

环球海洋大气气溶胶化学研究

II. 来源示踪元素的特征*

陈立奇 高鹏飞 杨绪林

(国家海洋局第三海洋研究所, 厦门 361005)

提要 1986 年 11 月—1987 年 5 月, 在中国第三次南极考察和环球科学考察期间, 收集了 58 个海洋气溶胶样品, 采用中子活化法分析了 Al, V, Mn, I, Br, Mg, Na, Cl 等元素。应用因子分析、回归分析和富集因子分析对气溶胶中元素进行分类、定量评估和来源判别, 讨论不同来源元素的特征, 计算各主要来源的贡献分量。结果表明, 海洋气溶胶中 Al 的 99.99% 是来自陆源地壳风化物, Na 的 99.2% 和 Cl 的 99.99% 是来自海水, V 的 91.4% 来自陆源污染物。因此, Al 可作为海洋气溶胶中陆源地壳风化物的示踪元素, Na 和 Cl 可作为海水源示踪元素, 非地壳源的 V 则可选择为陆源污染物的示踪元素。

关键词 气溶胶 海洋大气 示踪元素

天然或污染气溶胶在风系作用下可进行几百乃至几千公里的长距离传输 (Duce, et al., 1975; Shaw, 1979; Rahn, 1981), 因而在元素地球化学循环中起重要作用。化学示踪研究由于在物质来源研究中的作用而越来越引起人们的兴趣。大气中许多元素在长距离迁移中, 虽然在浓度上会有变化, 但相同来源的元素, 仍保持着较好的定量关系, 加上当前分析技术的发展, 几乎所有大气中物质都能被识别。中子活化分析具有高灵敏度, 多元素测试和非样品破坏等优点, 广泛应用于气溶胶样品分析。本文就中子活化分析结果, 应用因子分析等数理统计方法对数据进行处理, 旨在了解海洋气溶胶中元素特征, 选择来源示踪元素。

1 样品采集和分析

1.1 样品采集 利用我国极地号科学考察船的南极和环球科学考察, 采集了太平洋、南极海域、南大西洋、印度洋上空 58 个气溶胶样品。图 1 为极地号的环球航线图。航线上的号码为气溶胶样品采集位置。采样头安放在极地号船的上甲板, 抽气泵安放在离采样头低 4m 的下风处, 用塑料软管与采样头连接; 抽气泵采用美国 METEK 公司生产的高容量真空泵, 滤膜为英国瓦特曼 41 型滤纸, 平均每个样品采集 50h 左右, 平均流量约为每小时 60m^3 , 每个样品富集近 $3\ 000\text{m}^3$ 大气体积。

* 中国南极考察委员会给予经费支持和指导, 极地号考察船给予帮助, 美国罗德岛大学海洋研究生院 R. A. Duce 院长为本研究在核科学中心进行样品分析时提供方便, R. Arimoto 博士和 Y. Gao 在中子活化分析时给予帮助, 均此一并致谢。本文 "I. Na, Mg, K, Cl, Ca, Br, F 的特征" 发表于《海洋学报》, 14(6): 45-55。

