

东海海洋大气颗粒物中重金属的来源及入海通量

秦晓光, 程祥圣, 刘富平

(国家海洋局东海环境监测中心, 上海 200137)

摘要: 2006 ~ 2007 年, 对杭州湾以南的东海海域进行了春、夏、秋、冬 4 个航次的海洋大气调查, 分析了大气颗粒物中重金属元素 (Cu、Pb、Zn、Cd) 的含量, 根据调查结果, 采用富集系数法对重金属的来源进行了初步分析, 对干沉降入海通量进行了估算。结果表明, 调查海域海洋大气颗粒物中的 Cu、Pb、Zn、Cd 含量相对于地壳和海水均表现为强富集, 富集系数远远大于 10, 属于污染元素, 主要来自人类活动污染。重金属元素的大气干沉降通量大小顺序为 $\text{Zn} [10.92 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})] > \text{Pb} [2.299 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})] > \text{Cu} [1.611 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})] > \text{Cd} [0.017 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})]$ 。各种金属元素月通量均为冬季最高, 夏季或秋季最低, 且季节差异十分显著。按调查区域覆盖面积 ($160\,000 \text{ km}^2$) 估算, 每年 Cu、Pb、Zn、Cd 大气干沉降总量为 2 376 t, 约为长江重金属年入海通量的 13%, 因此大气输入也是重金属进入东海的重要途径之一。

关键词: 东海; 大气; 重金属; 来源; 入海通量

中图分类号: X513 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2011)08-2193-04

Source and Air-sea Fluxes of Heavy Metals in the Atmospheric Particles of East China Sea

QIN Xiao-guang, CHENG Xiang-sheng, LIU Fu-ping

(East China Sea Environment Monitoring Center, State Oceanic Administration, Shanghai 200137, China)

Abstract: From 2006 to 2007, four surveys for marine atmosphere in East China Sea were carried out included different seasons (spring, summer, autumn and winter). Based on the survey data of heavy metals in marine atmospheric particles, analyzed the source of heavy metals by the calculation of Enrichment Factors, calculated the air-sea fluxes via dry deposition. The results showed, comparing with the crustal and seawater, the heavy metals including Cu, Pb, Cd and Zn were highly concentrated, mainly from the pollutants of human activities. The fluxes of heavy metals via dry deposition were $\text{Zn} [10.92 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})] > \text{Pb} [2.299 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})] > \text{Cu} [1.611 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})] > \text{Cd} [0.017 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})]$. The fluxes of heavy metals in winter were highest, the summer and autumn were lower. The input of Cu, Pb, Zn and Cd from atmosphere to sea via dry deposition was 2 376 t, nearly 13% compared with the input of The Changjiang River (Yangtze River).

Key words: East China Sea; atmospheric; heavy metals; source; air-sea fluxes

近年来的研究表明, 大气是许多自然物质和污染物质由大陆输送至海洋的重要途径, 大气悬浮颗粒物携带的各种物质通过重力沉降、降雨、降雪等过程进入海洋, 成为海洋中许多元素的重要来源, 必然对海水化学成分的组成、元素的生物地球化学循环过程、海洋生态系统造成明显影响。

在远离陆源径流影响的大洋, 经过远距离输送的大气物质是那里陆源物质最主要的来源^[1]; 在某些海域, 由大气输入的痕量物质总量甚至高于河流输入^[2]; 表层海水中 Pb 的浓度与大气输入之间表现为显著正相关性, 表明大气输入物质直接影响表层海水的组成; Duce 等^[3]认为从全球尺度看, Pb、Cd、Zn 等重金属元素及 PCB、DDT、HCB 等合成有机物的大气输入高于河流输入; 刘昌岭等^[4]对黄海海域大气气溶胶特征的研究表明, Zn、Pb、Cd、Ni 等重金属的河流输入量与大气输入量相似, 大气在输入人为污染物方面占优势。

为了了解和掌握东海海洋大气颗粒物中重金属元素的含量、分布特征, 并在此基础上进一步分析东海海洋大气中重金属的来源及通过大气干沉降进入海洋的贡献量。本研究分析了 2006 ~ 2007 年春、夏、秋、冬 4 个不同季节条件下开展的东海海洋大气调查结果, 探讨利用海洋大气中重金属元素的富集特征来分析重金属来源; 估算调查海域重金属的干沉降通量, 分析海洋大气中重金属干沉降通量的季节差异, 并对通过干沉降形式输入海洋的重金属的贡献量和影响进行了讨论。

