

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

東海大氣中微量元素之沉降通量研究

The inputs of atmospherically derived trace elements to the East China Sea

計畫類別：☒個別型計畫 ☐整合型計畫

計畫編號：NSC-89-2611-M-002-035

執行期間：民國 89 年 8 月 1 日至 90 年 7 月 31 日

計畫主持人：林 斐 然

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

執行單位：國立台灣大學海洋研究所

中 華 民 國 91 年 1 月 16 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

東海大氣中微量元素之沉降通量研究

The inputs of atmospherically derived trace elements to the East China Sea

計畫編號：NSC-89-2611-M-002-035

執行期限：89 年 8 月 1 日至 90 年 7 月 31 日

計畫主持人：林 斐 然

執行單位：國立台灣大學海洋研究所

一、中文摘要

本研究以原子吸光儀分析了 1999 年在東海南部彭佳嶼島上採集的大氣懸浮微粒及雨水標本。研究的目的是在於(1)測定懸浮微粒及雨水中金屬元素的濃度(2)瞭解懸浮微粒在此區域的時序變化，及(3)估算微量金屬自大氣向海洋的輸入通量。懸浮微粒數據顯示大氣中的化學成分有很明顯的季節變化，其中高濃度出現在春、冬兩季，低濃度出現在夏、秋兩季。雨水數據顯示 Al、Fe、Mn、Cu、Pb 和 Cd 等元素主要是依存在顆粒中，而 Zn 主要存在於溶解成分中。通量計算顯示大氣中的 Al、Fe 和 Cu 等元素主要是藉由乾沉降作用而自大氣中移除，而 Mn、Zn、Pb 和 Cd 主要是經由濕沉降作用而移除。

關鍵詞：大氣懸浮微粒，乾沉降，濕沉降，
微量元素，東海

Abstract

Aerosol particle and rain water samples collected on Pengchiayu island in the southern East China Sea through the year of 1999 were analyzed for trace metals by atomic absorption spectrometry. The aims of this study are: (1) to measure the metal concentrations in aerosols and rain water, (2) to examine the temporal variations of trace metals in the air over the study area, and (3)

to estimate the input fluxes of trace metals from air to sea. The aerosol data reveal that there are strong seasonal variability in aerosol chemical signatures, with high concentrations of trace metals in spring and winter and low concentrations in summer and autumn. Rain water data suggest that the elements of Al, Fe, Mn, Cu, Pb and Cd are mainly associated with the air particulates and that the element of Zn is predominantly in the soluble fraction. Flux calculations indicate that the elements of Al, Fe and Cu in the air are mainly removed through the dry deposition processes and that the elements of Mn, Zn, Pb and Cd are removed through the wet deposition processes.

Key words: Aerosol, Dry deposition, Wet deposition, 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海洋的重要媒介，這些陸源物質不僅有自然源也有污染源，而大氣將這些物質送到海洋來，毫無疑問的將對海洋生態、海水化學組成、元素循環及沉積物的組成造成衝擊。Buat-Menard (1986) 研究顯示大氣中污染元素 Pb 的大量介入海洋，顯著地改變此一元素在海洋中循環的面貌，Flegal and Patterson (1983)及 Lin et al. (2000) 發現海洋表水中 Pb 濃度的高低和大氣輸入之 Pb 通量間有正比的關係，顯示大氣輸入之

物質直接影響到海水的成分。Duce (1986) 認為經由大氣帶入海洋的 Fe，在海中扮演營養元素的角色，對貧瘠的中洋區生物之成長有莫大助益，這是河流搬運所不及的。Kremling (1985) 的研究也顯示北大西洋低緯度海域異常高的 Mn 分布是因大氣帶來的撒哈拉沙漠物質沈積所造成的。Buat-Menard and Chesselet (1979) 及 Uematsu et al., (1985) 也認為大西洋及太平洋表層海水懸浮物中異常高的元素分布是大氣物質沉積所造成的。Windom (1975) 認為深海沉積物主要是由大氣自陸地搬運而來的物質所沉積的，Zhang and Huang (1992) 認為自亞洲輸出經由大氣挾帶的沙暴物質是北太平洋第四紀沉積物之重要來源。上述這些研究充分反映出大氣物質的傳輸對海洋生物地球化學研究的重要性。由於大氣在傳送微量元素至海洋來所扮演的角色如此重要，因此要了解海洋中微量元素的生物地球化學循環面貌，勢必要對海洋中大氣物質的來源、傳播以及移除作用有一番了解才行。

