

大气气溶胶中碘形态研究进展

徐思琦^{1,2}, 谢周清², 李冰^{1*}

(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037; 2. 中国科学技术大学极地环境研究室, 合肥 230026)

摘要: 大气中的碘直接影响对流层中多种光化学反应并间接影响全球气候变化, 因而碘的大气化学机制研究受到越来越多关注. 气溶胶中的碘是其大气化学反应的最终产物, 通过其赋存形态可以推测和了解碘的大气化学过程. 大气碘化学理论一直认为 IO_3^- 是大气碘沉降中最主要的碘形态, 但近年来的各地实测数据发现大气气溶胶中的碘形态大多以可溶性有机碘或 I^- 为主. 这种分歧说明目前的大气碘化学理论尚有待完善. 本文详细介绍了近年来碘的大气化学以及气溶胶颗粒物中碘形态的研究进展.

关键词: 气溶胶; 碘形态; 碘的大气化学

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)05-1121-09

Research Progress of Atmospheric Iodine Speciation in Aerosol

XU Si-qi^{1,2}, XIE Zhou-qing², LI Bing¹

(1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China; 2. Institute of Polar Environment, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Iodine in the atmosphere directly influences on many kinds of photochemical reactions in troposphere, and indirectly poses impact on global climate change. It is thus that the research on the mechanism of atmospheric chemistry of iodine has attracted more and more attention. Iodine compounds in the aerosol are the final product of atmospheric chemistry reactions of iodine, which can be inferred and known via investigating the iodine speciation in aerosol. IO_3^- is often considered to be the dominant form of iodine precipitation. But field measurement in recent years showed that soluble organic iodine or I^- were mostly the dominant forms in atmospheric aerosol. This implies that atmospheric chemistry mechanism of iodine still remain to perfect further. Here we focus on the research progress of atmospheric chemistry of iodine and its speciation in aerosols up to date.

Key words: aerosol; iodine speciation; atmospheric chemistry for iodine

在与人类健康关系密切的微量元素中, 碘是最早被认识的一个, 也是至今认识最不充分的一个^[1]. 它是一种在所有生物体中都存在的重要生命元素, 与人类的身体发育、能量代谢更是有密不可分的联系. 为避免机体缺碘引起的一些疾病和伤害, 人类必须从每日的饮食中摄取至少 100 μg 的碘^[2~5]. 核试验、核反应堆产生的放射性碘可在甲状腺内积蓄从而诱发甲状腺癌, 儿童时期甲状腺对外照射致癌效应尤其敏感^[6,7]. 碘主要通过食物途径进入生物体, 因此, 土壤、水、食物中的碘含量一直受到人们重视, 是碘相关研究的热点之一.

碘不仅是生物体中的重要元素, 对气候变化也有很大影响, 其大气化学行为是近年来大气化学研究中的一项重要课题. 大气中的碘涉及对流层中多种光化学反应, 参与破坏臭氧层. O'Dowd 等^[8] 还发现海洋藻类释放的有机碘光解后产生的压缩含碘蒸气 (condensable iodine-containing vapours) 中可产生新的纳米级气溶胶颗粒, 并进一步形成海洋边界层云凝结核, 间接影响全球反照率 (earth's albedo) 和

全球气候^[9,10].

碘在地球化学循环过程中的行为很大程度上受到其在水、土、气等载体中的存在形态的影响. 相比土壤和水, 大气中气态和颗粒态的碘含量都很低 (在 pmol/m^3 水平上), 测定的难度较大. 此前受到检测技术限制, 有关大气颗粒物中碘的存在形态相关测定结果很少, 但已公布的大部分数据都显示出与烟雾室模拟实验 (smog chamber experiments) 结果相悖的结论^[11,12]. 气溶胶中碘的存在形态及大气碘化学机制的研究因此受到越来越多的关注. 大气中的碘主要来源于土壤圈和水圈, 并最终回归土壤圈和水圈, 因此水、土中碘的分布对大气中碘的分布具有决定性的影响. 本研究将介绍近年来水、土、气中碘形态分布的研究进展, 并重点介绍气溶胶碘化学

收稿日期: 2009-07-10; 修订日期: 2009-12-14

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40773048, 40776001); 教育部全国百篇优秀博士论文基金项目 (200354)

作者简介: 徐思琦 (1982 ~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为海洋边界层气溶胶中化学成分, E-mail: qiqi@mail.ustc.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: libing_12@sohu.com

理论研究及碘形态的测定.

1 碘在土壤和水中的分布

人们早在四十多年前就发现碘是一个有多种形态的非金属元素,化学性质活泼并有极强的亲生物性,可以多种形态在大气、水、土壤、生物体内广泛分布^[13].自然界中的碘主要以有机碘、碘酸盐、碘化物等形式存在^[14~16].土壤中碘主要来自大气干湿沉降、植物残体、土壤母质风化以及动物排泄物和人为活动.世界表层土壤平均碘含量为 5 kg/m^3 ,我国 29 个省、市、自治区土壤中碘的背景值也在 $1.29 \sim 6.71\text{ kg/m}^3$ 之间^[17,18],均高于地壳丰度.土壤中的碘形态方面的研究目前还较少,Whitehead^[19]指出温带地区土壤中碘主要以碘化物形式存在. Steinberg 等^[20]在调查美国 Virgin River 沿岸的盐渍土壤中碘的垂直分布及其形态时发现,有机碘是最主要的碘形态,其次为 I^- ,有机碘的浓度与土壤中总有机质和木质素(lignin)的含量相关,并指出土壤中的腐殖酸和木质素可能会将 IO_3^- 还原为 I^- 和有机碘.

海水中碘主要以无机的 IO_3^- 和 I^- 形式存在,浓度约为 $0.7 \times 10^{-7} \sim 6 \times 10^{-7}\text{ mol/L}$.海水中 IO_3^- 和 I^- 的分布在不同的海域以及不同的深度都有很大差异. Tsunogai^[21]发现太平洋海域海水中的 I^- 在表层海水中浓度较大,深层海水($> -250\text{ m}$)中则以 IO_3^- 为主.但文献^[22~24]则发现在 Baltic Sea 海水中, IO_3^- 在表层海水中的浓度高于深层海水(近 -200 m).海水中的有机碘浓度很低,约为 10^{-10} mol/L .近年来陆续有文献报道在表层海水中观测到 CH_3I 、 CH_2I_2 、 CH_2ClI 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$ 等形式的有机碘,其来源是海水中藻类生长代谢的排放,浓度和种类也表现出强烈季节变化特征^[25~29].陆地水体中的碘含量和分布与海水有很大不同. Gilfedder 等^[30]对德国 2 个湖泊(Mummelsee 和 Lake Constance)水中碘形态分布研究发现,总碘含量约为 $0.16 \times 10^{-7}\text{ mol/L}$,其中有机碘超过 70%.地下水中的碘含量和形态分布差异较大, Yang 等^[31]对山西高碘地区地下水的检测结果表明,不同村庄的井水中碘浓度范围跨越几个数量级,为 $2.12 \times 10^{-8} \sim 3.242 \times 10^{-8}\text{ mol/L}$.其中碘形态分布也有差异,有些水样中既有 IO_3^- 也有 I^- ,而有些水样则只有 IO_3^- 或 I^- ,也有部分样品检测出有机碘.