收稿日期: 1991 年 7 月 3 日; 接受日期: 1992 年 10 月 3 日。

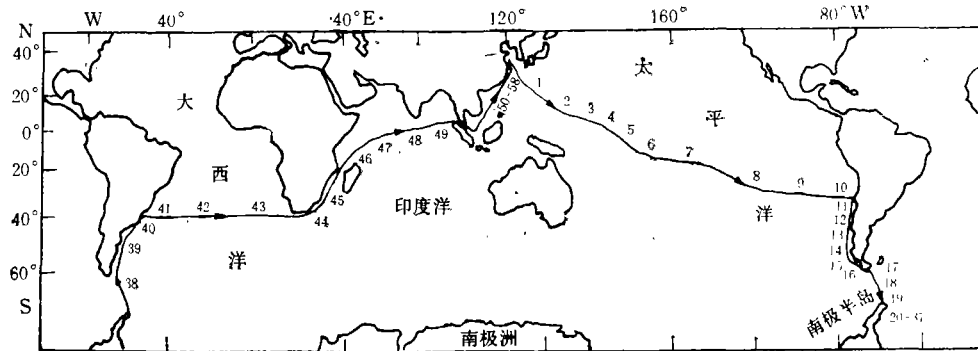


图 1 极地号船环球科学考察航线图

Fig. 1 Sampling locations during R/V Jidi global scientific research expedition

1.2 中子活化分析 用直径为 2.22cm 的钛合金打孔器,从样品打出 2 片小样,放入预先清洗干净的聚乙烯塑料小杯,样品在美国罗德岛核科学中心的反应堆中辐射 20—60s,中子通量为 $4 \times 10^{12} \text{N}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$,辐射过的样品和标准样品分别转移到未辐射过的塑料杯内,并放到 Ge(Li) 监测器上,采用 Canberra M8100 型 4096 道的能谱分析仪计数,应用铝箔通量监测器校正中子通量。

2 结果和讨论

表 1 中分别列出 Cl, Na, Mg, Al, Br, Mn, V, I, XV 的平均浓度和标准偏差,其中 XV 为非地壳源 V,其计算公式为: $XV = V_{\text{气溶胶}} - Al_{\text{气溶胶}} \times (V/Al)_{\text{地壳}}$,式中 $(V/Al)_{\text{地壳}}$ 为钒与铝在地壳的平均丰度比。表 1 中不同元素的平均浓度相差较大,从几倍到几个数量级,这既与来源发射强度又与源地距离有关。海洋源元素是海洋气溶胶中来源最近的元素,因此大都呈现浓度较大,而陆源元素在向海洋输送过程中,在地心引力作用下,大的颗粒将在近岸丢失,而较细颗粒继续向大洋上空迁移。因此,相对海源元素,陆源元素的浓度都较低。这种不同元素由于来源不同而呈现的浓度差异,只是一种表观特征,许多元素都是多来源的,其表观浓度为不同来源贡献总和,定量各来源对元素含量的贡献分量及元素的分类,对于来源示踪元素选择和元素地球化学循环研究是十分重要的。

2.1 元素的分类 因子分析是一种多变量统计方法(陈立奇,1986; Rahn, 1976)。我们利用因子分析,对气溶胶中元素进行分类(表 2)。

根据特征根大于 1 选择因子原则,本文所研究的气溶胶元素分别归类于三个主要影响因子(表 2)。三个因子的总方差累计达 86.7%,说明所选择的这三个因子是影响变量变化的关键因子。在地球化学研究中,Al 常作为地壳源指示元素(Arimoto, et al., 1983), Na 作为海水源指示元素(Duce, et al., 1983)。因此,因子 1 代表海水源,因子 2 代表地壳源。钒归类于因子 3,为了判别钒的来源,我们把具有明显陆源污染物特征的硝酸盐一起进行因子分析,结果表明,硝酸盐也被归入因子 3。煤和重油的燃烧,汽车尾气等都会产生大气中的 NO_x , NO_x 在空气中氧化形成硝酸或硝酸盐,其产生过程属于高温过程。大气中的钒也主要来自重油燃烧或冶炼工业排放,属于高温过程,在空气中表现

表 1 气溶胶中元素平均浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Tab. 1 The mean concentration of elements in aerosols

元 素	平均浓度	标准偏差
Cl	16.70	13.96
Na	9.63	7.91
Mg	0.98	0.81
Al	0.26	0.75
Br	0.073	0.065
Mn	0.0057	0.016
V	0.0049	0.013
I	0.0031	0.0079
XV	0.0045	0.013

表 2 气溶胶中元素的因子分析

Tab. 2 Factor analysis of elements in aerosols

变 量	因子 1	因子 2	因子 3	公因子
Al		0.92		0.88
Mn		0.98		0.98
I		0.86		0.75
Na	0.98			0.96
Cl	0.93			0.89
Br	0.93			0.92
Mg	0.86			0.81
V			0.97	0.94
XV			0.97	0.94
NO_3^-			0.76	0.60
特征根	4.0	3.1	2.4	
方差累计(%)	36.7	28.3	21.7	
总方差累计	86.7%			