1 样品采集与分析

2006 ~ 2007 年, 利用“中国海监 46”船、“中国

收稿日期: 2010-07-22; 修订日期: 2011-03-10

基金项目: 中国近海海洋综合调查与评价项目 (908 项目)

作者简介: 秦晓光 (1977 ~), 女, 硕士研究生, 高级工程师, 主要研究方向为原子光谱分析研究和海洋环境监测与评价, E-mail: qinxiaoguang@yahoo.com.cn

海监 51" 船,分春、夏、秋、冬 4 个季节,对杭州湾以南的东海海域进行了 4 个航次的海洋大气调查,调查区域详见图 1.

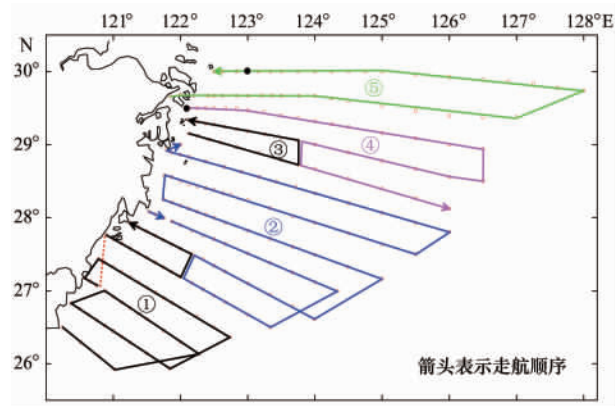


图 1 海洋大气调查走航路线示意

Fig. 1 Cruise route of the survey for Marine atmosphere

1.1 样品采集与保存

将风向控制大流量大气总悬浮颗粒物采样器安装在调查船最上层甲板上,采样器已经过校准.以风速风向控制仪控制采样方向,防止船上烟尘污染.在调查区域内,每隔 24 h 采样 1 次,同时记录采样开始和结束时间,已经开始和结束的经纬度.每隔 24 h 换一次滤膜,每个样品采平行样.采样完成后将滤膜放入聚乙烯塑料袋中密封后,于冰箱中冷藏保存.

1.2 样品处理与分析

样品处理、分析过程严格按照文献[5]要求执行.将采样后的滤膜放入干燥器内干燥、恒重,进行称重后,在 100 级洁净台上,以有机玻璃剪刀剪切适量面积的滤膜,放入聚四氟乙烯硝化罐内,加入 10 mL 浓硝酸,用 Milestone 微波消解仪进行消解,消解后溶液用原子吸收法(AA220Z,美国瓦里安公司)测定 Cu、Pb、Zn、Cd.

2 结果与讨论

2.1 海洋大气颗粒物中重金属元素来源分析

海洋大气颗粒物中重金属元素的来源主要有 3 种,即:地壳源、海水来源及污染源[6].地壳源主要来自地壳、岩石风化产物,海水源主要通过海底火山喷发、海洋表层水气交换过程进入海洋大气,地壳源和海水源构成海洋大气颗粒物中重金属的本底值;而污染源则主要来自矿物燃烧、废气排放等人类活动.

在研究海洋大气中金属元素的来源时,常用的方法有聚类分析[7]、化学质量平衡、因子分析、富集

系数法[8-10]等,本研究采用富集系数法对重金属元素来源进行分析,计算方法为:

$$EF_{(X)} = (c_X/c_R)_a / (c_X/c_R)_s$$

式中, $EF_{(X)}$ 为元素 X 的富集系数, $(c_X/c_R)_a$ 为大气颗粒物中该元素 X 与参比元素浓度之比, $(c_X/c_R)_s$ 为地壳或海水中该元素 X 与参比元素浓度之比.

由于风化产物中 Al 的含量与母岩中的含量有较好的可比性,而且在风化迁移过程中属惰性元素,因此,选取 Al 为地壳风化源的参比元素,计算相对地壳的富集系数;选取 Na 为海水源的参比元素,计算相对海水的富集系数.若元素 X 的某项富集系数 < 10,表示此元素以该物质为主要来源;富集系数均大于 10,表示此元素主要来自人类活动污染.

