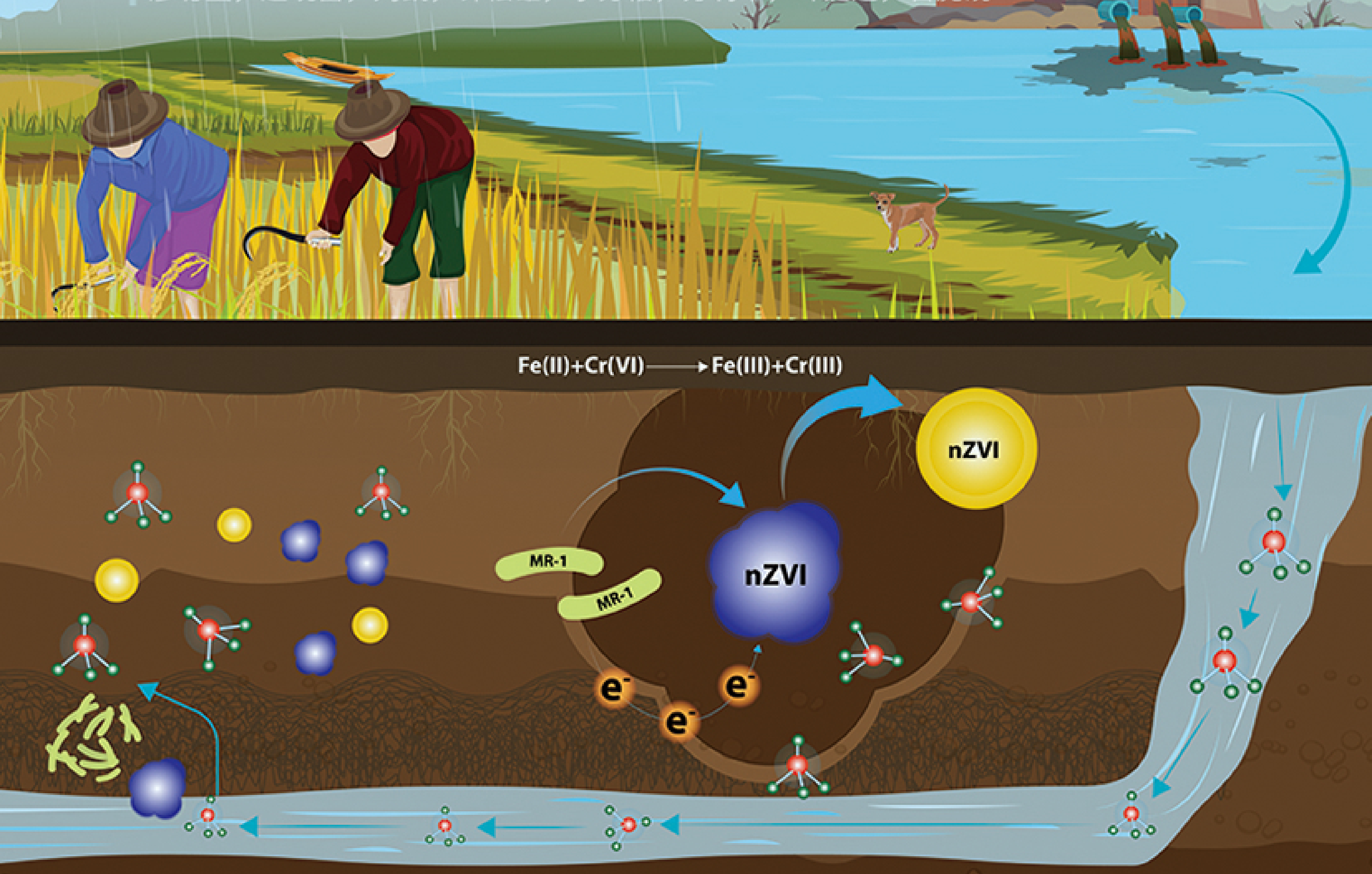
环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

电活性微生物激活生物质炭/零价铁协同钝化Cr(VI)及机制

廖聪坚，赵晓蕾，刘凯，钟松雄，李芳柏，方利平，叶挺进，石虎砚



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社

2021年9月
第42卷 第9期
Vol.42 No.9

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第 42 卷　第 9 期
2021 年 9 月 15 日

目　次

万方知库
Eco-Environmental Knowledge Web

环 境 科 学
Environmental Science

第42卷 第9期 2021年9月
Vol.42, No.9 Sep., 2021

黄渤海气溶胶中砷的分布特征和季节变化

袁帅[1,2], 王艳[1,2], 刘汝海[1,2*], 种习习[1,2], 刘晓雨[1,2], 邵龙[1,2]
(1. 中国海洋大学环境科学与工程学院, 青岛 266100; 2. 中国海洋大学海洋环境与生态教育部重点实验室, 青岛 266100)

摘要：于2017~2018年冬、春和夏季,在黄渤海海域走航采样,采集总悬浮颗粒物(TSP)样品,分析总砷(As)、As(Ⅴ)、As(Ⅲ)以及水溶性离子,讨论了As在黄渤海气溶胶中浓度、空间分布以及季节变化,估算了As的干沉降通量.气溶胶中As含量冬季(6.6 $ng\cdot m^{-3}$) > 夏季(5.5 $ng\cdot m^{-3}$) > 春季(4.4 $ng\cdot m^{-3}$),渤海和北黄海远大于南黄海.冬、夏季As(Ⅲ)/As(Ⅴ)比值分别为0.41和0.21.冬、春和夏季As/TSP平均值分别为95.4、83.9和81.4 $\mu g\cdot g^{-1}$,冬季明显高于春季和夏季.冬季在冬季风主导下,携带了环渤海地区排放的污染物导致砷含量最高,夏季受东南季风携带的东部沿海地区污染物的影响也较大,而春季受西伯利亚陆地气团和东南远海海洋性气团的共同影响,浓度最小.冬季K^+/TSP与As/TSP存在显著正相关($r=0.78$, $P<0.05$),说明受陆地生物质燃烧排放的As的影响明显,而夏季两者相关性不显著,说明来源不同.冬、春和夏季黄渤海大气气溶胶As的干沉降通量分别为1.15、0.77和0.97 $\mu g\cdot(m^2\cdot d)^{-1}$,年平均为0.95 $\mu g\cdot(m^2\cdot d)^{-1}$.