在小颗粒上富集 (Duce, et al., 1976)。因此,因子 3 代表陆源污染源影响。

2.2 元素间的定量相关 为定量说明元素间的相互关系,了解同一来源物质在大气传输过程中的变化规律,我们对在因子分析中表现出显著相关元素,进行回归分析(表 3)。图 2—图 7 依次为 Cl/Na, Mg/Na, Br/Na, Mn/Al, I/Al, 以及 XV/ NO_3^- 的相关分布。从图 2 和表 3 中看出,Na 和 Cl 之间具有十分密切的相关性,相关显著水平达到 0.0001,其斜率为 0.52,十分接近海水平均 Na/Cl 为 0.56 的比值。斜率偏差为 0.03,相对误差为 5.8%,表明 Na 和 Cl 相关散点偏差斜率均值较小。图 2 中斜线为 Na 和 Cl 在海水中平均含量比,除个别点外,所有的相关点都十分靠近海水中 Na/Cl 的比率线分布。表 3 中 Na/Cl 回归方程的截距为 0.96,相当于 Na 平均的 9.97%,考虑到采样误差和分析上的误差,一般在 10% 以内,说明非海水源对海洋气溶胶中 Na 贡献还是比较小的。

图 3 中斜线为 Na/Mg 在海水中平均浓度比。Mg 和 Na 的相关散点也都围绕着 Na/Mg 在海水中比率线分布。回归方程斜率均值为 8.1,接近 Na/Mg 在海水中 7.8 的

表 3 气溶胶中元素的回归分析

Tab. 3 Regression analysis of elements in aerosols

元素	斜率		截距		相关系数	显著水平
	均值	偏差	均值	偏差		
Na/Cl	0.52	0.03	0.96	0.66	0.92	0.0001
Na/Mg	8.1	0.72	1.7	0.92	0.83	0.0001
Na/Br	108.6	7.3	1.7	0.71	0.89	0.0001
Al/Mn	43.1	2.2	0.017	0.038	0.93	0.0001
Al/I	70.9	8.5	0.043	0.072	0.75	0.0001
XV/NO ₃ ⁻	0.0094	0.0018	-0.00035	0.0017	0.58	0.0001

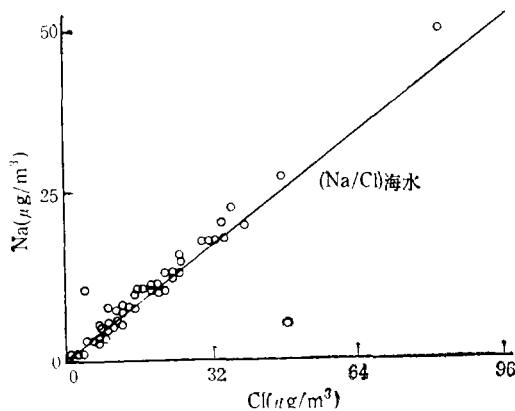


图 2 气溶胶中 Na 和 Cl 的相关分布
Fig. 2 Relationship between Na and Cl in aerosols

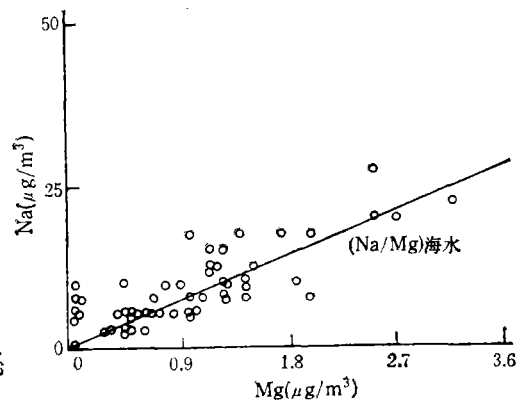


图 3 气溶胶中 Na 和 Mg 的相关分布
Fig. 3 Relationship between Na and Mg in aerosols

比值,斜率标准偏差为 0.72,相对偏差为 8.9%,因此图 3 中 Na/Mg 相关点的分散程度比图 2 中 Na/Cl 就来得大,但图 3 所示说明了 Mg 来自与 Na 同一来源,即海水源。