2 大气中碘的研究进展

2.1 大气中碘的来源及分布

大气中碘的来源可分为:海洋源、大陆源以及人为源.海洋源的碘主要来自海水和海洋生物.海水中的碘主要通过海洋表面微小水泡破裂的过程进入大气中,目前认为海水中的氯、溴也是通过这种方式进入大气.有研究表明大气气溶胶中的 I/Na 、 I/Cl 相对海水中同一比值高 $100 \sim 10\,000$ 倍^[32~34],这说明全球海洋可能广泛存在着另一种机制可以将碘优先引入大气中^[1,32].光化学氧化和臭氧可以使海水中的碘化物转变为挥发性元素碘进入大气,海洋生物也可以吸收海水中的碘并以有机碘——主要是甲基碘的形式释放到大气中^[34~38].大陆源的碘主要来自陆地土壤中碘的挥发和土壤悬浮微粒.碘的人为源主要包括化石燃料燃烧、农药和灭火剂的使用等^[39,40]. Bertine 等^[41]估计每年由大陆源和人为源排放进入大气的碘还不到每年大气降水过程沉降的碘的千分之一.因此目前普遍认为海洋是大气碘的主要来源.但近年来也有文献报道甲基碘和其他卤代甲烷的陆地源和人为源,包括中纬度地区的土壤和植被、生物燃烧以及工业排放等^[42~44].

碘不断从海洋和陆地进入大气,同时也以干湿沉降的方式离开大气,大气中碘浓度是这一动态平衡的结果^[1].其报道值在不同时期不同作者的有关结果中差异较大,这种差异被认为可能来自采样和分析方法的误差^[45]. Kocher^[46]认为海洋上空大气碘浓度高于陆地,但 Duce 等^[45]发现南极海岸和内陆大气碘浓度间没有明显差异,在北极地区也有类似现象,因此这一问题目前尚无定论.

大气中碘大多以气态的元素碘、碘化氢、甲基碘等形式存在.但也有相当部分的碘形成了含碘的气溶胶颗粒,主要是不挥发的碘化物和碘酸盐.大气气溶胶颗粒的表面同时也会吸附一些气态物质包括气态碘^[47,48].大气中碘主要以气溶胶颗粒物干沉降和降水的方式离开大气进入下一步循环.气溶胶颗粒物和降水因此成为碘在大气中各种循环和反应的“终点站”,人们期望可以从碘在这个“终点站”中的存在形态来推测其在大气循环过程中发生的反应.

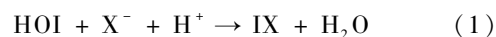
降水中的碘平均浓度在 $11.8 \times 10^{-9} \sim 19.7 \times 10^{-9}\text{ mol/L}$ 之间^[35,49,50],相对海水中 I/Na 的平均富集指数为 970^[51].雨水中碘化物和碘酸盐的比例在沿海和内陆有所不同^[45]. Baker 等^[9]对英国 Norfolk 地区雨水的研究表明,海洋源的雨水中 IO_3^-/I^- 为 10,而陆源雨水中 IO_3^-/I^- 只有 0.8. Laniewski 等^[52]指出雨雪中只有很少量的碘与有机物质相关.但 Gilfedder 等^[51]对德国南部、智利、瑞士等地的雨水和雪水中碘

的研究表明,雨雪水中总碘的浓度在夏季略高,其中有机碘含量最高,平均达到 56%,其次是碘化物占 27%, IO_3^-/I^- 为 0.04 ~ 0.56. 有关大气气溶胶中碘形态的实测数据较少,大部分研究都是通过烟雾室模拟试验来探索大气碘化学的反应机制、条件和产物等. 但目前已有的实测数据大多显示碘在气溶胶中的形态和模拟试验的结论有很大的分歧.

2.2 碘的大气化学理论研究

大气碘化学经过近 20 年的研究发展,已经形成了一套较为完整的理论,包含大气中碘的源、汇及其在大气中的行为. 碘以气态有机物(CH_2I_2 、 CH_3I 、 CH_2ClI)和无机物(I_2)从表层海水进入大气^[26,27,53],

并在光解作用下释放出碘原子,从而参与催化臭氧损耗的循环反应,再形成气溶胶颗粒物沉降或降水冲刷沉降离开这一循环(图 1). 文献[26,54~56]认为当海盐气溶胶颗粒的 pH 值降低到一定程度时,将激发次卤酸[HOX, (X 为 Cl、Br、I) hypohalous acid]和颗粒中的卤素离子发生如下反应[反应(1)],产生气态的卤素双原子分子(I_2 、 IBr 、 ICl)^[54~56]. 气态的卤素双原子分子在紫外线的作用下分解为卤素原子,进一步被臭氧氧化,导致海洋边界层中臭氧出现亏损.