关键词：黄渤海；总砷；季节变化；后向轨迹；干沉降通量
中图分类号：X513 **文献标识码**：A **文章编号**：0250-3301(2021)09-4151-07 **DOI**：10.13227/j.hjkx.202102106

Distribution Characteristics and Seasonal Variations of Arsenic in Atmospheric Aerosols over the Yellow Sea and Bohai Sea

YUAN Shuai[1,2], WANG Yan[1,2], LIU Ru-hai[1,2*], CHONG Xi-xi[1,2], LIU Xiao-yu[1,2], SHAO Long[1,2]
(1. College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. Key Laboratory of Marine Environment and Ecology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: Marine aerosol samples of total suspended particulates (TSP) were collected in winter (2017) and spring and summer (2018) over the Yellow Sea and Bohai Sea. These samples were analyzed for total arsenic (As), As(Ⅴ) and As(Ⅲ), and water soluble ions to investigate the distribution and seasonal variation of As in atmospheric aerosols, as well as the dry deposition flux. Results showed that As concentrations in winter, spring, and summer were 6.6, 5.5, and 4.4 $ng\cdot m^{-3}$, respectively. The highest As concentrations occurred in the winter. Obvious differences in the spatial distribution of As were observed in different seasons. The highest concentrations of As were observed over the Bohai Sea in winter and the northern Yellow Sea in spring, with an average of 8.8 and 11.3 $ng\cdot m^{-3}$, respectively. As concentrations exhibited a relatively uniform spatial pattern in summer over the Yellow Sea and Bohai Sea, which may have been affected by the different sources of As. As(Ⅴ) was the main species of As, while As(Ⅴ)/As(Ⅲ) ratios were 0.41 in winter and 0.21 in summer, respectively. Average As/TSP ratios in the winter, spring, and autumn were 95.4, 83.9, and 81.4 $\mu g\cdot g^{-1}$, respectively. Obviously higher As/TSP ratios, indicating higher intensity, occurred in winter. Air masses carry pollutants released over the Bohai Rim Region by the winter monsoon, resulting in higher As concentrations in winter. In summer, As concentrations are also higher, because air masses bring pollutants to the southeast coastal economic zone via the northeast monsoon. In spring, most air masses arriving in this region originate from Siberia and the southeast ocean with high rate, resulting in lower As concentrations. The significant correlation between K^+/TSP and As/TSP ($r=0.78$, $P<0.05$) in winter indicates that As is affected by the combustion of land biomass. No significant correlation in summer reveals the difference in As sources between winter and summer. The dry deposition flux of As over the Yellow Sea and Bohai Sea was 1.15 $\mu g\cdot(m^2\cdot d)^{-1}$ in winter, 0.77 $\mu g\cdot(m^2\cdot d)^{-1}$ in spring, and 0.97 $\mu g\cdot(m^2\cdot d)^{-1}$ in summer, with an annual mean value of 0.95 $\mu g\cdot(m^2\cdot d)^{-1}$.

Key words: Yellow Sea and Bohai Sea; total arsenic; seasonal variations; backward trajectory; dry deposition flux

As是自然界中对人体有害的元素,人类活动排放占大气As排放量的57%[1].大气中的As主要来自金属的冶炼、化石燃料燃烧以及农药使用等[2].As在大气介质中主要以颗粒物形式存在,是潜在的有毒环境污染物.大气颗粒物中的As超过一定浓度可增加人类肺癌的风险[3].利用[GEOS]-Chem模型模拟结果表明,中国东部是大气As浓度最高值区之一,存在较高癌症健康风险[4].对中国7个省份和地区的TSP中As研究发现,不同地区气溶胶中As的季节变化存在显著差异,不同的季节模式受气候和供暖排放的影响[5].中国台湾台南市[6]和青岛市[7]的研究表明,As在细粒子中的浓度高于粗粒子,主要受人为源影响.气溶胶中As的干湿沉降是近海海水中As的重要来源,约占海水As来源的10%,对近岸海水以及沉积物中As的积累有重要贡献[8].

黄渤海是中国近海海域,被东亚主要经济区所

收稿日期：2021-02-16；**修订日期**：2021-03-08
基金项目：国家自然科学基金项目(41506128)；山东省自然科学基金项目(ZR2020MD118, ZR2018MD004)
作者简介：袁帅(1994~),男,硕士研究生,主要研究方向为城市大气气溶胶,E-mail：540178718@qq.com
* 通信作者,E-mail：ruhai@ouc.edu.cn

环绕,是人为影响最严重的海域之一. 冬季,中国北方供暖期间,霾天频发,燃煤供暖和生物质燃烧会加重大气 As 污染[9],在冬季风的影响下可输送至黄渤海. 长江三角洲等东部沿海地区污染物也可经南向气团输送至黄渤海. 黄渤海气溶胶中 As 的输送路径、As 空间分布以及季节变化等还少见报道. 因此,本文采集 2017 ~ 2018 年冬、春和夏季黄渤海走航 TSP 样品,分析了 As、As(Ⅴ)和 As(Ⅲ)浓度,结合 HYSPLIT 后向轨迹模型以及水溶性离子浓度,讨论黄渤海气溶胶中 As 的空间分布、季节变化、来源和沉降通量.