采用中国东部上地壳元素丰度值[11]和冯士竿等[12]给出的海水中重要元素的浓度为参比,计算了东海大气悬浮颗粒物中 Cu、Pb、Zn、Cd 的富集系数,图 2 所示为各项重金属元素的富集系数.从中可知,调查海域大气颗粒物中重金属元素的地壳富集系数与海水富集系数均远远大于 10,属于污染元素,主要来自人类活动污染.

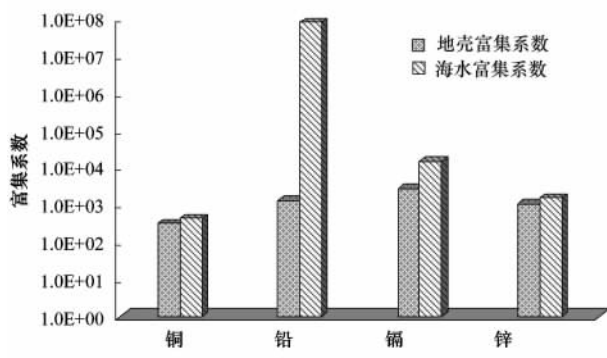


图 2 大气悬浮颗粒物中重金属的富集系数

Fig. 2 Enrichment factors of heavy metals in the marine atmosphere particles

地壳富集系数的大小顺序为 Cd (2689) > Pb (1277) > Zn (1058) > Cu (307),表明这几种重金属元素人为污染的贡献明显高于地壳风化产物的贡献,与其他文献相比,辽东湾[13]海域大气中 Pb 的富集系数为 2 133,高于本研究报告值;Zn 的富集系数为 570,低于本研究报告值,富集系数的差异是否可表征人类活动对辽东湾海域大气 Pb 的贡献大于东海,而 Zn 的输入小于东海,有待进一步调查研究.

海水富集系数的大小顺序为 Pb > Cd > Zn > Cu,其中 Pb 的富集系数高达 7.9×10^7 ;其次为 Cd,富集系数为 14 102;Zn、Cu 的富集系数分别为 1 511

和 427. 海洋大气中的重金属元素相对于海水组成表现为高富集,除了受到人类活动排放污染物的过程影响外,也与元素性质及海-气界面的分级效应密切相关^[14]. 有研究表明,大气颗粒物中元素浓度和富集系数随大气悬浮颗粒物的粒径而变化,被富集的元素趋于在小粒径区内富集. 因此,尚需对不同粒径的大气悬浮颗粒物中重金属的浓度及分布进行研究,从而掌握重金属由大气进入海洋的主要途径、过程,对有效控制大气输入污染物对海洋生态系统的不利影响具有重要的意义.

2.2 大气重金属元素的干沉降通量

大气物质通常通过干、湿沉降入海,这一过程受控于海洋大气边界层特征,交换物质的物理、化学特征及其在不同介质中的浓度梯度,海洋表层的浪、流特征以及海洋中的生物地球化学过程等^[1]. 本研究

采用以下方法对东海大气重金属元素的干沉降通量进行了估算.

计算模式为^[15]: $F_d = V_d \times c_d$
式中, F_d 为干沉降通量,年通量单位为 $\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$,月通量单位为 $\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{月})$; c_d 为大气颗粒物中元素的浓度(mg/m^3); V_d 为干沉降速率,根据 GESAMP (海洋污染科学问题专家组)^[16]的干沉降速率推荐值,为 0.1 cm/s .

干沉降通量结果列于表 1,结果表明,Cu、Pb、Zn、Cd 的年干沉降通量分别为 1. 611、2. 299、10. 92、0. 017 $\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$,与其他研究的结果相比(表 1),重金属的沉降通量有显著的地域差异,调查海域的金属沉降通量远远高于南大西洋、北太平洋等海域^[15],但略低于福建兴化湾海域金属元素的大气干沉降通量^[17].