最新的气溶胶碘化学理论研究发现碘与臭氧反

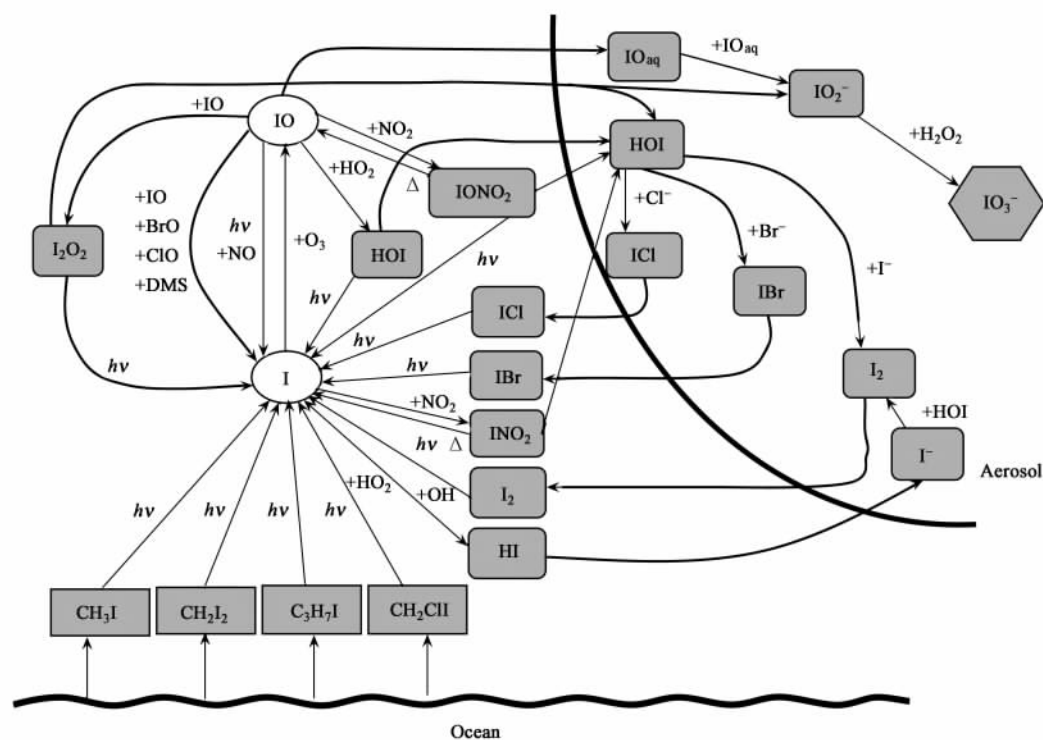


图 1 海洋边界层碘循环示意^[54]

Fig.1 Simplified scheme of iodine cycling in the marine boundary layers

应生成碘氧化物(如 IO), 继续通过聚合/缩合反应可以生成挥发性很低的高价碘化物(如, I_xO_y 为 OI_2O 、 I_2O_5 、 I_2O_4), 从而形成纳米级颗粒, 并进一步生长成为云的凝结核^[8,55,57,58]. 这一过程中气溶胶中碘的化学形态起着极其重要的调节作用. 由于 I^- 与次卤酸循环反应的存在[式(1)], 以及气溶胶中 I^- 唯一已知源——气态 HI 的低浓度, 目前的大气碘化学模型都预测气溶胶中 I^- 浓度是可以忽略的^[54,56]. 大气气溶胶中的 IO_3^- 是高价碘氧化物(如 I_2O_2) 在液相中的氧化产物并且相对稳定^[59], 现有

碘的大气化学理论因而认为其难以回到气态的循环反应中, 只能在气溶胶颗粒中积累、沉降. 测定大气气溶胶颗粒中的碘形态则是对现有碘的大气化学反应模型的一种验证. 但目前大气气溶胶颗粒中的碘形态的实测数据非常少, 仅有的一些海洋气溶胶颗粒中的实测结果表明 I^-/IO_3^- 的比值变化很大, I^- 的浓度也不像模式反应中预测的那么少. Baker 等^[9]认为出现这种偏差的原因一方面可能在于模型计算过高地预计了某些反应速率. IO_3^- 的形成速度以及 I^- 从与次卤酸的反应中挥发的速度可能相

对较慢. 另一方面目前碘的大气化学模式中涉及到反应还远远不够全面. 近年来在不同区域的海洋气溶胶中发现大量不明的可溶含碘成分并推测其为可溶性有机碘^[60~62], 而模式预测中还鲜有涉及可溶性有机碘. 最近, Lai 等^[63]采用 IC-ICP-MS 也检测到海洋边界层气溶胶中存在大量的可溶性有机碘. 近期还有研究发现, 土壤中碘的形态与其中总有机碳的含量有很大关系, 碘可与腐殖酸发生还原反应^[20]. 但是, 目前大气气溶胶研究中尚缺少探讨碘形态与有机碳关系的数据.

相对于有机碳对碘形态影响的不确定性, 紫外强度以及臭氧浓度等则是目前已知的碘的大气化学反应进程和速率的重要控制因素. 无论采用烟雾室模型计算还是实地采样检测, 紫外线强度和臭氧浓度都被证明可以显著地影响大气中的碘分布. 除此之外, 烟雾室模型计算中推导的各种反应式大多有对应最适 pH 值范围, I^- 与次卤酸的循环反应也涉及 H^+ , 因此大气 pH 值也可能也是气溶胶碘化学的重要控制因素.

2.3 气溶胶中碘形态的提取和测定方法

尽管目前碘有多种分析方法, 但仍被认为是较难检测的元素之一^[64]. 以往气溶胶中总碘的测定大多是采用中子活化方法或同位素稀释-质谱法 (isotope dilution mass spectrometry, IDMS). 近年来, 电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 也在痕量碘分析中得到了不少应用^[65,66]. 中子活化法或同位素稀释-质谱法虽然都具有灵敏度较高、准确可靠的优点, 但 2 种方法都无法区分碘的不同形态. ICP-MS 和色谱等形态分离技术联用, 可以满足碘形态分析需要.

早期 Wimschneider 等^[12]在测定德国内陆大气气溶胶中碘的无机形态的研究中, 其提取方法是沸水搅动提取 1 h. IO_3^- 、 I^- 加标回收结果为 103%、94%. 实际上这种沸水提取法对气溶胶中有机碘的稳定性的影响尚未可知, 2 种无机形态碘的加标也无法探知有机碘是否发生转化从而增加某种无机碘的含量. 近期研究中大多采用纯水室温超声 5 ~ 20min 的提取方法. Baker 等^[34]就气溶胶中碘形态的 Q 水超声提取温度和时间做了一系列试验以探索最佳提取条件. 实验表明长时间超声 (> 20min) 会使提取到的 I^- 和其他氧化态碘显著减少并可能转化为有机碘. 但室温 Q 水超声 5min 的条件下碘的提取率只有 23%. 如果采用类似 Wimschneider 的热水提取, 则可以提取到总碘的 70%. Baker 认为室温 Q 水超声 5min 的提取方法虽然提取率较低, 但

更加温和并接近自然界条件, 也有利于形态的保存, 因此在其后来的一系列研究中都采用了这一提取方法. Gilfedder^[62]和 Chen^[67]等在研究中也沿用了室温 Q 水短时超声的方法来提取气溶胶中的可溶性碘. 实际上, Baker 的研究中并没有涉及不同提取条件对气溶胶中 I^- 、 IO_3^- 各自提取率和形态稳定性的影响, 目前这方面的研究报道目前仍是空白.