1 材料与方法

1.1 采样地点

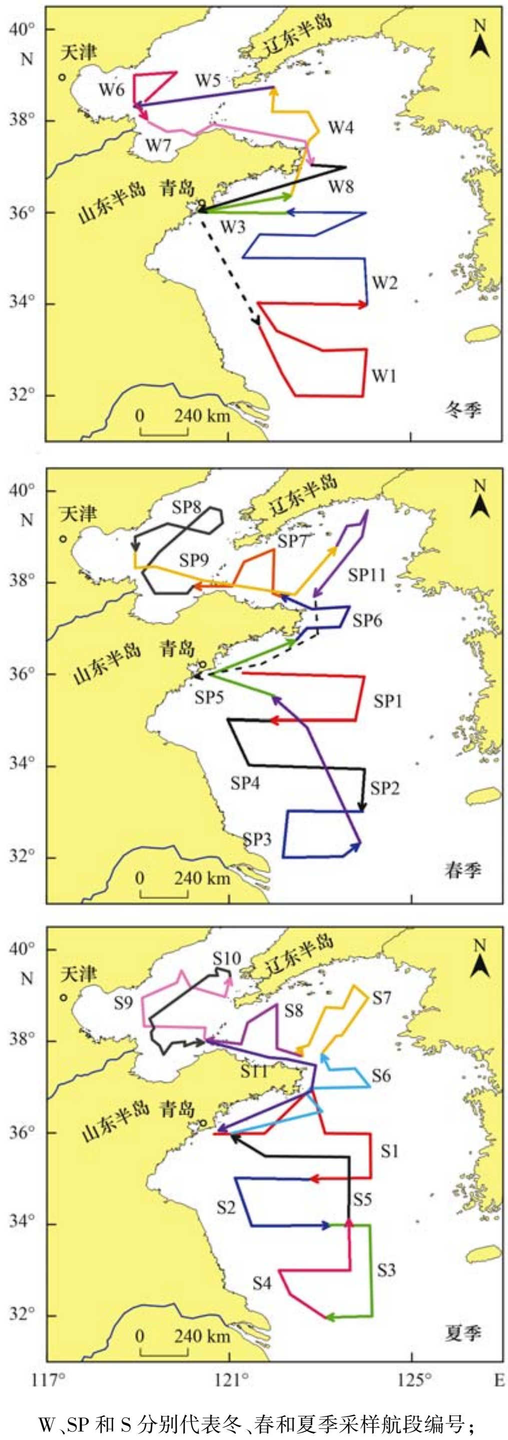
2017 年冬季(2017 年 12 月 19 日至 2018 年 1 月 9 日)与 2018 年春季(2018 年 3 月 18 日至 2018 年 4 月 16 日)和 2018 年夏季(2018 年 7 月 24 日至 2018 年 8 月 10 日),乘"东方红 2 号"在黄渤海海域进行走航采样(图 1). TSP 样品用 KC-1000(崂山电子)大流量采样器采集,采样膜为 500℃高温处理的石英纤维膜(Whatman 41),采样流量为 1.05 $m^3 \cdot min^{-1}$,采样器位于船舶顶层甲板,距离海面约 15 m. 为了避免船舶尾气的影响,仅在开船时采样,每个样品累积采样时间 24 h. 采样完毕后,将采样膜对折后放入聚乙烯封口袋中,置于 -20℃ 条件下保存,空白膜与样品膜用相同方法处理. 风速、风向、气温和相对湿度等气象参数由船舶携带的自动观测仪器测定.

1.2 样品的分析

裁取 40 cm^2 采样膜,加入体积比为 3∶1 硝酸和盐酸混合溶液进行微波消解(EPA 3051A),过 0.45 μm 微孔滤膜,取 5 mL 过滤后样品,加入 2 mL 5% 硫脲-抗坏血酸溶液,采用原子荧光光谱仪(AFS-920)测定总 As; 截取 40 cm^2 采样膜,用 1 $mol \cdot L^{-1}$ 磷酸超声提取 1 h,用 0.45 μm 微孔滤膜过滤,取 5 mL 过滤液加硫脲-抗坏血酸测定总无机 As,取 5 mL 过滤液直接测定 As(Ⅲ), As(Ⅴ)含量为总无机 As 和 As(Ⅲ)的差值. 同步分析空白膜和近海沉积物(GBW07314)标准样品, As 的回收率为 95%. 取 40 cm^2 采样膜,水浴超声萃取 45 min, 0.45 μm 微孔滤膜过滤,用离子色谱仪(ICS-3000)测定主要水溶性离子. 采用水溶性离子标准储备液作为标准物质, 8 种水溶性离子的回收率为 94% ~ 107%.

1.3 后向轨迹分析

利用美国国家海洋与大气局(NOAA)的后向轨迹式模型(HYSPLIT4)[10],以各航段采样站点为起点,模拟了 500 m 高度 72 h 后向轨迹图,用于气溶胶 As 的来源及输送路径的分析.



W、SP 和 S 分别代表冬、春和夏季采样航段编号;
彩色线条代表走航路径,箭头代表航向

图 1 大气气溶胶采样区域和走航示意

Fig. 1 Study area and aerosol sampling sites along the cruise track in three seasons

1.4 As 干沉降通量通过模型估算

As 的干沉降按照以下公式计算:

$$F = \sum c_i V_i \tag{1}$$

式中,F 为干沉降通量[$ng \cdot (m^2 \cdot s)^{-1}$]; c_i 是大气颗粒物中 As 的浓度($ng \cdot m^{-3}$), V_i 是干沉积速度

(cm·s^{-1}). 气象参数(风速、温度等)、颗粒物粒径和采样方式等均影响颗粒物沉降速度[11]，难以准确地确定. Qin 等[12]将细颗粒(<2.5 μm)和粗颗粒(>2.5 μm)沉降速率分别设为 0.1 cm·s^{-1}和 0.5 cm·s^{-1}，估算了中国近海(黄海、渤海和东海)TPM 的干沉降通量，经计算 V_i 为 0.2 cm·s^{-1}. 因此，本文选用 V_i = 0.2 cm·s^{-1}估算 As 干沉降通量.