大氣物質傳輸至海洋另一個重要影響因素是它沉降的方式，也就是大氣物質是隨濕沉降的降雨或乾沉降的落塵而降至海面，由於降雨中微量元素可以直接溶入海水中，而落塵中的微量元素則可能僅部分溶解，因此其對海洋的影響程度並不相同。過去的一些研究 (Buat-Menard, 1986; Arimoto et al., 1985; Slinn, 1983) 顯示經由降雨而進入海洋的微量元素含量勝過於乾沉降所帶來的，但乾沉降的塵粒中未溶解的微量元素卻可能轉變成為海洋中懸浮物或沉積物的成分，因此研究乾、濕沉降物質中微量元素的含量，可以讓我們了解大氣中微量元素傳送到海洋的方式和過程。

本研究的主要目的是藉著分析大氣物質中微量元素的含量及分布來探討東海大氣物質的來源、傳輸及沉降方式，並計算大氣懸浮微粒中各成分元素的沉降通量，希望由此來了解大氣物質的輸入對東海海域微量元素的生物地球化學循環有何影響。

三、研究方法

本研究是以分析大氣懸浮微粒及雨水中的微量金屬為主要工作，研究所需的標本係採自台灣北部外海的彭佳嶼測站，標本採集的時間從 1999 年元月一日至 12 月 31 日止，標本的種類有兩種：其中一種是以濾紙過濾的總量懸浮微粒標本，另一種是把雨水和落塵收集在一起的總量雨水標本。其中懸浮微粒標本係以高流量空氣採樣器以濾紙過濾的方式進行，所採用的濾紙為 *Whatman 41* 型的濾紙，收集方式為持續過濾空氣以每週採集一個標本為原則，除了因停電或其他不可抗拒的因素外，採樣工作係全年無休持續進行。雨水標本則是以酸雨採樣器將落塵與降雨一併收集在一起，原則上每個月收集一個標本。

大氣懸浮微粒標本取得後經適當的整理後立即進行標本的消化處理，其方式是將 1/4 張的濾紙標本放入鐵氟龍燒杯中以 *Merck* 超純的 HNO_3 、 HF 及 $HClO_4$ 加熱分解之，待標本完全溶解後以稀硝酸配製成定體積溶液後盛裝在標本瓶中供儀器分析。雨水標本的處理方式係先將雨水過濾分離出落塵顆粒，濾液與落塵顆粒分別經濃縮及強酸的消化處理後以儀器來分析其成分。

標本經化學處理後不論是懸浮微粒標本，落塵標本或雨水標本其溶解液均以有焰式及無焰式原子吸光儀 (*Hitachi Z-8100 polarized AAS*) 來測定其中所含的 Al、Fe、Mn、Na、Mg、K、Ca、Cu、Zn、Pb、Cd、Cr 及 Ni 等元素，元素的定量是以多元素的混合標準溶液配以標準添加法為之，並以美國國家標準局提供的大氣懸浮微粒參考樣品 *SRM-1648* 來校正數據的準確性。分析數據取得後再根據通量的計算公式計算出每個元素的通量值。其中懸浮微粒的乾沉降通量計算係採用 $F = C \times V$ 之計算公式，其中 F 為通量， C 為元素濃度， V 為沉降速率。雨水及落塵的通量則直接從元素濃度、降雨量、落塵量及採樣器的截

面積等數據經計算而求得。

四、結果與討論

懸浮微粒中金屬元素的濃度

本研究一共分析了 49 個大氣懸浮微粒標本，這些標本均採自 1999 年，每個標本都進行 14 個元素的分析，各元素的年平均濃度及濃度範圍列於表一，從表一中可以看出 Al、Fe、Na、Mg、K、Ca 等元素的濃度較高，而 Mn、Cu、Zn、Pb、Cd、Co、Cr、Ni 等元素的濃度較低，而且各元素之濃度在一年內的變化幅度均相當大，一般都可達 2 至 3 個數量級。其中地殼源元素如 Al、Fe 等其最高濃度均與沙塵暴的發生有關，而海水源的元素如 Na 其最高濃度則與颱風所導致的強風有關。

懸浮微粒中金屬元素的季節變化

圖一為 1999 年彭佳嶼海域大氣懸浮微粒中金屬元素濃度的月變化，從圖中可以清楚看出各元素均有明顯的季節變化，對大部分的元素而言在春季及冬季濃度均較高，在夏季及秋季濃度均較低，元素濃度的季節性變化基本上是和氣象因素及物質的來源有關，在春、冬兩季彭佳嶼是在東北季風籠罩的範圍內，此時氣流主要是來自亞洲大陸，因此會帶來大陸來源的自然及污染物質，尤其是每年春季，亞洲地區常有大规模的沙塵暴發生，這些沙塵常隨著高壓系統的移動自中國大陸向外海傳輸，影響範圍除了韓國、日本和台灣外還會傳到中太平洋（Kotamarthi and Carmichael, 1993），甚至遠達美國西岸（Husar et al, 2001）這些沙塵含有相當高的金屬元素，特別是地殼元素，因此春天大氣中的元素含量均較高，另外由於近年來中國大陸的工業快速發展製造出相當可觀的污染物，這些污染物也會隨著東北季風的吹送被帶到這個海域來，而且大陸地區冬天寒冷大多數人均以燒煤取暖，因此也會帶來可觀的煤灰污染（Zhao and Sun, 1986），這些因素均是造成彭佳嶼海域大氣懸浮微粒中金屬元素在春、冬兩季偏高的