在气溶胶中碘形态的测定方面, 文献 [9, 34, 60, 61] 的研究都采用了早年 Lucia 等^[68]和 Truesdale^[69]检测海水中碘的电化学和分光光度法来分别测定 I^- 和 IO_3^- . Wimschneider 等^[12]采用的则是先分离 I^- 、 IO_3^- 再分别测定的方法——即使用离子交换色谱分离 I^- 、 IO_3^- , 再将 IO_3^- 还原为 I^- , 与 Ag^+ 形成沉淀过滤后用 IDMS 测定. 这 3 种测定方法流程较长并需要添加多种试剂, 容易引起污染. 而且分光光度法测定 IO_3^- 还易受到可溶性有机碳的干扰. 气溶胶样品尤其是采自陆地或近海样品的水提液相对海水, 有机碳的含量显然要高很多.

近年来, 离子色谱 (IC) 和 ICP-MS 联用技术的快速发展, 使得碘形态的测定方法也有了新的突破. 2007 年 Brüchert 等^[70]探索了使用 GE-ICPMS (凝胶电泳-电感耦合等离子体质谱) 测定海水及气溶胶样品中碘形态的仪器条件. 2008 年 Gilfedder 等^[62]在最新发表的文章中使用了 IC-ICPMS 进行降水和气溶胶中碘形态的测定. 由于 ICP-MS 具有良好的检出限和线性, 加上碰撞反应池和 Shield Torch 等新技术又可以进一步降低干扰和检出限, 因此在元素形态分析中具有很大的应用潜力^[71]. GE-ICPMS 和 IC-ICPMS 测定碘形态流程简单、灵敏度高、检出限低, 是目前碘形态分析比较理想的方法.

尽管如此, 目前气溶胶中碘形态的检测仍然存在一些问题. 一方面是缺乏标准参考物质, 无法对样品的保存、水提、检测等一系列流程进行质量监控. Baker 等^[34]在验证测定气溶胶中碘形态的方法时, 使用了向空白气溶胶滤膜加入标准溶液的方式进行流程监控. 严格来说, 应当使用气溶胶样品加标的方式来验证才更合理. 气溶胶空白滤膜相对气溶胶样品来说, 组成单一, 不能反映实际样品测定中如无机离子浓度、氧化还原电位、可溶性有机碳含量等条件. 而这些条件在实际测定中, 都可能会对碘形态测定造成一定影响. 另一方面, 目前在测定气溶胶中碘形态时, 只能实现水提液中形态的测定, 而实际上, 对不同地区不同时间的研究中都发现气溶胶中不溶于水的碘约占总量的 50% ~ 80%^[34,67]. 即使是在水

溶性碘中也有 20% ~ 60% 的碘是以目前未知的形态存在的^[60],这部分碘的具体形态对探索碘在大气中的行为有非常重要的意义。

2.4 气溶胶颗粒中碘形态分布

最初有关大气气溶胶中各种成分的研究中,大多采集的是大气中总悬浮颗粒(TSP)。随着研究的深入,科学家们发现各种元素和成分在气溶胶不同粒径颗粒物上的分布有很大差异,不同粒径的颗粒物的形成机理和来源以及沉降特性都有很大差异。由此产生了分粒径采样,即根据气溶胶颗粒的空气动力学直径(aerodynamic equivalent diameter)分别采集。其中 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 颗粒,即空气动力学直径小于 $10\mu m$ 和 $2.5\mu m$ 的颗粒,因可以直接经呼吸进入人体而受到研究人员越来越多的关注。

2.4.1 TSP 中碘的形态分布

Wimschneider 等^[12]测定了德国内陆城市 Regensburg 地区 1992 年 6 ~ 11 月气溶胶中碘的形态,并用 1989 年 3 月采集的一份南大西洋海域($11^{\circ}S$ $02^{\circ}E$ ~ $06^{\circ}S$ $01^{\circ}W$)的大气气溶胶样品作为无污染的参照。这可能是最早的一份关注气溶胶中碘形态的研究。Regensburg 地区的样品中可溶性无机碘的主要形态是 IO_3^- , I^- 占总可溶性无机碘的比例为 11% ~ 31%。仅有的一个海洋气溶胶样品中的主要碘形态也是 IO_3^- 。冬季气溶胶中的碘浓度是夏季的 2 ~ 4 倍,主要表现为 IO_3^- 含量的大幅度升高, I^- 含量则没有明显变化,这与此前 Gaebler 等^[48]在同一地区连续 2 a 的观测结果一致,说明 IO_3^- 升高可能是某种冬季典型的人为源引起的。在对当地热电厂烟囱废气采样测定后发现,热电厂废气气溶胶颗粒物中碘的主要形态虽然是 IO_3^- ,但 IO_3^- 和总碘的浓度都低于此前连续采样样品中的浓度,不能显著影响城市中气溶胶中碘或 IO_3^- 的含量。因此热电厂排放的碘应当不是当地冬季碘含量升高的主要原因,可能还存在其他的碘源导致前述结果^[12]。

此后 5 a,英国东安格利亚大学的 Baker 等^[9]也开始关注大气气溶胶碘形态并做了一系列的研究。其中一项较早期的工作是测定了英国 Norfolk 地区大气干湿沉降中的碘通量和形态。在 Norfolk 北岸的 Weybourne 大气观测台收集不同年份季节的干湿沉降及空气样品,测定气溶胶样品中总碘(INAA 测定)、总可溶性碘(TSI)、 IO_3^- 等指标,并通过轨迹反演(back trajectories)气团来源进行分类。大陆源的气溶胶样品中 TSI 含量最高。大部分样品中以 I^- 为主,占 TSI 的 5% ~ 100%。在所有检出 IO_3^- 的样品

中, IO_3^- 占可溶性碘的比例为 3% ~ 93%,最低值出现在大陆源的样品中,最高值出现在西部海洋源的样品中。降水中的 IO_3^- 、 I^- 比例有相同的趋势。2002 年和 2003 年,Baker^[60,61]的研究小组又通过大西洋公海海域的 2 次采样活动 M55 和 AMT15,测定了大西洋赤道附近南北走向和东西走向的 2 个断面上的气溶胶碘形态。这是首次有关公海海域中气溶胶碘形态的详细报道。采样区域覆盖北纬 50° ~ 南纬 50° ,西经 60° ~ 0° ,此次研究发现总可溶性碘与 I^- 和 IO_3^- 的加和有很大的差距,因此 Baker 推测水提液中还存在可溶性有机碘(SOI)。根据差减法计算,SOI 在海洋气溶胶中广泛存在并且浓度较高,在 M55 和 AMT15 中分别占 TSI 的 63% 和 24%。无机碘形态方面,较早的 M55 断面中 IO_3^-/I^- 变化很大(从 <1 ~ 20)。其中采集了来自于南半球的气团的样品中未检出 IO_3^- (即低于 0.7 pmol/m^3 或 0.09 ng/m^3)。但这一现象在后来的 AMT15 断面中并没重现,除最北端 2 个样品外都检测到了 IO_3^- 。

