 Fe 颗粒物的粒径增加了约 253%,表明大气中二次无机组分(例如, SO₄²⁻ 和 NO₃⁻)可能会包裹在 Fe-rich 颗粒物的表面,进而促进 Fe 的溶出^[34]。

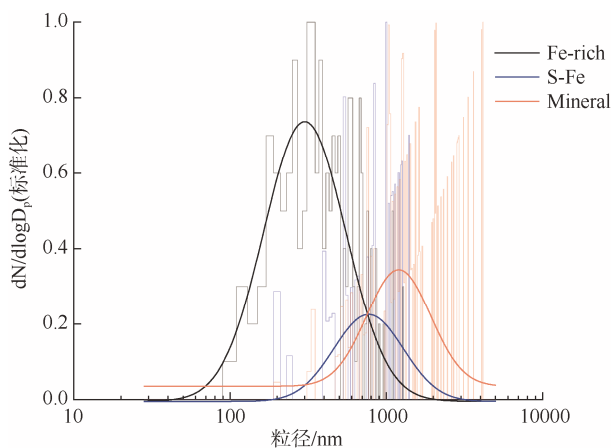


图 5 不同含 Fe 颗粒物的粒径分布特征

Fig. 5 Particle-size-distribution characteristics of different Fe-containing particulate matter

3 结论

(1) 采样期间青岛 PM_{2.5} 的 Fe_T 浓度为(876.5±

604.4) ng/m³, Fe_s 浓度为(65.5±41.3) ng/m³, %Fe_s 为 8.3%±2.9%, PM₁₀ 的 Fe_T 浓度为(3 063.7±2 753.2) ng/m³, Fe_s 浓度为(94.4±107.3) ng/m³, %Fe_s 浓度为 2.9%±1.1%。总体呈现 PM₁₀ 的 Fe_T 和 Fe_s 浓度高于 PM_{2.5}, 而 %Fe_s 低于 PM_{2.5} 的趋势。

(2) 清洁天 PM_{2.5} 的 EF_{Fe} 为 8.2, PM₁₀ 的 EF_{Fe} 为 4.5; 污染天 PM_{2.5} 的 EF_{Fe} 为 12.6, PM₁₀ 的 EF_{Fe} 为 5.6, 结果表明相对于 PM₁₀, PM_{2.5} 受人为活动的影响大, 并且清洁天受人为活动排放的影响小于污染天。

(3) PM_{2.5} 和 PM₁₀ 中 %Fe_s 的差异与 Fe 的来源和大气酸化过程相关, 粗粒径中的含 Fe 颗粒物主要为一次排放的 Mineral, 而细粒径中的含 Fe 颗粒物主要为人为活动排放出的纳米级 Fe-rich 颗粒。此外, 无论清洁天还是污染天, PM_{2.5} 和 PM₁₀ 均表现出 %Fe_s 随着酸化程度增大而提高的趋势, 并且 PM_{2.5} 中 Fe 的酸化程度均大于 PM₁₀。

(4) 青岛港口区域不同含 Fe 颗粒物具有不同的粒径分布特征, 受人为活动排放影响的 Fe-rich 和 S-Fe 颗粒物的峰值分别出现在 301 nm 和 762 nm 处, 受自然源排放的 Mineral 的峰值出现在 1 220 nm 处, 颗粒物粒径分布呈现 Mineral > S-Fe > F-rich 的趋势。

参考文献:

- [1] MARTIN J H, COALE K H, JOHNSON K S, et al. Testing the iron hypothesis in ecosystems of the equatorial Pacific Ocean[J]. Nature, 1994, 371(6493): 123-129.
- [2] FALKOWSKI P G, BARBER R T, SMETACEK V. Biogeochemical controls and feedbacks on ocean primary production[J]. Science, 1998, 281(5374): 200-206.
- [3] JICKELLS T D, AN Z S, ANDERSEN K K, et al. Global iron connections between desert dust, ocean biogeochemistry, and climate[J]. Science, 2005, 308(5718): 67-71.
- [4] BOYD P W, JICKELLS T, LAW C S, et al. Mesoscale iron enrichment experiments 1993-2005: synthesis and future directions[J]. Science, 2007, 315(5812): 612-617.
- [5] SMETACEK V, KLAAS C, STRASS V H, et al. Deep carbon export from a Southern Ocean iron-fertilized diatom bloom[J]. Nature, 2012, 487(7407): 313-319.
- [6] CHEN H, LASKIN A, BALTRUSAITIS J, et al. Coal fly ash as a source of iron in atmospheric dust[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(4): 2112-2120.
- [7] SCHULZ M, PROSPERO J M, BAKER A R, et al. Atmospheric transport and deposition of mineral dust to the ocean: implications for research needs[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(19):