表 1 不同海域海洋大气重金属年干沉降通量的文献报道值/ $\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{a})^{-1}$

Table 1 Dry deposition fluxes of heavy metals in atmosphere particles in different sea area/ $\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{a})^{-1}$							
项目	北太平洋 ^[15]	南太平洋 ^[15]	南极半岛海域 ^[15]	南大西洋 ^[15]	北印度洋 ^[15]	近岸海域 ^[15]	兴化湾 ^[17]
Cu	0. 114	0. 0006	0. 075	0. 079	0. 0149	0. 19	2. 711
Pb	0. 062	0. 023	0. 042	0. 395	0. 0609	0. 549	3. 833
Zn	/	/	/	/	/	/	14. 39
Cd	0. 002 5	0. 000 206	0. 001 5	0. 003	0. 000 9	0. 031	0. 079 7

这种地域差异在一定程度上可反映大气颗粒物中重金属含量的差异,另外,对干沉降通量估算的不确定性也是造成差异的重要原因. 现有的计算模式基本为通过浓度与沉降速率乘积得到,受条件所限,沉降速率采用国际通用推荐值,但实际上大气干沉降速率受多种因素制约,如颗粒物的粒径、风速、相对湿度及近地面大气稳定度等^[18],在不同海域、不同海-气界面条件下,干沉降速率有较明显的差异,因此目前精确估算干沉降速率及沉降通量难度较大. 需要在大量的实测工作、资料积累与汇总基础上,结合精细化的模型加以计算,得到准确的干沉降速率,使干沉降通量结果更加准确,才能准确界定大气沉降在海洋污染负荷中的贡献率.

从季节上看,各种金属元素月通量均为冬季最高,夏季或秋季最低(表 2),且季节差异十分显著,与 Zhang 等^[19]对中国近海海域的重金属沉降通量的计算相似. 这一季节差异主要与大气环流、降水量的季节变化特征有关,夏季和秋季大气环流主要为由海向陆方向,大气颗粒物受相对洁净的海源颗粒物影响程度增加,因此大气颗粒物中重金属含量低

于冬季,另外,夏季和秋季降水量明显大于冬季,受雨水冲刷作用影响,大气颗粒物中重金属含量降低,干沉降通量也随之降低. 但需要注意的是,通过降水过程进入海洋的重金属湿沉降通量则可能升高,由于缺少相关调查数据,本研究暂不对湿沉降通量进行讨论.

表 2 调查海域大气颗粒物重金属(铜、铅、镉、锌)干沉降通量季节比较表/ $\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{月})^{-1}$

Table 2 Dry deposition fluxes of heavy metals in atmosphere particles in different seasons/ $\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{month})^{-1}$					
项目	春季	夏季	秋季	冬季	年平均
Cu	0. 062 7	0. 011 9	0. 063 2	0. 399	1. 611
Pb	0. 192	0. 0342	0. 117	0. 422	2. 299
Zn	0. 625	0. 482	0. 503	2. 03	10. 92
Cd	0. 001 97	0. 000 275	0. 001 14	0. 002 27	0. 017

按本研究大气调查近似覆盖的海洋面积($160\,000 \text{ km}^2$)估算,每年 Cu、Pb、Zn、Cd 四项重金属污染物的大气干沉降量约为 2 376 t. 长江是我国径流量最大的河流,也是陆源污染物进入东海的最主要输入源之一,2006、2007 年长江重金属年入海通量分别为 $16\,690 \text{ t}$ ^[20]、 $20\,928 \text{ t}$ ^[21],平均 $18\,809 \text{ t}$,

由此估算大气重金属的干沉降通量约为长江入海通量的 13% ,表明大气沉降是重金属污染物进入海洋的一个重要的途径.

2.3 研究展望

越来越多的研究表明,大气输入是污染物进入海洋的重要途径之一,由于我国的海洋大气科学起步较晚,许多研究工作仍属探索阶段,采样方法、分析方法、计算模式均存在许多问题和不尽合理之处,在确定污染物的大气沉降对海洋的实际贡献量的研究中目前尚缺少确切的结论.因此,规范、加强大气污染物的调查研究、积累资料、开展入海通量计算模式及各主要计算参数的研究和验证工作,是发展海洋大气科学,全面研究海洋生态系统的当务之急.