Gilfedder 等^[62]的研究小组于 2008 年初发表了一篇有关 Mace Head 地区气溶胶中碘形态的最新文章。位于爱尔兰西岸的 Mace Head Atmospheric Research Station,是目前大气研究方面较有影响的机构之一,曾经组织过多次以大气科学为主题的联合科考活动。海岸地区的 TSI 浓度为 50 pmol/m^3 (中值),根据差减法计算的 SOI 占 TSI 的 67% ~ 98%,可溶性无机碘中 I^- 浓度高于 IO_3^- ,分别占 5% 和 0.8%(中值)。在碘形态分析的色谱图上,除 2 种无机碘的峰外,初步确认了碘乙酸(ICH_2COOH)(Iodoacetate)的峰,但含量只有 $0.1 \sim 0.2\text{ pmol/m}^3$ 。此外仍有 5 个以上的不明含 I 峰出现在色谱图上,并在不同粒径不同采集时间的样品上具有很好重现性。这部分不明含 I 峰占 TSI 的 15%。目前为止,已经尝试过碘乙酸(iodoacetic acid)、二碘乙酸(diiodoacetic acid)、碘丙酸(iodopropionic acid)、碘三离子(I_3^-),以及一系列芳香族碘化合物的标准物质,在出峰时间上都无法与这些不明峰对应。Gilfedder 等^[62]根据所使用的离子色谱柱的分离原理推测这些含 I 峰的不明物可能是某种有机阴离子,但其分子式尚有待进一步研究确认。

Lai 等^[63]最近发表了我国极地破冰船“雪龙”号第 22 次南极考察(2005 年 11 月 ~ 2006 年 4 月)航线上采集的海洋边界层气溶胶样品的碘形态。样品采集区域覆盖了中国东部和南部沿海、东印度洋、

南印度洋以及南极中山站区海湾^[63]. 采用 IC-ICP-MS 方法测试后发现, 大约平均有 70% 是水溶性碘, 其中水溶性的无机碘平均只占总水溶性碘的 30% 左右, 其它 70% 则是有机碘, 值得注意的是, 其中有一个不明的有机碘的色谱峰在所有样品中均出现, 在总可溶性碘中的最大含量甚至占到 38%. 这表明可溶性有机碘是气溶胶中的重要成分并且其分布具有全球性^[63].

综合现有的大气总悬浮颗粒中碘形态测定结果, 可以发现只有早期 Wimschneider 等^[12] 报道的德国内陆和南大西洋公海海域气溶胶中可溶性碘以 IO_3^- 为主, 后来几乎所有的研究结果都与之相悖(表

1). 采样区域的不同可能是造成这一差异的原因之一, 但 Baker^[60,61] 的 M55 航次采样的最终点已经比较接近 Wimschneider 等^[12] 在南大西洋的采样位置并位于其下风处(图 2). 不同的水提条件也可能是另一原因, 只有 Wimschneider^[12] 使用高温提取的方式来提取气溶胶颗粒中的可溶性碘. 但实际上, Baker^[60,61] 的 AMT13 与 M55 两次采样重合的位点正是 M55 中未检出 IO_3^- 的位置, 但 AMT13 却没有重复 M55 中的现象. 这说明地域和测定方法的不同可能都不是造成这种差异的主要原因, 还需要综合考虑碘在大气中发生的种种反应及制约这些反应的要素.

表 1 各地气溶胶颗粒中总碘及碘形态测定

Table 1 Determination of total iodine and iodine speciation in aerosol of different locations

地区分类	地区	总可溶性碘 TSI/ $\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	碘形态/ $\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$			$\text{IO}_3^-/\text{TSI}/\%$	文献
			I^-	IO_3^-	SOI		
海洋海岸	大西洋	0.9 ~ 19.3	0.4 ~ 3.6	nd ~ 15.7	—	<50 ~ 95	[60]
	Weybourne	1.8 ~ 48.6	—	0.8 ~ 34	—	3 ~ 93	[9]
	南大西洋	16.1	2.8	13.4	—	83	[12]
	Mace Head	10 ~ 532	0.3 ~ 58	nd ~ 15	3.7 ~ 509	0.8 ~ 24	[62]
	中国近海	12 ~ 20	6	<1	6 ~ 14	<8	[63]
	东印度洋	13 ~ 16	2 ~ 5	1 ~ 4	8 ~ 10	8 ~ 25	[63]
	南大洋	6	1.5	<1	3.5	8	[63]
	中山站	4	1	<0.5	2.5	9	[63]
内陆	Regensburg	15.7 ~ 61.3	3.1 ~ 7.2	12.6 ~ 54.2	—	69 ~ 8	[12]

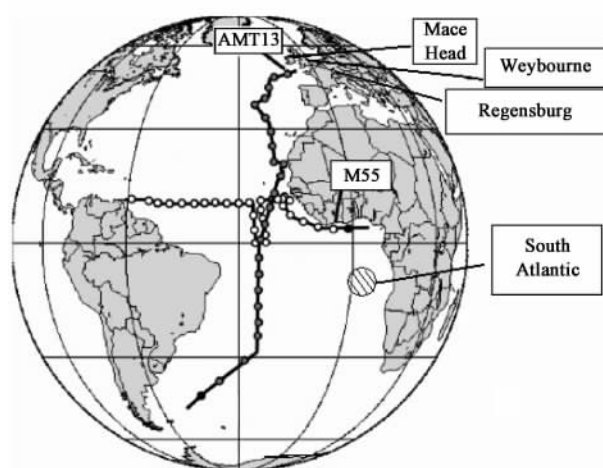


图 2 大西洋地区采样地区示意^[9,12,60~62]

Fig. 2 A map of aerosol sampling positions near Atlantic

2.4.2 $\text{PM}_{2.5}$ 及多级采样测定

Wimschneider 等^[12] 在 Regensburg 地区的多级采样中发现粗颗粒 ($>3.0 \mu\text{m}$) 中的碘主要以 I^- 形式存在, I^-/IO_3^- 为 1.5 ~ 17. Baker^[60,61] 在大西洋的 2 个航次采样中发现 IO_3^- 在粗颗粒中浓度较高, 可

溶性有机碘(SOI)主要存在于细颗粒中, 而 I^- 在粗细颗粒中分布比较均一(粗细颗粒以 $1 \mu\text{m}$ 为界线). 无机碘主要存在于粗颗粒中, 但无机碘相对海水的富集指数则是细颗粒中较高, 细颗粒为 640 (M55) 和 1600 (AMT13), 粗颗粒中为 68 (M55) 和 94 (AMT13). Gilfedder 等^[62] 2008 年在 Mace Head 站区附近的多级采样中也发现 IO_3^- 主要存在于大颗粒 ($>2 \mu\text{m}$) 中(图 3), 与 Baker^[60,61] 的结果一致.