图 4 中斜线为海水平均 Na/Br 比值(161.0), Na/Br 相关散点位于斜线下方,说明海洋气溶胶中 Br 含量相对海水富集,其原因可能与微表层中的溴化有机物较高含量有关(Singn, et al., 1983)。

从图 5 中看出, Al/Mn 相关散点几乎都分布在 (Al/Mn)_{地壳} 斜线下方,表明海洋气溶胶中 Mn 含量相对于地壳富集。产生 Mn 富集的原因有三,其一,进入大气中的 Mn,除了来自地壳风化产物外,还有来自人为活动产物,如水泥生产,冶炼过程,汽车尾气等。本研究气溶胶中 Mn 表现与 Al 有着密切相关,说明地壳风化源的 Mn 在海洋气溶胶中占优势;其二, Mn 进入大气后分布在不同颗粒上,在向大洋迁移过程中,较大的颗粒会逐渐丢失。Al 主要分布在大颗粒上,而 Mn 的分布却是双峰态,高浓度峰出现在较大颗粒,次高浓度出现在较小颗粒,当较大颗粒丢失后,Al 含量百分比的减小就比 Mn 减小来得大,因此 Mn 在大洋气溶胶中含量经常表现相对于地壳富集 (Chen, et al., 1983)。

图 6 为 Al 与 I 的相关图,其比值较之 Al/I 在地壳中的平均丰度比 (164×10^3) 相差

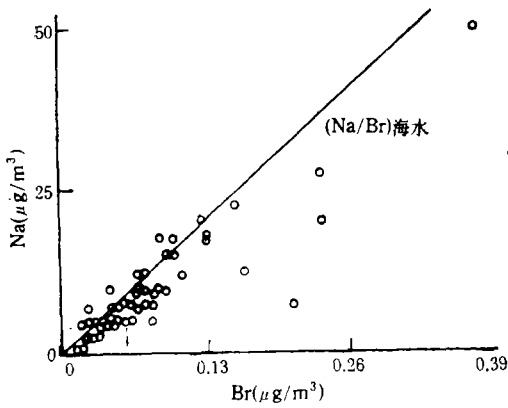


图 4 气溶胶中 Na 和 Br 的相关分布
Fig. 4 Relationship between Na and Br in aerosols

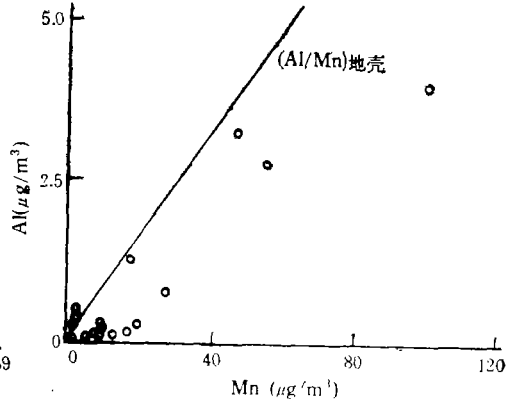


图 5 气溶胶中 Al 和 Mn 的相关分布
Fig. 5 Relationship between Al and Mn in aerosols

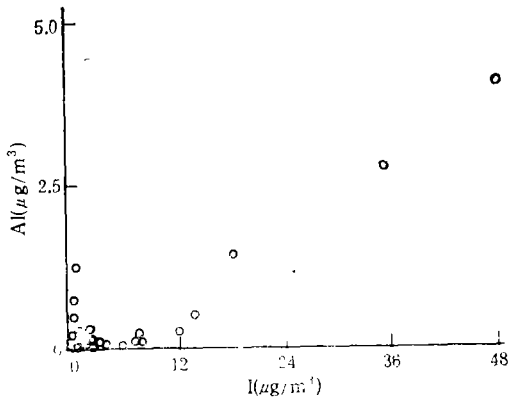


图 6 气溶胶中 Al 和 I 的相关分布
Fig. 6 Relationship between Al and I in aerosols

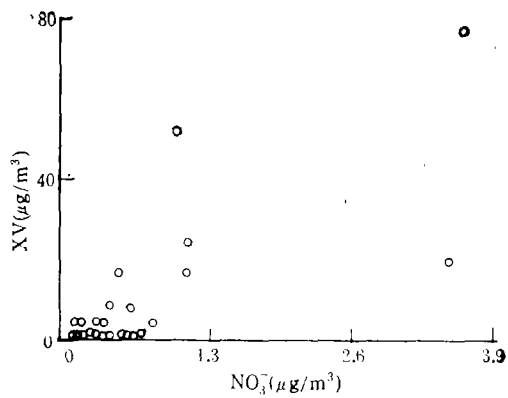


图 7 气溶胶中 XV 和 NO₃⁻ 的相关分布
Fig. 7 Relationship between XV and NO₃⁻ in aerosols