2　结果与讨论

2.1　黄渤海气溶胶中 As 浓度空间分布和季节变化

渤海春、夏季气溶胶中 As 浓度分别为 6.0 ng·m^{-3}和 4.4 ng·m^{-3}，均低于冬季结果 8.8 ng·m^{-3}. 北黄海春季气溶胶中 As 含量分别为 11.3 ng·m^{-3}，都远大于其他季节(冬季：6.8 ng·m^{-3}；夏季：5.6 ng·m^{-3}). 夏季北、南黄海 As 浓度分别为 5.6 ng·m^{-3}和 6.0 ng·m^{-3}，高于渤海 4.4 ng·m^{-3}，且各海域差异较小(图 2). 冬、春、夏季气溶胶中 As 浓度的最高值分别出现在区域采样站点 W5(10.3 ng·m^{-3})、SP7(14.0 ng·m^{-3})和 S6(16.8 ng·m^{-3})(图 3). 渤海属于内海，北黄海是半封闭海域，被山东、辽宁、河北、天津、北京以及韩国等经济区包围，受人为活动排放污染物的影响大于南黄海.

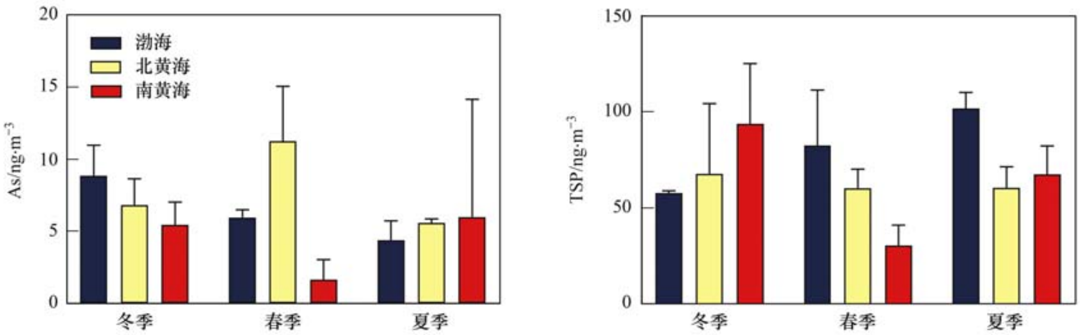


图 2　黄渤海各季节气溶胶中 As 和 TSP 浓度

Fig. 2　Average concentrations of As and TSP in the Bohai Sea and Yellow Sea in three seasons

从季节变化来看，黄渤海海域 2017 年冬季航次气溶胶中 As 浓度(6.6 ng·m^{-3})高于 2018 年夏季(5.5 ng·m^{-3})，明显高于 2018 年春季(4.4 ng·m^{-3})(图 2)，这可能与气溶胶中 As 的来源的季节差异有关. 与国内部分城市对比发现，黄渤海气溶胶的 As 含量小于保定[9](131～233 ng·m^{-3})、郑州[13](28.7 ng·m^{-3})、延吉市[14](11.9 ng·m^{-3})和中国 7 地区 $PM_{2.5}$中 As 平均浓度(湖南、河北、湖北、山西、云南和上海等)[15](11.3 ng·m^{-3}). 本研究的浓度与青岛市[7](6.0 ng·m^{-3})、兰州[14](6.68 ng·m^{-3})和上海[18][(6.6 ± 4.7)ng·m^{-3}]的浓度相近(表 1).

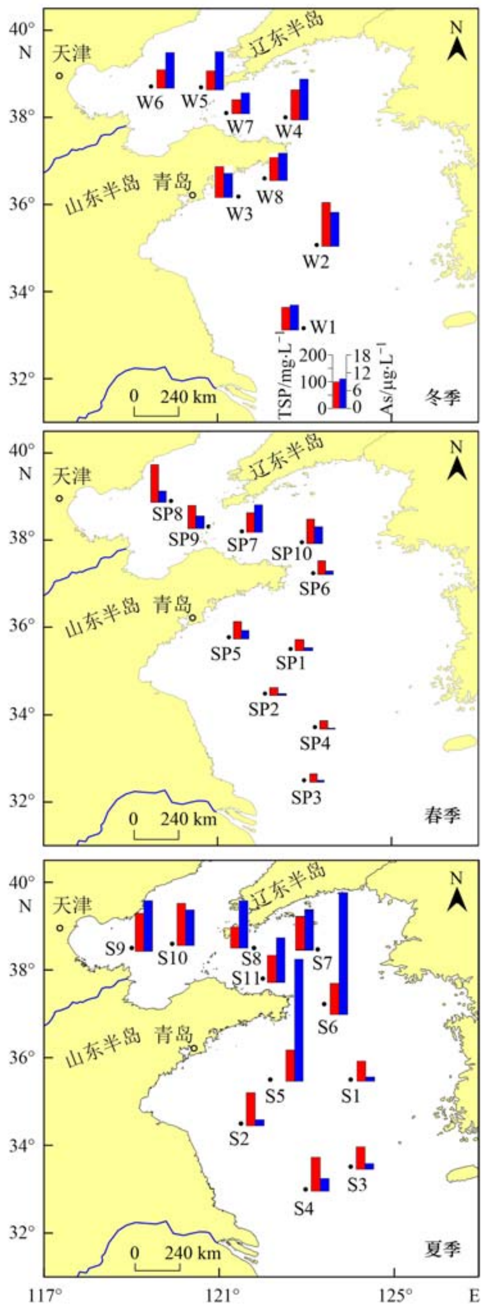
表 1　黄渤海及其他地区气溶胶中 As 浓度比较

Table 1　Concentrations of As over the Bohai Sea and Yellow Sea compared with other sites around the world

地区	类型	时间(年-月)	As/ng·m^{-3}	文献
黄渤海	海洋(TSP)	2017-12～2018-01	6.6 ± 2.0(4.2～10.4)	本研究
	海洋(TSP)	2018-03～2018-04	4.4 ± 4.1(0.5～14.0)	
	海洋(TSP)	2018-07～2018-08	5.5 ± 5.6(0.4～16.8)	
青岛	城市(TSP)	2016-06～2016-07	6.0	[7]
保定	城市(TSP)	2016～2017	131～233	[9]
延吉市	城市(TSP)	2015～2017	11.9	[14]
中国 7 省	城市和乡村(TSP)	2013-10～2015-08	11.3	[15]
兰州	城市($PM_{2.5}$)	2015～2018	6.68	[16]
郑州	城市($PM_{2.5}$)	2016 冬	28.7	[13]
上海	城市($PM_{2.5}$)	2015-12～2016-05	6.6 ± 4.7	[17]