Chen 等^[67] 于 2002 年 6 月和 2003 年 9 月在 Mace Head 地区也分粒采集了气溶胶样品, 并首次使用 TMAH(四羟基氢氧化铵)提取气溶胶颗粒物中非水溶性碘. 2002 年的采样点在 Mace Head Atmospheric Research Station 站区附近. $\text{PM}_{2.5}$ 的总碘为(用 TMAH 提取) $1 \sim 4 \text{ng}/\text{m}^3$. 多级采样中发现碘主要集中在 $<1 \mu\text{m}$ 的颗粒上. 来自海岸潮间带和大西洋地区的气团, 其碘浓度要高于来自爱尔兰大陆的, 支持了海洋是大气中碘的主要来源的判断. 但 Gaebler 等^[48] 也曾在 1993 年报道南极威德尔海域大气气溶胶中碘的含量比德国内陆地区 ($2.1 \text{ng}/\text{m}^3 \pm 1.2 \text{ng}/\text{m}^3$) 低一个数量级. Chen 等^[67] 在 2003 年

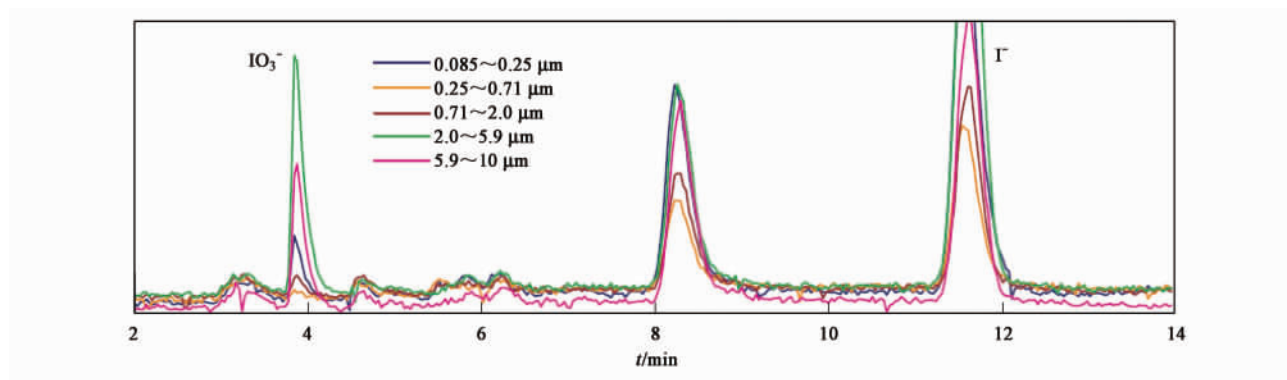


图3 IC-ICPMS 测定 Mace Head 地区气溶胶中碘形态色谱图^[62]

Fig. 3 IC-ICPMS speciation chromatogram of iodine in aerosol from Mace Head

的研究中,将采样地点移至 Mace Head 附近 Carna 海湾一带. $PM_{2.5}$ 的总碘浓度达到 2002 年的 2 ~ 5 倍. 不同于 2002 年时的观测结果,多级采样发现总碘主要存在于 0.7 ~ 5.9 μm 的颗粒中. 2 种分级采样在碘形态方面的结果比较一致,无机碘以 I^- 为主, I^-/IO_3^- 为 2 ~ 5,非水溶性碘(主要成分为有机碘和 I_xO_y)/水溶性的碘(I^- 和 IO_3^-)为 1 ~ 4/1.

粒径较大的气溶胶颗粒物通常是在物理过程中形成的,如土壤风化、交通扬尘、建筑施工等^[72],并且碘在温带地区的土壤中通常是以碘离子的形态存在^[19]. 上述两点为德国内陆城市 Regensburg 气溶胶大颗粒中 I^- 含量较高给出了很好的解释. 而 Baker^[60,61] 和 Gilfedder 等^[62] 的采样区域受到海洋源气团的影响更多,所以他们与 Wimschneider 等^[12] 在分粒径采样结果的差异,可能与样品中碘来源不同有关,这同时也为大气中碘并非单一的海洋源提供了证据. Chen 等^[67] 在 Mace Head 站区和 Carna 海湾采样结果的不同,则可能与海湾地区的生物量有关, Carna 海湾地区是一处藻类活动特别旺盛的“hotspot”. 但尚无文献报道生物直接排放至大气中的碘在气溶胶颗粒粒径上的分布特征,因此 Carna 海湾的这种生物现象是否确实与生物直接向大气排放碘有关还有待论证.

3 结论与展望

(1) 在模式研究上,颗粒物中有机碘的形成及其在碘相关的循环反应的行为尚欠缺研究. 土壤中的碘可被腐殖酸还原,而对流层大气中也存在大量还原性物质,目前的模式研究大多集中于大气中碘与臭氧的氧化反应而少有关关注其与还原性物质发生的反应.

(2) 在样品处理和测定过程中缺乏相应的标准

参考物质和标准品,存在于气溶胶颗粒和降水中的碘还有部分无法鉴别其组成,这不仅影响碘形态分析的质量控制,还导致了模型计算的反应产物项出现缺失,这部分工作亟待完成.

(3) 目前的实测结果中存在众多分歧,这种分歧究竟来源于各地大气气溶胶不同的源或源区,还是来自于传输过程中发生的各种反应,亦或是各地季节变化的影响? 不同地区的水、土中碘形态的差异较大,尤其在一些内陆地区,大陆源或人为源的气溶胶碘可能并不像目前文献中预测的那么少,即使同为海洋源,不同海域表层海水中碘形态的分布也存在很大差异.

(4) 未来大气碘化学研究中,首先需要开展长时间大范围的采样和监测,并注意考察季节变化和各地大气气溶胶中碘与代表性海、陆以及污染源元素的关系. 尤其在当前,实测样品的采集区域还只是集中在大西洋海域及其沿岸,东南极和印度洋某些海域也是最近才有报道,而北极以及更为广阔的太平洋地区尚未见相关报道. 其次,需要进一步完善理论模型计算,将更多可以影响大气碘化学反应的因素包含其中. 同时开展对存在于气溶胶颗粒和降水中未知碘形态的鉴别工作,以填补模型计算中反应产物项的缺失. 长时间大范围的采样和监测应当成为近期大气碘化学研究中的主要工作,大气碘化学理论模型的进一步完善需要大量的现场监测数据作为支撑和验证.