3 个数量级。海洋大气中 I 的研究是生物地球化学循环的重要内容,但在大气中有关 I 的研究却较少。有关海洋气溶胶中 I 的研究中发现, I 的富集通常大于海水 100—1 000 倍 (Moyers, et al., 1972)。本研究发现, I 与海水指示元素无显著相关,而与 Al 具有显著相关。这可能与海洋中 I 与 Na 进入大气的机制不同有关,由于海水微表层中富含有机物的存在而富集海水中 I,在风浪作用下,微表层破碎并进入海洋大气,在大气中的离子态 I,在 O₃ 或紫外作用下,氧化生成气态 I 分子,尔后吸附在来自陆源的较细颗粒上, I 的这种从海洋到大气的形成机制就使得气溶胶中 I 既表现相对于地壳的高富集,又与地壳源指示元素 Al 相关。另一种可能是陆源污染源 I,被吸附在矿物气溶胶上,在风系作用下,经过长距离输送进入海洋上空。或两者结合,有关 I 的来源及形成机制仍需深入研究。

图 7 为 XV 与 NO_3^- 的相关图, 虽然也具有显著相关, 但相关系数较小, 其散点分布较分散。其主要原因是由于海洋气溶胶中的 V 和 NO_3^- 都同样是多来源。陆源的 V 就有来自地壳风化物 and 污染源, 而陆源 N 就有生物或土壤代谢过程产生 NH_3 和污染源 NO_x , 尔后在空气中氧化生成 HNO_3 或硝酸盐。因此, 要比较 V 与 NO_3^- 的关系就必须考虑其来源和发射进入大气过程的相似性, 即 V 要扣除地壳源影响, NO_3^- 要扣除天然源 N 的影响, 图中的 XV 即为气溶胶中总钒减去地壳贡献的 V, 但由于海洋气溶胶中的 NO_3^- 要真正扣除天然源影响, 除了考虑陆源污染贡献, 海洋上空的天然贡献也不能忽略。Crutzen (1983) 认为由闪电和平流层产生的 HNO_3 , 可为海洋大气提供约为 $0.11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 含量的 NO_3^- , 占我们实验所观测到 NO_3^- 平均浓度的 20%, 由于这种背景硝酸盐浓度也会随季节, 海区及天气状况而产生时空变化, 因此很难准确扣除, 这也许是引起海洋气溶胶中钒与硝酸盐相关性较差的原因。但从图 7 或表 3 的相关分析中可看出, 气溶胶中非地壳源 V 和 NO_3^- 的主要来源应归因于陆源污染。

2.3 元素富集因子 表 4 为海洋气溶胶元素的富集因子 (EF)。计算公式如下:

$$\text{EF}_{\text{海水}} = (\text{X}/\text{Na})_{\text{气溶胶}} / (\text{X}/\text{Na})_{\text{海水}} \quad (1)$$

$$\text{EF}_{\text{地壳}} = (\text{X}/\text{Al})_{\text{气溶胶}} / (\text{X}/\text{Al})_{\text{地壳}} \quad (2)$$