- 10390-10404.
- [8] SHI Z B, KROM M D, JICKELLS T D, et al. Impacts on iron solubility in the mineral dust by processes in the source region and the atmosphere: A review[J]. *Aeolian Research*, 2012, 5: 21-42.
- [9] BAKER A R, KANAKIDOU M, NENES A, et al. Changing atmospheric acidity as a modulator of nutrient deposition and ocean biogeochemistry[J]. *Science Advance*, 2021, 7(28): eabd8800.
- [10] TAGLIABUE A, BOWIE A R, BOYD P W, et al. The integral role of iron in ocean biogeochemistry[J]. *Nature*, 2017, 543(7643): 51-59.
- [11] MYRIOKEFALITAKIS S, ITO A, KANAKIDOU M, et al. Reviews and syntheses: the GESAMP atmospheric iron deposition model intercomparison study[J]. *Biogeosciences*, 2018, 15(21): 6659-6684.
- [12] ITO A, YE Y, BALDO C, et al. Ocean fertilization by pyrogenic aerosol iron[J]. *npj Climate and Atmospheric Science*, 2021, 4(1): 30.
- [13] SCHROTH A W, CRUSIUS J, SHOLKOVITZ E R, et al. Iron solubility driven by speciation in dust sources to the ocean[J]. *Nature Geoscience*, 2009, 2(5): 337-340.
- [14] ITO A, MYRIOKEFALITAKIS S, KANAKIDOU M, et al. Pyrogenic iron: The missing link to high iron solubility in aerosols[J]. *Science Advances*, 2019, 5(5): eaau7671.
- [15] ITO A, SHI Z B. Delivery of anthropogenic bioavailable iron from mineral dust and combustion aerosols to the ocean[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, 16(1): 85-99.
- [16] WANG R, BALKANSKI Y, BOUCHER O, et al. Sources, transport and deposition of iron in the global atmosphere[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, 15(11): 6247-6270.
- [17] BUCK C S, LANDING W M, RESING J A. Particle size and aerosol iron solubility: A high-resolution analysis of Atlantic aerosols[J]. *Marine Chemistry*, 2010, 120(1): 14-24.
- [18] SHI J H, GUAN Y, GAO H W, et al. Aerosol iron solubility specification in the global marine atmosphere with machine learning[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(22): 16453-16461.
- [19] GAO Q, XU J, BU X-H. Recent advances about metal-organic frameworks in the removal of pollutants from wastewater[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2019, 378: 17-31.
- [20] RUBASINGHEGE G, LENTZ R W, SCHERER M M, et al. Simulated atmospheric processing of iron oxyhydroxide minerals at low pH: Roles of particle size and acid anion in iron dissolution[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2010, 107(15): 6628-6633.
- [21] SIEFERT R L, PEHKONEN S O, EREL Y, et al. Iron photochemistry of aqueous suspensions of ambient aerosol with added organic acids[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(15): 3271-3279.
- [22] CORNELL R M, SCHWERTMANN U. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses[M]. Weinheim: Wiley-vch, 2003.
- [23] SEINFELD J H, PANDIS S N. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change[M]. Hoboken: John Wiley & Sons, 2016.
- [24] 刘磊. 华北地区大气气溶胶单颗粒的来源, 理化特性及老化机制研究[D]. 济南: 山东大学, 2019. Liu Lei. Study on the sources, physicochemical characteristics, and aging mechanisms of atmospheric aerosol particles in North China[D]. Jinan: Shandong University, 2019.
- [25] ZHU Y H, LI W J, WANG Y, et al. Sources and processes of iron aerosols in a megacity in Eastern China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2022, 22(4): 2191-2202.
- [26] RAGOSTA M, CAGGIANO R, MACCHIATO M, et al. Trace elements in daily collected aerosol: level characterization and source identification in a four-year study[J]. *Atmospheric Research*, 2008, 89(1): 206-217.
- [27] 王玥, 张银晓, 齐冰, 等. 杭州市大气细颗粒物中铁溶解度的变化特征及影响因素[J]. *中国环境科学*, 2023, 43(1): 115-121. WANG Yue, ZHANG Yinxiao, QI Bing, et al. Variation characteristics and influencing factors of iron solubility in fine particulate matter in Hangzhou's atmosphere[J]. *China Environmental Science*, 2023, 43(1): 115-121.
- [28] WEI F, TENG E, WU G, et al. Ambient concentrations and elemental compositions of PM₁₀ and PM_{2.5} in four Chinese cities[J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(23): 4188-4193.
- [29] CHEN J S, WEI F S, ZHENG C J, et al. Background concentrations of elements in soils of China[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1991, 57(1): 699-712.
- [30] XU Y B, LI Q, XIE S Y, et al. Overestimation of anthropogenic contribution of heavy metals in precipitation than those of aerosol samples due to different treatment methods[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 300: 118956.
- [31] 伍潘. 成都市 PM_{2.5} 水溶性无机离子及气态前体物污染特征分析[D]. 成都: 西南交通大学, 2019. WU Pan. Analysis of pollution characteristics of water-soluble inorganic ions and gaseous precursors in PM_{2.5} in Chengdu[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2019.
- [32] ZHENG G J, SU H, WANG S W, et al. Multiphase