参考文献:

- [1] 郑宝山,王滨滨,朱广伟,等. 大气与植物中碘的环境地球化学[J]. 地学前缘, 2001, 8(2): 359-365.
- [2] Fuge R, Johnson C C. The geochemistry of iodine—a review[J]. Environ Geochem Health, 1986, 8(2): 31-54.
- [3] 陈祖培. 我国碘缺乏病防治进展及展望[J]. 预防医学情报

- 杂志, 2000, **16**(1):93-94.
- [4] 冬子. 少吃盐有窍门[J]. 中国保健营养, 2001, **2**:19.
- [5] 李秋香. 碘缺乏病防治研究进展[J]. 中国热带医学, 2005, **15**(12):390-391.
- [6] 雷红玉, 张守志. 核试验落下灰照射的致癌效应[J]. 中华放射医学与防护杂志, 2004, **24**(2):173-175.
- [7] 邢家骝. 切尔诺贝利事故的医学后果和碘化钾在核事故中的应用[J]. 中华放射医学与防护杂志, 2004, **24**(2):188-190.
- [8] O'Dowd C D, Jimenez J L, Bahreini R, *et al.* Marine aerosol formation from biogenic iodine emissions [J]. *Nature*, 2002, **417**(6889):632-636.
- [9] Baker A R, Tunnicliffe C, Jickells T D. Iodine speciation and deposition fluxes from the marine atmosphere [J]. *J Geophys Res*, 2001, **106**(D22):28743-28749.
- [10] Von Glasow R, Crutzen P J. Tropospheric halogen chemistry [J]. *Treatise on Geochem*, 2004, **4**:21-63.
- [11] Aliche B, Hebestreit K, Stutz J, *et al.* Iodine oxide in the marine boundary layer [J]. *Nature*, 1999, **397**(6720):572-573.
- [12] Wimschneider A, Heumann K G. Iodine speciation in size fractionated atmospheric particles by isotope dilution mass spectrometry [J]. *Fresenius J Anal Chem*, 1995, **353**(2):191-196.
- [13] 施密特 M G. 地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1959.
- [14] Campos M, Farrenkopf A M, Jickells T D, *et al.* A comparison of dissolved iodine cycling at the Bermuda Atlantic Time-series Station and Hawaii Ocean Time-series Station [J]. *Deep Sea Res*, 1996, **43**(2-3):455-466.
- [15] McTaggart A R, Butler E C V, Haddad P R, *et al.* Iodide and iodate concentrations in eastern Australian subtropical waters, with iodide by ion chromatography [J]. *Mar Chem*, 1994, **47**(2):159-172.
- [16] Harvey G R. A study of the chemistry of iodine and bromine in marine sediments [J]. *Mar Chem*, 1980, **8**:327-332.
- [17] 魏复盛, 陈静生, 吴燕玉. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
- [18] Bowen H J M. Environmental chemistry of the elements [M]. Academic Press, 1979.
- [19] Whitehead D C. Distribution and transformations of iodine in the environment [J]. *Environ Int*, 1984, (10):321-339.
- [20] Steinberg S M, Buck B, Morton J, *et al.* The speciation of iodine in the salt impacted Black Butte soil series along the Virgin river, Nevada, USA [J]. *Appl Geochem*, 2008, **23**(12):3589-3596.
- [21] Tsunogai S. Iodine in the deep water of the ocean [J]. *Deep Sea Res*, 1971, **18**:913-919.
- [22] Ullman W J, Luther G W, De Lange G J, *et al.* Iodine chemistry in deep anoxic basins and overlying waters of the Mediterranean Sea [J]. *Mar Chem*, 1990, **31**(1-3):153-170.
- [23] Waite T J, Truesdale V W. Iodate reduction by *Isochrysis galbana* is relatively insensitive to deactivation of nitrate reductase activity—are phytoplankton really responsible for iodate reduction in seawater? [J]. *Mar Chem*, 2003, **81**(3-4):137-148.
- [24] Truesdale V W, Nausch G, Baker A. The distribution of iodine in the Baltic Sea during summer [J]. *Mar Chem*, 2001, **74**(2-3):87-98.
- [25] Lovelock J E. Natural halocarbons in the air and in the sea [J]. *Nature*, 1975, **256**(5514):193-194.
- [26] Klick S, Abrahamsson K. Biogenic volatile iodated hydrocarbons in the ocean [J]. *J Geophys Res*, 1992, **97**(C8):12683-12687.
- [27] Moore R M, Tokarczyk R. Volatile biogenic halocarbons in the northwest Atlantic [J]. *Global Biogeochem Cy*, 1993, **7**(1):195-210.
- [28] Schall C, Laturnus F, Heumann K G. Biogenic volatile organoiodine and organobromine compounds released from polar macroalgae [J]. *Chemosphere*, 1994, **28**(7):1315-1324.
- [29] Klick S. Seasonal variations of biogenic and anthropogenic halocarbons in seawater from a coastal site [J]. *Limnol Oceanogr*, 1992, **37**(7):1579-1585.
- [30] Gilfedder B S, Petri M, Biester H. Iodine speciation and redox cycling in limnic systems: Case studies from Lake Constance and the Mummelsee [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2006, **70**(18, Suppl 1):A202.
- [31] Yang H, Liu W, Li B, *et al.* Speciation analysis for iodine in groundwater using high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry (HPLC-ICP-MS) [J]. *Geostand Geoanal Res*, 2007, **31**(4):345-351.
- [32] Mason B. Principles of Geochemistry [M]. New York: John Wiley, 1982.
- [33] Sturges W T, Barrie L A. Chlorine, Bromine AND Iodine in arctic aerosols [J]. *Atmos Environ*, 1988, **22**(6):1179-1194.
- [34] Baker A R, Thompson D, Campos M, *et al.* Iodine concentration and availability in atmospheric aerosol [J]. *Atmos Environ*, 2000, **34**(25):4331-4336.
- [35] Miyake Y, Tsunogai S. Evaporation of iodine from the ocean [J]. *J Geophys Res*, 1963, **68**:3989-3993.
- [36] Lovelock J E, Maggs R J, Wade R J. Halogenated Hydrocarbons in and over the Atlantic [J]. *Nature*, 1973, **241**(5386):194-196.
- [37] Liss P S, Slater P G. Flux of gases across the air-sea interface [J]. *Nature*, 1974, **247**(5438):181-184.
- [38] Chameides W L, Davis D D. Iodine: Its Possible Role in Tropospheric Photochemistry [J]. *J Geophys Res*, 1980, **85**(C12):7383-7398.
- [39] Bewers J M, Haysom H H. The terrigenous dust contribution to fluoride and iodide in atmospheric precipitation [J]. *J Rech Atmos*, 1974, **8**:689-697.
- [40] Moyers J L, Zoller W H, Duce R A, *et al.* Gaseous bromine and particulate lead, vanadium, and bromine in a polluted atmosphere [J]. *Environ Sci Technol*, 1972, **6**(1):68-71.
- [41] Bertine K K, Goldberg E D. Trace elements in clams, mussels, and shrimp [J]. *Limnol Oceanogr*, 1972, **17**(6):877-884.
- [42] Sive B C, Varner R K, Mao H, *et al.* A large terrestrial source of methyl iodide [J]. *Geophys Res Lett*, 2007, **34**(17):L17808.

