

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

大氣懸浮微粒中微量金屬元素的溶解度和化學物種研究

Solubility and chemical association of trace metals in atmospheric aerosols

計畫類別：☒ 個別型計畫 ☐ 整合型計畫

計畫編號：NSC90-2611-M-002-014

執行期間：90 年 8 月 1 日至 91 年 7 月 31 日

計畫主持人：林斐然

共同主持人：

計畫參與人員：

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)：☒ 精簡報告 ☐ 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- ☐ 赴國外出差或研習心得報告一份
- ☐ 赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- ☐ 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- ☐ 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、
列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

☐ 涉及專利或其他智慧財產權，☐ 一年☐ 二年後可公開查詢

執行單位：台灣大學海洋研究所

中 華 民 國 91 年 12 月 27 日

行政院國家科學委員會專題研究計劃成果報告

大氣懸浮微粒中微量金屬元素的溶解度和化學物種研究

Solubility and chemical association of trace metals in atmospheric aerosols

計劃編號：NSC90-2611-M-002-014

執行期限：90 年 8 月 1 日至 91 年 7 月 31 日

計劃主持人：林 斐 然

執行單位：國立台灣大學海洋研究所

一、中文摘要

本研究一并在東海南部的彭佳嶼島上採集了 30 個大氣懸浮微粒標本，這些標本被用來作微量金屬的溶解度和化學物種研究。金屬元素的物種分析結果顯示 Al 和 Fe 主要是地殼來源，其濃度中有大於 90% 之比率是依存在晶體結構及氧化物相中，反之，Co、Cu、Mn、Pb、Zn 和 Cd 主要是污染源，其成份中有大於 50% 之比率是依存在可交換相中。溶解度的分析結果顯示大氣懸浮微粒中個別元素的溶解度有很大的變化，其中以礦物顆粒為主要依存對象的金屬（如 Al 和 Fe），其在海水中的溶解度通常都小於以污染顆粒為主要依存對象的金屬（如 Zn 和 Cd），比較元素物種和溶解度數據可以發現金屬元素在海水中的溶出比率和元素依存在可交換相之比率間存在著良好的正相關，此項關係證實一旦大氣懸浮微粒沈降至海表面後，一些原先依存在懸浮微粒表面較易隨環境變化而作遷移的金屬元素是比較容易在海水中溶出。

關鍵詞：大氣懸浮微粒，物種分析，海水溶解度，微量金屬元素，東海

Abstract

A total of 30 aerosol samples collected from Pengchiayu island in the southern East China Sea have been used to investigate the trace metal seawater solubility and solid-state speciation. The speciation data revealed that Al and Fe are predominantly crustal in origin, and have > 90% of their total concentrations associated with refractory and oxide hosts, in contrast, Co, Cu, Mn, Pb, Zn and Cd are mainly derived from anthropogenic sources, with > 50% of their total concentrations being associated with exchangeable hosts. The solubility data showed that there are considerable ranges in the seawater solubilities of the individual metals in the aerosols. In this respect, the metals predominantly associated with mineral aerosol (eg. Al and

Fe) are less soluble than those associated with anthropogenic aerosol (eg. Cd and Zn). By comparing the speciation and solubility data, it was found that there is a well-developed relationship between the extent to which a trace metal is soluble in seawater and the extent to which it is held in exchangeable associations in aerosols. This relationship demonstrated that the metals with most environmentally mobile associations in the aerosols are more soluble in seawater when the aerosols are deposited to the sea surface.