2.2　As 的形态

冬季，黄渤海海域 As(Ⅴ)和 As(Ⅲ)的浓度分别为 4.9 ng·m^{-3}和 1.7 ng·m^{-3}，均高于夏季测定值 4.5 ng·m^{-3}和 1.0 ng·m^{-3}，表现为冬季 > 夏季，As(Ⅴ)和 As(Ⅲ)浓度的季节差异与 As 分布一致. 气溶胶中 As 主要以 As(Ⅴ)的形式存在，这与之前在北京[5]和 Wuelva[19]气溶胶中 As 的形态分布相同. 相较于 As(Ⅴ)，As(Ⅲ)具有更强的生物毒性. 冬、夏季海洋气溶胶中 As(Ⅲ)/As(Ⅴ)比值分别为 0.41 和 0.21，这可能与陆源大气污染排放组成和大气氧化性差异有关. 石绍萱等[18]对北京 $PM_{2.5}$中砷污染特征研究发现，夏季 As(Ⅲ)/As(Ⅴ)比值远低于其他季节. 夏季高温强辐射促进 O_3 等氧化基团生成，海洋大气环境氧化性增强，有利于颗粒物



W、SP 和 S 分别代表冬、春和夏季采样航段编号

图 3 黄渤海各季节气溶胶中 TSP 和 As 的浓度空间分布

Fig. 3 Distributions of As and TSP in the Bohai Sea and Yellow Sea in three seasons

中 As(Ⅲ)向 As(Ⅴ)的转化,导致 As(Ⅲ)/As(Ⅴ)比值较小.

2.3 气溶胶中 As 和 As/TSP 的含量及其与其它参数的关系

黄渤海气溶胶中 TSP 浓度为 20.26 ~ 137.84 $\mu g \cdot m^{-3}$,季节变化较为明显,呈现冬季(78.2 $\mu g \cdot m^{-3}$)与夏季(73.0 $\mu g \cdot m^{-3}$)相近,大于春季(46.7 $\mu g \cdot m^{-3}$)的季节变化趋势.

黄渤海气溶胶中 As、As(Ⅴ)和 As(Ⅲ)和 TSP 含量不存在显著的相关关系($P > 0.05$). 相反,北京大气气溶胶 As 形态中, As 及 As(Ⅲ)和 As(Ⅴ)均与 TSP 呈现显著的正相关性[5]. As 的含量与风速呈显著负相关($P < 0.01$),表明气象扩散条件较好时 As 污染不易累积. 其他研究也表明,气象因素如风速、温度、湿度和太阳辐射等,均是影响 As 在气溶胶中分布的重要因素[20].

相较于质量浓度, As 在 TSP 中的质量分数(As/TSP)能更好地反映 As 在颗粒物上的富集程度. As/TSP 平均数和范围分别为($\mu g \cdot g^{-1}$):冬季 95.5(44.0 ~ 176.6)、春季 83.9(35.1 ~ 262.2)和夏季 81.4(6.7 ~ 279.7),季节差异可能是由于陆地污染物排放的季节差异和气象因素不同造成的. 在保定的研究结果表明,冬季 As 在 TSP 中粒径分布主要集中在粗模态($PM_{2.5 \sim 10}$),陆地向海洋传输过程中,粗颗粒逐渐沉降,细颗粒物占比增加,使冬季 As/TSP 与 TSP 存在显著负相关($r = 0.69$, $P < 0.05$). 春季则呈现显著的正相关($r = 0.94$, $P < 0.01$),这可能与春季受陆地和海洋气团的混合影响,大气颗粒物来源不同和粒径差异有关. 夏季相关性不明显(图 4).

整体上来看,气溶胶中 As 与水溶性离子之间均不存在显著相关性(表 2). 但冬季 As/TSP 与 K^+/TSP 存在显著的相关性(表 3), K^+ 可以作为生物质燃烧的示踪剂,表征海洋气溶胶受到陆地生物质燃烧的影响[21],表明冬季陆地生物质燃烧是气溶胶中 As 的重要来源,而在夏季生物质燃烧较少,这种相

表 2 As 与水溶性离子的相关性

Table 2 Correlations between As and water-soluble ions in two seasons

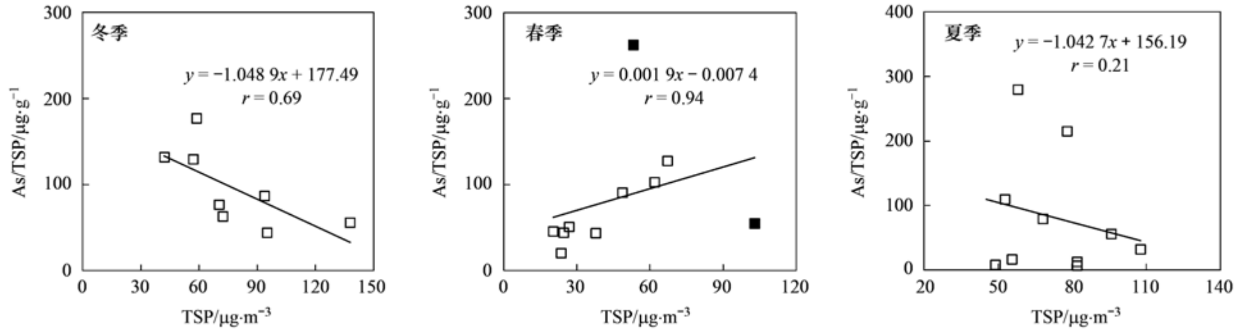
季节	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	NO_3^-
冬季	-0.350	-0.563	0.201	0.078	-0.401	-0.375	-0.375	-0.100
夏季	-0.092	-0.231	0.068	0.031	0.119	-0.080	-0.331	-0.013

表 3 As/TSP 与水溶性离子质量浓度的相关性1)

Table 3 Correlations between As/TSP and mass concentration of water-soluble ions in two seasons

季节	Na^+/TSP	NH_4^+/TSP	K^+/TSP	Mg^{2+}/TSP	Ca^{2+}/TSP	Cl^-/TSP	SO_4^{2-}/TSP	NO_3^-/TSP
冬季	-0.062	-0.089	0.780*	0.502	0.269	0.141	-0.203	-0.542
夏季	0.189	-0.459	-0.165	0.075	0.112	0.012	-0.228	0.027

1) * 表示 $P < 0.05$



春季中黑色方块表示异常值不参与方程拟合

图 4　黄渤海各季节气溶胶 As/TSP 随 TSP 变化

Fig. 4　Correlationships between As/TSP and TSP in the Bohai Sea and Yellow Sea in three seasons

关性不明显.