- [43] 郭英燕, 孙书存, 钦佩. 全球变化下有关卤代甲烷源汇的研究进展[J]. 生态环境, 2005, **14**(5):768-776.
- [44] Redeker K R, Wang N Y, Low J C, *et al.* Emissions of Methyl Halides and Methane from Rice Paddies [J]. Science, 2000, **290**(5493):966-969.
- [45] Duce R A, Zoller W H, Moyers J L. Particulate and gaseous halogens in the Antarctic atmosphere [J]. J Geophys Res, 1973, **78**:7802-7811.
- [46] Kocher D C. On the long-term behaviour of iodine-129 in the terrestrial environment [J]. Environ Int, 1981, **5**:15-31.
- [47] Gaebler H E, Heumann K G. Determination of atmospheric iodine species using a system of specifically prepared filters and IDMS [J]. Fresenius J Anal Chem, 1993, **345**:53-59.
- [48] Gaebler H E, Heumann K G. Determination of particulate iodine in aerosols from different regions by size fractionating impactor sampling and IDMS [J]. Int J Environ An Ch, 1993, **50**(2):129-146.
- [49] Bolin B. Exchange of I between the atmosphere, land, and sea [J]. Int J Air Pol, 1959, **2**:127-131.
- [50] Dean G A. Iodine content of some New Zealand drinking waters with a note on the contribution from sea spray to the iodine in rain [J]. N Z J Sci, 1964, **6**:208-214.
- [51] Gilfedder B S, Petri M, Biester H. Iodine speciation in rain and snow: Implications for the atmospheric iodine sink [J]. J Geophys Res, 2007, **112**(D7):D07301.
- [52] Laniewski K, Dahlena J, Borena H, *et al.* Determination of group parameters for organically bound chlorine, bromine and iodine in precipitation [J]. Chemosphere, 1999, **38**(4):771-782.
- [53] Saiz-Lopez A, Plane J M C. Novel iodine chemistry in the marine boundary layer [J]. Geophys Res Lett, 2004, **31**:L04112.
- [54] Vogt R, Sander R, von Glasow R, *et al.* Iodine chemistry and its role in halogen activation and ozone loss in the marine boundary layer: A model study [J]. J Atmos Chem, 1999, **32**(3):375-395.
- [55] Hoffmann T, O'Dowd C D, Seinfeld J H. Iodine oxide homogeneous nucleation: An explanation for coastal new particle production [J]. Geophys Res Lett, 2001, **28**(10):1949-1952.
- [56] McFiggans G, Plane J M C, Allan B J, *et al.* A modeling study of iodine chemistry in the marine boundary layer [J]. J Geophys Res, 2000, **105**:14371-14377.
- [57] McFiggans G, Coe H, Burgess R, *et al.* Direct evidence for coastal iodine particles from Laminaria macroalgae-linkage to emissions of molecular iodine [J]. Atmos Chem Phys, 2004, **4**(3):701-713.
- [58] Saunders R W, Plane J M C. Formation pathways and composition of iodine oxide ultra-fine particles [J]. Environ Chem, 2005, **2**(4):299-303.
- [59] Pechtl S, Schmitz G, Von Glasow R. Modelling iodide-iodate speciation in atmospheric aerosol: Contributions of inorganic and organic iodine chemistry [J]. Atmos Chem Phys, 2007, **7**(5):1381-1393.
- [60] Baker A R. Marine aerosol iodine chemistry: the importance of soluble organic iodine [J]. Environ Chem, 2005, **2**(4):295-298.
- [61] Baker A R. Inorganic iodine speciation in tropical Atlantic aerosol [J]. Geophys Res Lett, 2004, **31**(23):L23S02.
- [62] Gilfedder B S, Lai S, Petri M, *et al.* Iodine speciation in rain, snow and aerosols and possible transfer of organically bound iodine species from aerosol to droplet phases [J]. Atmos Chem Phys Discuss, 2008, **8**:7977-8008.
- [63] Lai S C, Hoffmann T, Xie Z Q. Iodine speciation in marine aerosols along a 30,000 km round-trip cruise path from Shanghai, China to Prydz Bay, Antarctica [J]. Geophys Res Lett, 2008, **35**(21):L21803.
- [64] 葛力明, 肖惠祥. 碘的分析现状[J]. 岩矿测试, 1993, **12**(3):217-227.
- [65] 马新荣, 李冰, 韩丽荣. 稀氨水密封溶解-电感耦合等离子体质谱测定土壤沉积物及生物样品中的碘溴[J]. 岩矿测试, 2003, **22**(3):174-178.
- [66] 李冰, 史世云, 何红蓼, 等. 电感耦合等离子体质谱法同时测定地质样品中痕量碘溴硒砷的研究: II. 土壤及沉积物标准物质分析[J]. 岩矿测试, 2001, **20**(4):241-246.
- [67] Chen H, Brandt R, Bandur R, *et al.* Characterization of iodine species in the marine aerosol: To understand their roles in particle formation processes [J]. Front Chem China, 2006, **1**(2):119-129.
- [68] Lucia M, Campos A M. New approach to evaluating dissolved iodine speciation in natural waters using cathodic stripping voltammetry and a storage study for preserving iodine species [J]. Mar Chem, 1997, **57**(1-2):107-117.
- [69] Truesdale V W. The automatic determination of iodate and total iodine in seawater [J]. Mar Chem, 1978, **6**:253-273.
- [70] Brüchert W, Helfrich A, Zinn N, *et al.* Gel electrophoresis coupled to inductively coupled plasma-mass spectrometry using species-specific isotope dilution for iodide and iodate determination in aerosols [J]. Anal Chem, 2007, **79**(4):1714-1719.
- [71] 刘巍, 杨红霞, 李冰, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱测定地下水中碘形态稳定性[J]. 分析化学, 2007, **35**(4):571-574.
- [72] Finlayson-Pitts B J, Pitts J N Jr. Atmospheric chemistry: Fundamentals and experimental techniques [M]. New York: John Wiley and Sons, 1986. 1125.