Key words: Aerosol, Speciation, Seawater solubility, Trace metal, East China Sea

二、緣由與目的

對於海洋而言，大氣是除了河流以外另一個可以把陸源物質傳送到大洋來的重要媒介 (Chester, 2000)，這些陸源物質不僅包括自然源也包括污染源，這些經由大氣搬運入海的物質毫無疑問地將對海洋生態、海水化學組成、元素循環及沉積物的組成造成衝擊 (Buat-Menard, 1986; Flegal and patterson, 1983; Lin et al, 2000; Duce, 1986; Kremling, 1985; Zhang and Huang, 1992)。大氣中的微量金屬元素隨著懸浮微粒的沉降而進入海洋後，其後續的命運與這些元素在海水中是以溶解態或顆粒態的方式存在有很大的關係，如金屬元素是以溶解態存在則它會有較大的自由度參與海水中的化學或生物作用，若是以顆粒態存在，則它可能僅做些許的改變成為水體懸浮物，最後沉降成為沉積物。至於大氣中微量元素在海水中會有多少比例溶出，基本上是取決於懸浮微粒與海水間的作用，在此過程中，除了海水本身的特性外，元素的化性、來源及物種均會影響金屬元素在海水中的溶出比例。本研究的目的主要是分析大氣懸浮微粒中金屬元素的物種及金屬元素在海水中的溶解度和兩者間的關聯性。

三、研究方法

本研究所分析的大氣懸浮微粒標本係採自台灣北部外海的彭佳嶼，標本採集的時間為 2001 年，標本採集的方式是以高流量空氣採樣器以濾紙過濾的方式為之，原則是每 2~3 天採一個標本，標本採集後除了進行全量標本的化學分析外，最主要的是從其中選取一些代表性的標本進行元素在海水中的溶解度測定及元素物種的研究。其中有關溶解度的測定是將標本浸泡在海水中，經過一段時間的攪拌作用後，量測其溶出的比例。而元素物種的研究是採三階段式的連續萃取法，以萃取試劑來萃取可交換相、氧化物相及晶格相的物種。所有溶解液或萃取液經過濾後以 ICP-OES 及 ICP-MS 來測定，測定的元素包括 Al、Fe、Mn、Cu、Zn、Pb、Cd、Co 等 8 個元素。

四、結果與討論

研究結果顯示大氣懸浮微粒中金屬元素在海水中的溶解度隨著元素的化性不同而

有很大的變化，根據所分析的八個元素之數據大致可將元素的溶解度區分為四個等級，其中以 Cd 的溶出比例最高，平均為 80%；Mn 次之，約為 50%；Co、Cu、Zn 和 Pb 再次之，約為 20~40%；Al 和 Fe 最低僅 2~3%。各元素均有一個共同特性，即其溶解度隨大氣懸浮顆粒在濾紙上的負載量之增加而明顯遞減（圖一），由於大氣懸浮微粒負載量高的標本大多和陸源礦物顆粒傳輸量較大有關，特別是在沙塵暴發生時所採到的標本，其懸浮顆粒負載量達到最高，這反映一個現象，即大氣中自然源顆粒的比例增加時，元素的溶解度是偏低的，反之，若自然源顆粒的比重減少時，相對地污染源顆粒的比重就會提昇，此時金屬元素在海水中的溶出比率自然也就高。

元素物種的分析結果（表一）顯示除了 Al 和 Fe 之外，其他元素分布在可交換相的比率最高平均超過 50%，在其他相態中相對偏低，至於 Al 和 Fe 則主要分布在氧化物相及晶格相中，分布在可交換相的比率平均均低於 5%。此一結果相當程度地反映出大氣懸浮微粒中金屬元素之來源及生成機制，由於污染性元素大多曾經歷高溫的作用，在一般情況下它是靠凝結和吸附作用結合在顆粒的表面，這些成分很容易被萃取出來，因此會有較高的量出現在最容易萃取的可交換相中，以此觀之，本研究所分析的元素除了 Al 和 Fe 是以自然源為主外，其他元素均含有相當高比率的污染源。比較元素在海水中的溶出比率和元素物種分析中可交換相之比率可以發現兩者間有明顯的正相關（圖二），不過各元素在可交換相的比率均略高於元素在海水中的溶出比率，此顯示並不是所有大氣懸浮微粒挾帶的污染成分均可以在海水中完全溶出。透過和其他相關研究數據（Chester et al, 1993）的比較可以發現金屬元素自顆粒溶出後仍會受到水中懸浮顆粒的影響而有回吸(re-scavenged)的現象產生，上述元素在可交換相的比率高出元素在海水中的溶出比率，基本上也反映出此回吸作用在海水介質中比在可交換相之萃取液來得強。