2.4　后向轨迹分析

从 2017 年冬季、2018 年春季和夏季黄渤海海域后向轨迹分析可以看到(图 5),黄渤海海域气团来源季节差异明显.

冬季北方供暖排放较多大气污染物,黄渤海位

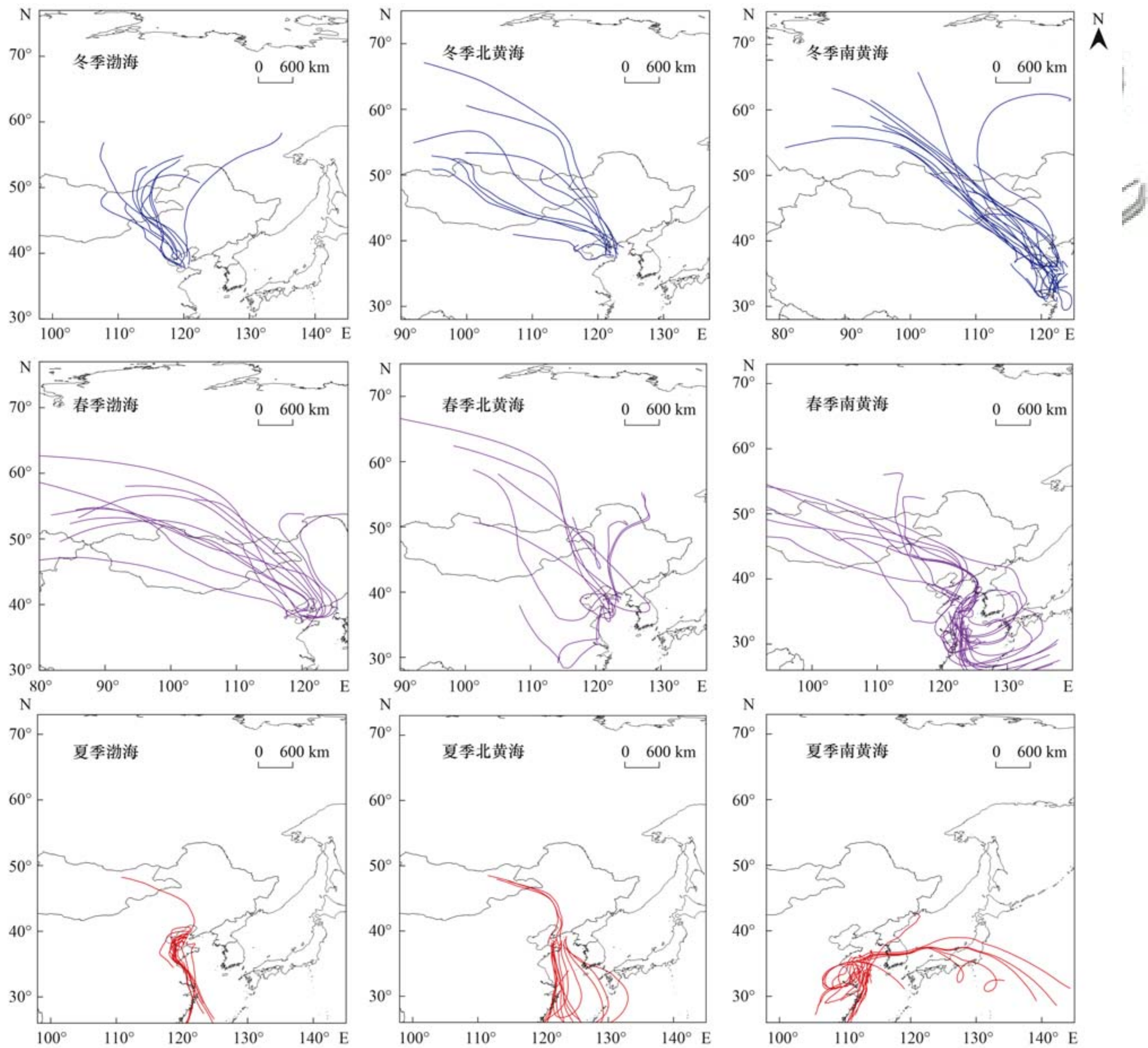


图 5　2017 年冬季、2018 年春季和夏季黄渤海海域后向轨迹分析

Fig. 5　Distribution of backward trajectories over the Bohai Sea and Yellow Sea in winter 2017, spring and summer 2018

于中国大陆的下风向,易受陆地排放污染的影响导致 As 浓度升高; 而夏季受东南季风的影响,东部沿海经济区污染气团导致夏季气溶胶 As 浓度增高.

冬季,研究海域主要受来自西北高压冷气团的影响,气团来自蒙古和西伯利亚地区,经过京津冀、山东半岛和辽东半岛等大气污染较重的区域. 有研究表明, As 与燃料燃烧排放密切相关[22]. 影响渤海气团轨迹较短,移动速度较慢,携带了京津冀近地面的污染物,导致渤海气溶胶中 As 浓度最高为 8.8 $ng\cdot m^{-3}$. 与渤海和北黄海不同,南黄海部分航段受南向沿岸气团影响, As 浓度偏低,为 5.4 $ng\cdot m^{-3}$,而且气团在近海海面有较长时间的停留,受相对清洁的海洋大气稀释.