其中, $(\text{X}/\text{Na})_{\text{气溶胶}}$ 和 $(\text{X}/\text{Al})_{\text{气溶胶}}$ 表示被研究元素 X 分别与气溶胶中 Na 或 Al 的浓度比; $(\text{X}/\text{Na})_{\text{海水}}$ 和 $(\text{X}/\text{Al})_{\text{地壳}}$ 分别表示海水中 X/Na 比值或地壳中 X/Al 比值 (Brewer, 1975; Taylor, 1964)。当 EF 值小于 3—5, 则可考虑被研究元素与来源示踪元素是同一来源。地壳元素一般采用元素地壳丰度的全球平均值。海洋气溶胶中地壳源元素的前身均经过了地壳风化或风蚀土壤, 研究表明, 半径为 10 或 $20 \mu\text{m}$ 以内的土壤中大多数元素都比它们在平均地壳含量高出 2 或 3 倍 (Schuts, et al., 1982)。在表 4 中, $\text{EF}_{\text{地壳}}$ 值接近 1 的元素有 Al 和 Mn, 而 $\text{EF}_{\text{海水}}$ 值接近 1 的有 Na, Cl, Mg, Br。从富集因子分析可以看出, 相同来源元素, 其进入大气的过程相似, 在大气中的粒径分布模式也相似, 因此在迁移过程中保持一定比例关系, 即富集因子接近 1。而污染源元素, 进入大气前大都经过高温过程, 在大气中又以小颗粒形式存在, 滞留时间较长, 当大颗粒沉降时, 它仍可飘移到大洋或极地上空 (Galloway, 1982), 因此, 污染源元素往往表现相对于地壳指示元素 Al 的异常富集。有些元素, 虽然来源相同, 但其发射机制不一样, 尤其是以气态进入大气, 尔

表 4 气溶胶中元素的富集因子

Tab. 4 Enrichment factor of elements in aerosols

元 素	$\text{EF}_{\text{地壳}}$	$\text{EF}_{\text{海水}}$
Al	1.0	1.7×10^6
Na	1.2×10^3	1.0
Cl	3.8×10^6	1.02
Mg	1.5×10^2	0.73
Br	8.0×10^4	1.70
Mn	3.5	5.2×10^2
V	97.8	1.1×10^5
I	5.5×10^3	144.1

后经过气体-颗粒转换,这个转换过程往往发生在小颗粒上,其滞留时间也较长,也常表现富集。

2.4 来源贡献评估 综上所述,海洋气溶胶中物质主要有3个来源,即Al所示踪的陆源地壳风化物,Na所示踪的海水溅射入大气中形成的海盐,以及V所示踪的陆源污染物。根据元素在地壳中和海水中的丰度,计算地壳风化源和海水源对气溶胶中对应元素贡献百分比,其中我们把非地壳源和非海水源归类为其他来源,因为有些元素还没有确切证据表明其真正来源。来源贡献百分比列于表5。

表5 不同来源对气溶胶中元素的贡献(%)

Tab. 5 Contribution of various sources to elements in the aerosols

元 素	地 壳 源	海 水 源	其他来源
Al	99.99	0.00018	—
Na	0.77	99.2	—
V	8.6	0.002	91.4
Cl	0.0024	99.99	—
Mg	7.4	92.6	—
Br	0.00011	81.8	18.1
Mn	52.8	0.0044	46.7
I	0.00052	1.5	98.4

3 结论

3.1 因子分析把海洋气溶胶中元素分为3类,一类以Na, Cl为代表的海水源元素,包括有Br, Mg等;一类以Al为代表地壳风化源元素,包括有Mn等;另一类则以V为代表的陆源污染物,表现与NO₃⁻有着显著相关。

3.2 同类元素间的回归分析,其斜率大都接近它们在同源中含量比值,其相对于来源的富集因子也都存在于3—5以内。

3.3 地壳源的Al或海水源的Na和Cl,在海洋气溶胶中的贡献都在99%以上,污染源V占气溶胶中V总量的91%以上,地壳源的V只占总量的8.6%;因此,Al可作为地壳风化物源的示踪元素,Na或Cl可作为海水源示踪元素,扣除地壳源的V可作为污染源的示踪元素。