本研究所獲得的溶解度資料，可直接應用於大氣中金屬元素沉降通量的估算上，也就是說可以進一步把一般大氣研究中所計算出的乾沉降通量再細分為溶解通量和顆粒通量。

五、結論

- 一、元素物種的分析結果顯示 Al 和 Fe 主要分布在晶格相及氧化物相中，分布在可交換相的比率均低於 5%，至於其他元素如 Co、Cu、Mn、Pb、Zn、Cd 則與之相反，其分布在可交換相的比率相當高，平均超過 50%，分布在其他相態的比率相對偏低。
- 二、元素物種的分析相當程度地反映出懸浮微粒中金屬元素的來源及生成機制，研究結果顯示彭佳嶼海域大氣懸浮微粒中的 Al 和 Fe 主要為自然源，Co、Cu、Mn、Pb、Zn 和 Cd 主要為污染源。
- 三、溶解度之研究結果顯示彭佳嶼海域大氣懸浮微粒中元素在海水中的溶出比率隨著元素化性及來源的不同而有很大的差異，依所分析的八個元素之數據大致可將元素的溶解度區分為四個等級，其中以 Cd 的溶出比率最高約為 80%；Mn 次之，

約為 50%；Co、Cu、Zn 及 Pb 再次之，約為 20~40%；Al 和 Fe 最低僅 2~3 %。

四、大氣懸浮微粒中金屬元素在海水中的溶出比率隨標本中礦物顆粒負載量的增加而明顯遞減，反映出大氣中自然源顆粒的比例增加時元素的溶解度是偏低的，反之若自然源顆粒的比率減少，而污染源比率相對增加時，金屬元素在海水中的溶出比率就明顯升高。

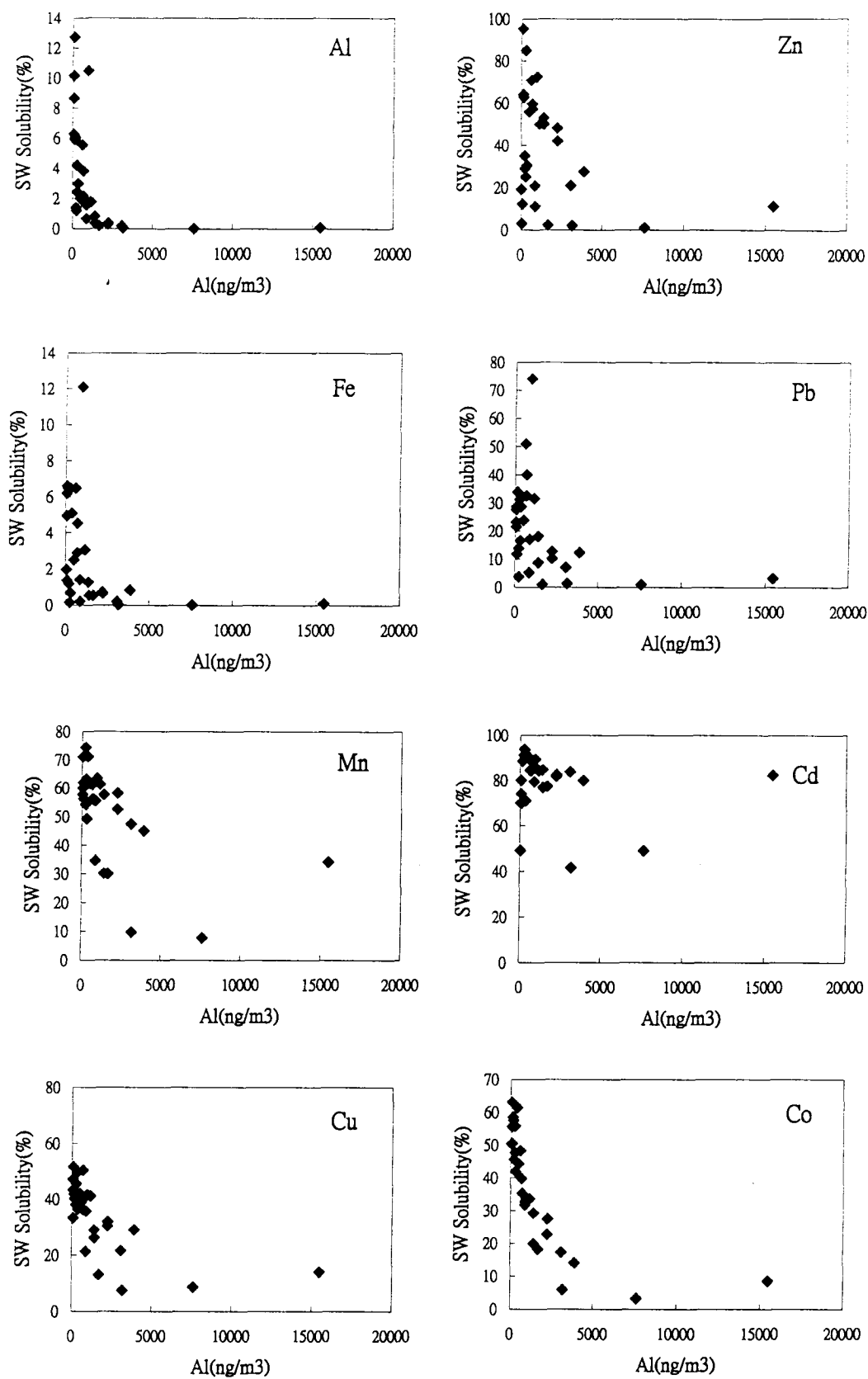
五、比較元素在海水中的溶出比率和元素分布在可交換相之比率可以發現兩者間有明顯的正相關，不過各元素分布在可交換相之比率均高出其在海水中的溶出比率，此顯示並不是所有大氣懸浮微粒挾帶的污染成份均可以在海水中完全溶出。