春季,气团主要来自西伯利亚和东南远海两个方向. 渤海和北黄海受西北长距离气团的控制. 与冬季不同的是,北黄海气溶胶中 As 浓度(11.3 $ng\cdot m^{-3}$)高于渤海(6.0 $ng\cdot m^{-3}$),这可能是由于到达北黄海的气团移动缓慢,携带了山东半岛和辽东半岛之间近地面大气污染物有关. 而到渤海的气团为高空输送,携带污染物较少. 南黄海,在来自西北太平洋气团影响下气溶胶中 As 浓度偏低. 春季,采样期间风速较高,高空气团较多,陆地排放污染物影响偏小.

夏季,影响研究海域的气团主要来自海洋,大部分气团来自东海,途经福建、浙江和江苏沿海以及山东半岛,少部分来自北方蒙古和西太平洋以及日本海. 气团来源的变化,可能是夏季气溶胶中 As 浓度相较于春季较高的原因. 从模拟 2015 年全球大气 As 分布发现,长江三角洲地区和山东中部是 As 的重要污染源区[4]. 夏季,东部沿海地区是气溶胶中 As 的主要来源. 但渤海和北黄海气溶胶中 As 浓度仍然较高. 值得注意的是, S5 和 S6 采样点 As 浓度显著升高,分别为 16.3 $ng\cdot m^{-3}$ 和 16.8 $ng\cdot m^{-3}$,是夏季气溶胶中 As 平均浓度的 3 倍左右. 影响 S5 和 S6 气团路径为:西太平洋→日本南部→日本海→韩国→黄海,因此日本和韩国是该点气溶胶中高浓度 As 的主要原因.

2.5 沉降通量

气溶胶干沉降是海水中重金属的重要来源[23,24]. 本研究估算了黄渤海走航采样期间气溶胶中 As 的干沉积通量. 冬、春和夏季, As 干沉降通量分别为 1.15、0.77 和 0.97 $\mu g\cdot(m^2\cdot d)^{-1}$,冬、夏季高于春季. 黄渤海气溶胶 As 干沉降通量平均为 0.95 $\mu g\cdot(m^2\cdot d)^{-1}$,低于沿海城市和郊区 As 的沉降通量[7,25,26,27],明显低于在徐州北郊的观测结果[28](表 4).

表 4 黄渤海与各地区 As 沉降通量对比

Table 4 Atmospheric dry deposition fluxes of As in this study and comparison with other regions

采样区域	地区类型	沉降类型	时间(年-月)	沉降通量/$\mu g\cdot(m^2\cdot d)^{-1}$	文献
黄渤海	海洋	干沉降	2017 ~ 2018	0.95	本研究
青岛	沿海城市	干沉降	2016-06 ~ 2016-07	1.9 ± 1.4	[7]
渤海湾	沿海城市	混合沉降	2016-11 ~ 2017-10	1.75	[25]
大亚湾	沿海郊区	干沉降	2015-10 ~ 2017-05	1.21	[26]
加勒比海	沿海郊区	混合沉降	2014-03 ~ 2016-11	1.2	[27]
徐州北郊	城市郊区	混合沉降	2017-07 ~ 2017-12	8.1	[28]

3 结论

(1) 黄渤海海域气溶胶中 As 浓度冬、夏季高于春季,存在明显的季节变化特征. 春、夏季渤海和北黄海远大于南黄海; 冬季渤海高于北黄海和南黄海,南北黄海差异较小. 冬、夏季海洋气溶胶中 As(Ⅲ)/As(Ⅴ)比值分别为 0.41 和 0.21. 冬、春和夏季 As/TSP 平均值分别为 95.5、83.9 和 81.4 $\mu g\cdot g^{-1}$,冬季高于春季和夏季.

(2) 后向轨迹分析表明,冬季气团受京津冀、山东半岛和辽东半岛地区大气污染物输送的影响明显; 夏季以东海沿岸气团为主,受中国东部和东南沿海城市排放的影响明显,来自日、韩的气团具有最高的 As 浓度; 春季影响气团主要为西北内陆和东南远海, As 浓度偏低.

(3) 冬季气溶胶中 As/TSP 与 K^+/TSP 显著相关,表明其受陆地生物质燃烧影响较大. 黄渤海气溶胶中 As 的沉降通量为 0.95 $\mu g\cdot(m^2\cdot d)^{-1}$,冬季 > 夏季 > 春季.

参考文献:

[1] Wang S L, Mulligan C N. Occurrence of arsenic contamination in Canada: sources, behavior and distribution[J]. Science of the Total Environment, 2006, **366**(2-3): 701-721.

[2] Hedberg E, Gidhagen L, Johansson C. Source contributions to PM_{10} and arsenic concentrations in central Chile using positive matrix factorization[J]. Atmospheric Environment, 2005, **39**(3): 549-561.

[3] Yoshikawa M, Aoki K, Ebine N, *et al*. Correlation between the arsenic concentrations in the air and the SMR of lung cancer[J]. Environmental Health and Preventive Medicine, 2008, **13**(4): 207-218.

[4] Zhang L, Gao Y, Wu S L, *et al*. Global impact of atmospheric arsenic on health risk: 2005 to 2015[J]. Proceedings of the

National Academy of Sciences of the United States of America, 2020, **117**(25): 13975-13982.

[5] Yang G S, Ma L L, Xu D D, *et al*. Levels and speciation of arsenic in the atmosphere in Beijing, China[J]. Chemosphere, 2012, **87**(8): 845-850.

[6] Tsai Y I, Kuo S C, Lin Y H. Temporal characteristics of inhalable mercury and arsenic aerosols in the urban atmosphere in southern Taiwan[J]. Atmospheric Environment, 2003, **37**(24): 3401-3411.

[7] 李鹏志，李茜，石金辉，等. 夏季青岛大气粗细粒子中微量元素的浓度、溶解度及干沉降通量[J]. 环境科学，2018，**39**(7)：3067-3074.
Li Z P, Li Q, Shi J H, *et al*. Concentration, solubility, and dry deposition flux of trace elements in fine and coarse particles in Qingdao during summer[J]. Environmental Science, 2018, **39**(7): 3067-3074.