参 考 文 献

- 陈立奇,1986,百慕大群岛上空气溶胶物质的因子分析,海洋学报,8(1): 41—47.
- Arimoto, Duce, R. A., 1987, Air-Sea transfer of trace elements, *In* Advances in Chemistry Series 216, ed. by Hites, R. A. and Eisenveich, S. J., American Chemical Society, pp. 131—150.
- Brewer, P., 1975, Minor elements in seawater, *In*: Chemical Oceanography, 2nd ed., Vol. 1, ed. by Riley, J. P. and Skirrow, G., Academic, NY, pp. 415—496.
- Chen, L. Q. and Duce, R. A., 1983, The sources of sulfate vanadium and mineral matter in aerosol particles over Bermuda, *Atmos. Environ.*, 17(10): 2055—2064.
- Crutzen, P. J. and Gidel, L. T., 1983, A two-dimensional photochemical model of the atmosphere 2. the tropospheric budgets of the anthropogenic chlorocarbons CO, CH₄, CH₂Cl and the effect of various NO₃⁻ sources on tropospheric ozone, *JGR*, 88: 6641—6661.
- Duce, R. A., et al., 1975, Atmospheric trace metals at remote Northern and Southern Hemisphere sites: pollution or natural? *Science*, 187: 59—61.

- Duce, R. A. and Hoffman, G. L., 1976, Atmospheric vanadium transport to the ocean, *Atmos. Environ.*, **10**: 989—996.
- Duce, R. A., et al., 1983, Atmospheric trace elements at Enewetak Atoll: 1, concentrations, sources, and temporal variability, *JGR*, **88**: 5 321—5 342.
- Galloway, J. N., 1982, Trace metals in atmospheric deposition: a review and assessment, *Atmos. Environ.*, **16** (7): 1 677—1 700.
- Moyers, J. L., and Duce, R. A., 1972, Gaseous and particulate iodine in the marine atmosphere, *JGR*: **77**(27): 5 229—5 239.
- Rahn, K. A., 1976, The chemical composition of the atmospheric aerosol, Univ. of Rhode Island Technical Report (Kingston) RI, pp 10—20.
- Rahn, K. A., 1981, Relative importances of North America and Eurasia as sources of Arctic aerosol, *Atmos. Environ.*, **15**: 1 447—1 455.
- Schuts, L. and Rahn, K., 1982, Trace element concentrations in arable soils, *Atmos. Environ.*, **16**: 171—1 285.
- Shaw, G. E., 1979, Concentrations on the origin and properties of the Antarctic aerosol, *Review Geophys. Space Phys.*, **17**(8): 1 983—1 998.
- Singh, H. B., et al., 1983, Methyl halides in and over the eastern Pacific, *JGR*, **88**: 3 684—3 690.
- Taylor, S., 1964, Abundance of chemical elements in the continental crust, a new table, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **28**: 1273—1285.

STUDIES ON AEROSOL CHEMISTRY IN THE ATMOSPHERE OVER OCEANS

II. CHARACTERISTICS OF SOURCE ELEMENTAL TRACERS

Chen Liqi Gao Pengfei Yang Xulin

(Third Institute of Oceanography, SOA, Xiamen 361005)

ABSTRACT

Fifty marine aerosol samples were collected in the atmosphere over oceans during the Third Chinese Antarctic Research Expedition and Global Scientific Research Experiment from November 1986 to May 1987. A nuclear activation analysis method was used to determine elements Al, V, Mn, I, Br, Mg, Na and Li. Characteristics of the elements in marine aerosols were discussed based on the classification, quantitative assessment and sources discrimination of the elements in the marine aerosols using methods of factor analysis, regression analysis and enrichment factor. Contribution contents from various sources were also calculated. The contents of 99.99% of aluminium in marine aerosols are derived from the continental weathered crusts, 99.2% of Sodium and 99.99% of chlorine from seawater, and 91.4% of vanadium from the continental pollutants. Therefore, Al can be selected as an indicator of the continental weathered crust in marine aerosols, Na and Cl as an indicator of seawater, and noncrustal source V as an indicator of the continental pollutants.

Key words Aerosol Marine atmosphere Elemental tracer