六、參考文獻

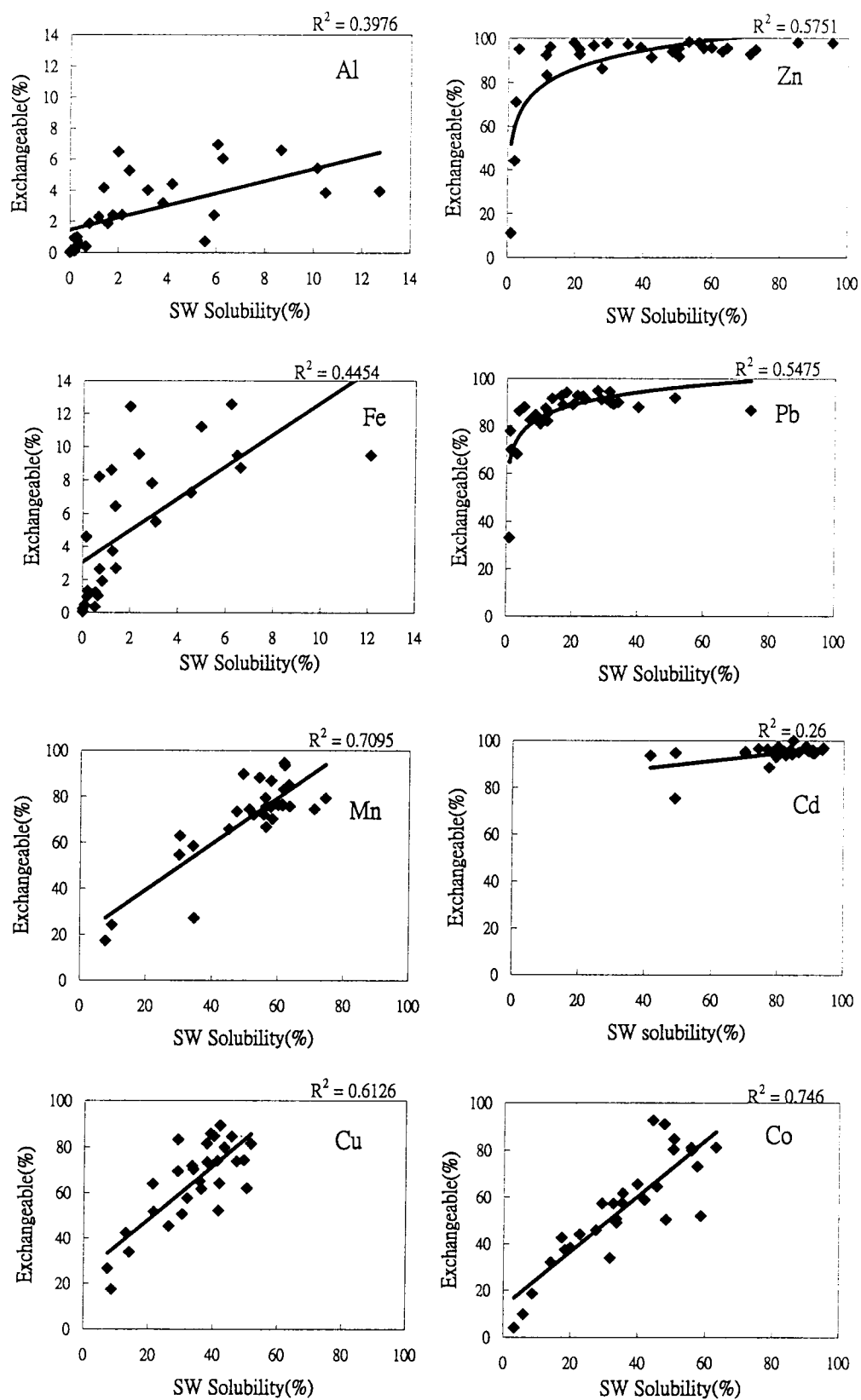
- Buat-Menard, P. (1986) The ocean as a sink for atmospheric particles, in *The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling*, P. Buat-Menard ed., Reidel, Dordrecht, pp. 165-183.
- Chester, R. (2000) *Marine Geochemistry* (2nd, edition), Blackwell Science, London, 506pp.
- Chester, R., Murphy, K.J.T., Lin, F.J. Berry, A.S., Bradshaw, G.A., and Corcoram, P.A., (1993) Factors controlling the solubilities of trace metals from non-remote aerosols deposited to the sea surface by the “dry” deposition mode. *Mar. Chem.*, 42:107-126.
- Duce, R.A., (1986) The impact of atmospheric nitrogen, phosphorus, and iron species on marine biological productivity, in *The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling*. P. Buat-Menard, ed., Reidel, Dordrecht. pp. 497-529.
- Flegal, A.R. and Patterson, C.C. (1983) Vertical concentration profiles of lead in the Central Pacific at 15° N and 20° S, *Earth Planet. Sci. Lett.* 64: 19-32.