3 结论

(1)东海海洋大气悬浮颗粒物中的 Cu、Pb、Zn、Cd 相对于地壳和海水组成均表现为强富集,属于污染元素,主要来源为人类活动污染.地壳富集系数的大小顺序为 Cd > Pb > Zn > Cu,海水富集系数的大小顺序为 Pb > Cd > Zn > Cu.

(2)调查海域 Cu、Pb、Zn、Cd 的大气干沉降通量分别为 1.611、2.299、10.92、0.017 mg/(m²·a).

(3)调查海域重金属元素的干沉降通量有明显季节差异,均为冬季最高,夏季或秋季最低.

(4)Cu、Pb、Zn、Cd 通过大气干沉降进入调查海域的量约为2 376 t/a,约为长江重金属年入海通量的 13% .

参考文献:

[1] 高会旺,张英娟,张凯. 大气污染物向海洋的输入及其生态环境效应[J]. 地球科学进展, 2002,17 (3):326-330.

[2] 高原,Duce R A. 沿海海-气界面的化学物质交换[J]. 地球科学进展,1997,12 (6):553-563.

[3] Duce R A,Liss P S,Merrill J T,*et al.* The atmospheric input of trace species to the world ocean [J]. Global Biogeochem Cycles, 1991,5:193-259.

[4] 刘昌岭,张经,于志刚. 黄海海域大气气溶胶特征及重金属的大气输入量研究[J]. 海洋环境科学,1998,17(4):1-7.

[5] 国家海洋局 908 专项办公室. 海洋化学调查技术规程[M]. 北京:海洋出版社,2006.

[6] 李连科,栗俊,范国全,等. 大连海域大气气溶胶物质来源分析[J]. 重庆环境科学,1997,19(5):19-23.

[7] 王婉,刘威德,鲁毅强,等. 北京冬季大气颗粒物中铅的同位素丰度比的测定和来源研究[J]. 质谱学报,2002,23(1):23-29.

[8] 李凤菊,邵龙义,杨书申. 大气颗粒物中重金属的化学特征和来源分析[J]. 中原工学院学报,2007,18(1):7-11.

[9] 李连科,栗俊,高广智,等. 大连海域大气气溶胶特性分析[J]. 海洋环境科学,1997,16(3):46-52.

[10] 陈立奇,王志红,杨绪林. 台湾海峡西部海域大气中金属的特性Ⅱ: 大气颗粒金属的来源和入海通量[J]. 海洋学报, 1999,20 (1):23-31.

[11] 鄢明才,迟清华,顾铁新,等. 中国东部地壳丰度与岩石平均化学组成研究[J]. 物探与化探,1997,21(6):451-459.

[12] 冯士竿,李凤歧,李少菁. 海洋科学导论[M]. 北京:高等教育出版社,1999.

[13] 盛立芳,郭志刚,高会旺. 渤海大气气溶胶元素组成及物源分析[J]. 中国环境监测,2005,21(1):16-21.

[14] 赖利·J·R,切斯特·R. 化学海洋学[M]. 北京:海洋出版社, 1985.

[15] 陈立奇,余群,杨绪林. 环球海洋大气气溶胶化学研究Ⅲ: 金属形态和入海通量[J]. 大气科学,1994,18(2):215-223.

[16] GESAMP (Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution). Atmospheric input of trace species to the world ocean [J]. GESAMP Reports and Studies,1989,38:111-112.

[17] 龚香宜,祁士华,吕春玲,等. 福建省兴化湾大气重金属的干湿沉降[J]. 环境科学研究,2006,19(6):31-34.

[18] 万小芳,吴增茂,常志清,等. 南黄海和东海海域营养盐等物质大气入海通量的再分析[J]. 海洋环境科学,2002,21(4): 14-18.

[19] Zhang J,Chen S Z,Yu Z G. Factors influencing changes in rain water composition from urban versus remote regions of the Yellow Sea[J]. Journal Geophysical Research,1999,104:1631-1644.

[20] 国家海洋局. 2006 年中国海洋环境质量公报[R]. 北京:国家海洋局,2006.29.

[21] 国家海洋局. 2007 年中国海洋环境质量公报[R]. 北京:国家海洋局,2007.25.