- buffer theory explains contrasts in atmospheric aerosol acidity[J]. *Science*, 2020, 369(6509): 1374-1377.
- [33] WANG W, LIU M, WANG T, et al. Sulfate formation is dominated by manganese-catalyzed oxidation of SO₂ on aerosol surfaces during haze events[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 1993.
- [34] LI W J, XU L, LIU X, et al. Air pollution-aerosol interactions produce more bioavailable iron for ocean ecosystems[J]. *Science Advances*, 2017, 3(3): e1601749.
- [35] XU L, ZHI M K, LIU X, et al. Direct evidence of pyrogenic aerosol iron by intrusions of continental polluted air into the Eastern China Seas[J]. *Atmospheric Research*, 2023, 292: 106839.
- [36] ZHANG H H, LI R, DONG S, et al. Abundance and fractional solubility of aerosol iron during winter at a coastal city in Northern China: similarities and contrasts between fine and coarse particles[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2022, 127(1): e2021JD036070.
- [37] MAHOWALD N. Aerosol indirect effect on biogeochemical cycles and climate[J]. *Science*, 2011, 334(6057): 794-796.
- [38] GAO Y, YU S, SHERRELL R M, et al. Particle-size distributions and solubility of aerosol iron over the Antarctic Peninsula during Austral summer[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2020, 125(11): e2019JD032082.
- [39] LIU L, LI W J, LIN Q H, et al. Size-dependent aerosol iron solubility in an urban atmosphere[J]. *npj Climate and Atmospheric Science*, 2022, 5(1): 53.
- [40] SUN M G, QI Y X, LI W S, et al. Investigation of a haze-to-dust and dust swing process at a coastal city in northern China part II: A study on the solubility of iron and manganese across aerosol sources and secondary processes[J]. *Atmospheric Environment*, 2024, 328: 120532.
- [41] FU H B, LIN J, SHANG G, et al. Solubility of iron from combustion source particles in acidic media linked to iron speciation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(20): 11119-11127.
- [42] 张天乐, 郑玫. 中国近海及西北太平洋气溶胶铁的研究进展[J]. *中国环境科学*, 2024, 44(2): 602-619.
ZHANG Tianle, ZHENG Mei. Research progress on aerosol iron in China's coastal and Northwest Pacific regions[J]. *China Environmental Science*, 2024, 44(2): 602-619.
- [43] 朱敏, 石金辉, 贲孝宇, 等. 青岛大气气溶胶中微量元素溶解度及影响因素[J]. *中国环境科学*, 2016, 36(11): 3245-3252.
ZHU Min, SHI Jinhui, FEN Xiaoyu, et al. Solubility of trace elements in atmospheric aerosols in Qingdao and influencing factors[J]. *China Environmental Science*, 2016, 36(11): 3245-3252.
- [44] 王峰威, 李红, 柴发合, 等. 大气气溶胶酸度的研究进展[J]. *环境污染与防治*, 2010, 32(1): 75-80.
WANG Fengwei, LI Hong, CHAI Fahe, et al. Research progress on the acidity of atmospheric aerosols[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2010, 32(1): 75-80.
- [45] SHI J H, GUAN Y, ITO A, et al. High production of soluble iron promoted by aerosol acidification in fog[J]. *Geophysical Research Letters*, 2020, 47(12): e2019GL086124.
- [46] ZHU Y H, LI W J, LIN Q, et al. Iron solubility in fine particles associated with secondary acidic aerosols in east China[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 264: 114769.
- [47] 冯旭光, 蒋富清, 朱潇, 等. 青岛沿海地区春季大气颗粒物矿物组成特征和来源分析[J]. *海洋科学*, 2019, 43(1): 1-14.
FENG Xuguang, JIANG Fuqing, ZHU Xiao, et al. Mineral composition and source of the atmospheric particulates in coastal areas of Qingdao in spring[J]. *Marine sciences*, 2019, 43(1): 1-14.
- [48] ZHANG Q, STREETS D G, CARMICHAEL G R, et al. Asian emissions in 2006 for the NASA INTEX-B mission[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, 9(14): 5131-5153.
- [49] AULT A P, PETERS T M, SAWVEL E J, et al. Single-particle SEM-EDX analysis of iron-containing coarse particulate matter in an urban environment: sources and distribution of iron within Cleveland, Ohio[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(8): 4331-4339.
- [50] CHOËL M, DEBOUDT K, FLAMENT P, et al. Single-particle analysis of atmospheric aerosols at Cape Gris-Nez, English Channel: influence of steel works on iron apportionment[J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41(13): 2820-2830.
- [51] 林秋寒. 城市大气中含铁气溶胶的单颗粒特性及铁溶解度研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2021.
Lin Qiuhuan. Study on the single particle characteristics and iron solubility of iron-containing aerosols in urban atmosphere[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2021.
- [52] EREL Y, PEHKONEN S O, HOFFMANN M R. Redox chemistry of iron in fog and stratus clouds[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1993, 98(D10): 18423-18434.
- [53] LI J W, CHEN Q C, SHA T, et al. Significant promotion of light absorption ability and formation of triplet organics and reactive oxygen species in atmospheric HULIS by Fe(III) ions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(23): 16652-16664.
- [54] BAKER A R, JICKELLS T D, WITT M, et al. Trends in the solubility of iron, aluminium, manganese and