[8] Liang X X, Tian C G, Zong Z, *et al*. Flux and source-sink relationship of heavy metals and arsenic in the Bohai Sea, China[J]. Environmental Pollution, 2018, **242**: 1353-1361.

[9] Xie J J, Yuan C G, Xie J, *et al*. Fraction distribution of arsenic in different-sized atmospheric particulate matters[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, **26**(30): 30826-30835.

[10] Draxler R R, Hess G D. An overview of the HYSPLIT_4 modelling system for trajectories, dispersion and deposition[J]. Australian Meteorological Magazine, 1998, **47**(4): 295-308.

[11] Zhu L, Chen Y, Guo L, *et al*. Estimate of dry deposition fluxes of nutrients over the East China Sea: the implication of aerosol ammonium to non-sea-salt sulfate ratio to nutrient deposition of coastal oceans[J]. Atmospheric Environment, 2013, **69**: 131-138.

[12] Qin X F, Wang F W, Deng C R, *et al*. Seasonal variation of atmospheric particulate mercury over the East China Sea, an outflow region of anthropogenic pollutants to the open Pacific Ocean[J]. Atmospheric Pollution Research, 2016, **7**(5): 876-883.

[13] 闫广轩，张朴真，黄海燕，等. 郑州-新乡冬季 $PM_{2.5}$ 中元素浓度特征及其源分析[J]. 环境科学，2019，**40**(5)：2027-2035.
Yan G Z, Zhang P Z, Huang H Y, *et al*. Concentration characteristics and source analysis of $PM_{2.5}$ during wintertime in Zhengzhou-Xinxiang[J]. Environmental Science, 2019, **40**(5): 2027-2035.

[14] 扈孟楠，金光洙，王爽，等. 延吉市大气颗粒物中重金属的分布特征和风险评价[J]. 延边大学农学学报，2020，**42**(4)：50-57.
Hu M N, Jin G S, Wang S, *et al*. Distribution characteristics and risk assessment of heavy metals in air particulates in Yanji City[J]. Journal of Agricultural Science Yanbian University, 2020, **42**(4): 50-57.

[15] Wang J W, Wan Y J, Cheng L, *et al*. Arsenic in outdoor air particulate matter in China: tiered study and implications for human exposure potential[J]. Atmospheric Pollution Research, 2020, **11**(4): 785-792.

[16] 程妍，刘小云，夏智恒，等. 2015—2018 年兰州市两区大气 $PM_{2.5}$ 中 10 种金属和类金属元素浓度变化[J]. 卫生研究，2021，**50**(1)：79-85.
Cheng Y, Liu X Y, Xia Z H, *et al*. Concentration changes of ten metal and metalloid elements in atmospheric $PM_{2.5}$ in two districts of Lanzhou City from 2015 to 2018[J]. Journal of Hygiene Research, 2021, **50**(1): 79-85.

[17] 马瑾. 上海市大气细颗粒物中元素分析及来源解析[D]. 上海：上海师范大学，2018.

[18] 石绍萱，杨艳蓉，秦娟娟，等. 北京市 $PM_{2.5}$ 中砷污染特征[J]. 环境科学，2020，**41**(1)：57-64.
Shi S X, Yang Y R, Qin J J, *et al*. Chemical characteristics of arsenic in $PM_{2.5}$ in Beijing[J]. Environmental Science, 2020, **41**(1): 57-64.

[19] de la Campa A M S, de la Rosa J D, Sánchez-Rodas D, *et al*. Arsenic speciation study of $PM_{2.5}$ in an urban area near a copper smelter[J]. Atmospheric Environment, 2008, **42**(26): 6487-6495.

[20] Gao J J, Wang K, Wang Y, *et al*. Temporal-spatial characteristics and source apportionment of $PM_{2.5}$ as well as its associated chemical species in the Beijing-Tianjin-Hebei region of China[J]. Environmental Pollution, 2018, **233**: 714-724.

[21] Andreae M O, Merlet P. Emission of trace gases and aerosols from biomass burning[J]. Global Biogeochemical Cycles, 2001, **15**(4): 955-966.

[22] Gao J J, Tian H Z, Cheng K, *et al*. Seasonal and spatial variation of trace elements in multi-size airborne particulate matters of Beijing, China: mass concentration, enrichment characteristics, source apportionment, chemical speciation and bioavailability[J]. Atmospheric Environment, 2014, **99**: 257-265.

[23] Chen Y, Paytan A, Chase Z, *et al*. Sources and fluxes of atmospheric trace elements to the Gulf of Aqaba, Red Sea[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2008, **113**(D5), doi: 10.1029/2007JD009110.

[24] Duan X Y, Li Y X. Distributions and sources of heavy metals in sediments of the Bohai Sea, China: a review[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, **24**(32): 24753-24764.

[25] 张国忠，崔阳，潘月鹏，等. 渤海湾大气金属元素沉降和来源解析研究[J]. 环境科学学报，2019，**39**(8)：2708-2716.
Zhang G Z, Cui Y, Pan Y P, *et al*. Deposition fluxes and source apportionment of atmospheric trace metals in the Bohai Bay[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, **39**(8): 2708-2716.

[26] Wu Y C, Zhang J P, Ni Z X, *et al*. Atmospheric deposition of trace elements to Daya Bay, South China Sea: fluxes and sources[J]. Marine Pollution Bulletin, 2018, **127**: 672-683.

[27] Morera-Gómez Y, Santamaría J M, Elustondo D, *et al*. Determination and source apportionment of major and trace elements in atmospheric bulk deposition in a Caribbean rural area[J]. Atmospheric Environment, 2019, **202**: 93-104.

[28] 栾慧君，塞古，徐蕾，等. 徐州北郊大气降尘重金属污染特征与风险评价[J]. 中国环境科学，2020，**40**(11)：4679-4687.
Luan H J, Mohamed-Conde S, Xu L, *et al*. Characteristics and risk assessment of heavy metals from atmospheric deposition in northern suburban of Xuzhou[J]. China Environmental Science, 2020, **40**(11): 4679-4687.

HUANJING KEXUE Vol. 42 No. 9
Environmental Science (monthly) Sep. 15, 2021

CONTENTS