- Kremling, K. (1985) The distribution of cadmium, copper, nickel, manganese and aluminium in surface waters of the open Atlantic and European shelf area. *Deep-Sea Res.*, 32: 531-555.
- Lin, F.J., Hsu, S.C. and Jeng, W.L. (2000) Lead in the Southern East China Sea. *Mar. Environ. Res.*, 49:329-342.
- Zhang, J and Huang, W.W. (1992) Potential chemical link between continental wind deposits, marine aerosol and pelagic sediments – an example from Chinese loess. *Deep-Sea Res.* 39: 1809-1816.

表一、大氣懸浮微粒中金屬元素之物種分布（百分比）

Trace metal	Exchangeable (%)	Carbonate/Oxide (%)	Refractory/Organic (%)
Al	3 (0.01~7)	22 (4~44)	75 (52~96)
Fe	7 (0.04~30)	16 (3~38)	77 (55~97)
Mn	71 (17~77)	2 (0~15)	27 (5~74)
Cu	65 (17~89)	14 (0~23)	21 (0~60)
Zn	89 (11~98)	5 (0~44)	6 (0~45)
Pb	86 (33~95)	10 (0~46)	4 (1~21)
Cd	95 (75~100)	3 (0~14)	2 (0~11)
Co	56 (4~93)	2 (0~9)	42 (5~88)



圖一、懸浮微粒中金屬元素在海水中的溶解度和大氣標本中 Al 濃度的關係圖



圖二、金屬元素在海水中的溶解度 VS 金屬元素在可交換相比率