phosphorus in aerosol collected over the Atlantic Ocean[J]. *Marine Chemistry*, 2006, 98(1): 43-58.
[55] LANZL C A, BALTRUSAITIS J, CWIERTNY D M.

Dissolution of hematite nanoparticle aggregates: influence of primary particle size, dissolution mechanism, and solution pH[J]. *Langmuir*, 2012, 28(45): 15797-15808.

Distribution characteristics of iron solubility in fine particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀) from northern coastal cities

Chen yiqi¹, Wei Zheng², Shen Hengmei², Yu qingxun¹, Yuan qi¹

(1. Key Laboratory of Marine Environment and Ecology, Ministry of Education of China, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. Shandong Provincial Eco-environment Monitoring Center, Jinan 250101, China)

Received: Mar. 18, 2025

Key words: aerosol iron; iron solubility; particle-size distribution; acidification degree

Abstract: Aerosol Fe is a critical component in biogeochemical cycles, simultaneously influencing oceanic primary productivity via atmospheric deposition and significantly impacting air quality and human health. These effects are largely governed by Fe solubility (%Fe_s). Although particle size is a critical factor influencing aerosol %Fe_s, the size-dependent distribution characteristics of %Fe_s remain poorly understood. Therefore, we collected fine particulate matter 2.5 (PM_{2.5}) and 10 (PM₁₀) samples under clean and polluted conditions in Qingdao, a coastal city located along a major aerosol-transport pathway from the Asian continent to the northwestern Pacific. Thereafter, we determined the mass concentrations of total Fe (Fe_T), dissolved Fe (Fe_s), and the resulting %Fe_s in the samples. The results showed that PM_{2.5} exhibited Fe_T and Fe_s mass concentrations of 876.5±604.4 ng/m³ and 65.5±41.3 ng/m³, respectively, with an average %Fe_s of 8.3%±2.9%. Conversely, PM₁₀ exhibited higher Fe_T (3063.7±2753.2 ng/m³) and Fe_s (94.4±107.3 ng/m³), but a lower %Fe_s (2.9%±1.1%). The variation in %Fe_s between PM_{2.5} and PM₁₀ is closely linked to Fe sources and atmospheric acidification processes. Enrichment factor analysis revealed that Fe in PM₁₀ was mainly from natural sources, whereas Fe in PM_{2.5} was primarily dominated by anthropogenic activities. Single-particle electron microscopy revealed that anthropogenic Fe-rich nanoparticles were mainly concentrated in the fine PM fraction, with an average size of 337±202 nm. Conversely, mineral particles from natural sources exhibited significantly larger average particle sizes (1384±803 nm). Additionally, under clean and polluted conditions, %Fe_s in PM_{2.5} and PM₁₀ increased with the acidification degree, which was notably higher in PM_{2.5} than in PM₁₀.

(本文编辑: 杨 悦)