原因，至於夏、秋兩季由於彭佳嶼海域主要吹西南風及東南風，這些風主要是從大洋方向吹來，所帶來的氣流是屬於比較純淨的海洋大氣，因此這兩個季節的大氣中金屬元素的濃度均較低。

雨水標本的化學特性研究

本研究所採的雨水標本是將落塵與降雨收集在一起，因此在標本處理過程中是把雨水過濾分離出顆粒態與溶解態成分，其中的顆粒態成分實際上是包括落塵及部分經由雨水洗刷下來的顆粒，而溶解態成分則除了雨水成分外也包括部分從落塵中所溶出的成分。表二所示即為 Al、Fe、Mn、Cu、Zn、Pb、Cd 在顆粒態及溶解態中的濃度及所占的百分比，從表中可以看出 Al、Fe、Mn、Cu、Pb 和 Cd 主要存在於顆粒態中，而 Zn 主要存在於溶解態中。

大氣中金屬元素的沉降通量

大氣中的金屬元素可以經由乾、濕沉降作用而自大氣中移除，吾人可以透過通量的計算來了解大氣中金屬元素移除的機制，其中的乾沉降通量可以經由收集大氣中的懸浮微粒經分析其成分後以 $F = C \times V$ 的通量計算公式來估算，其中 F 為元素的通量，C 為元素在大氣中的濃度，V 為元素依存顆粒的沉降速率。參酌 Duce et al (1991)、GESAMP (1989) 及 Gao et al (1992) 等人的研究，吾人將地殼元素的沉降速率定為 2 cm/sec，污染性元素的沉降速率定為 0.5 cm/sec，而由本研究在 1999 年於彭佳嶼所測得的大氣懸浮微粒中元素的濃度來計算其乾沉降通量，所得的結果示於表三，另外吾人也可以從收集到的落塵及雨水標本經分析其成分後，再由成分濃度與顆粒量和降雨量可以直接計算出元素的乾、濕沉降之總通量，詳細結果也同時示於表三中，另外吾人也可以從雨水標本中分離出的顆粒態及溶解態成份來計算元素的顆粒通量及溶解通量，其中的顆粒通量是包括落塵及部分因降雨而從大氣中清除而來的顆粒，而溶解通量所代表的除了經由降雨所帶來的成分外，另也包含了部分落塵所溶出的成分，因此可以說顆粒通量

代表了大部分的乾沉降通量，而溶解通量代表大部分的濕沉降通量。雨水標本所計算出的顆粒通量、溶解通量及兩者之和的總通量是屬於實際的觀測值，而由大氣懸浮微粒所計算出的乾沉降通量是屬於估算值，比較乾沉降通量與雨水中的顆粒通量可以發現乾沉降的估算值與觀測值相當契合，顯示本研究選用地殼源元素的沉降速率為 2 cm/sec 及污染源元素的沉降速率是 0.5 cm/sec，基本上是相當正確的，從上述通量數據的比較可以發現 Al、Fe、Cu 是以乾沉降作用為主而以顆粒的沉降為其主要的移除機制，而 Mn、Zn、Pb、Cd 是以濕沉降作用為主，也就是說它們是以降雨為主要的移除機制。

五、結論

1. 大氣懸浮微粒的分析結果顯示東海南部海域大氣懸浮微粒中各元素的濃度有明顯的季節性變化，在東北季風盛行的春、冬兩季氣流主要來自中國大陸，此時期的的大氣較為污濁，大部分的元素濃度均較高，在西南季風盛行的夏、秋兩季，氣流主要來自太平洋，此時期的的大氣較為純淨，因此大部分的元素濃度均較低。
2. 雨水標本的分析數據顯示 Al、Fe、Mn、Cu、Pb 和 Cd 等元素主要依存於顆粒中，而 Zn 則主要存在於溶解成分中。
3. 沉降通量的計算結果顯示 Al、Fe、Cu 是以乾沉降作用為主，因此這些元素是以顆粒的沉降為其主要的移除機制，而 Mn、Zn、Pb 和 Cd 是以濕沉降作用為主，也就是說這些元素是以降雨為主要的移除機制。

六、參考文獻

Arimoto, R. Duce, R.A. Ray, B.J. and Unni, C.K. (1985) Atmospheric

trace elements at Enewetak Atoll: 2, transport to the ocean by wet and dry deposition. *J. Geophys. Res.* 90: 2391-2408.

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.

Buat-Menard, P. and Chesselet, R. (1979) Variable influence of the atmospheric flux on the trace metal chemistry of oceanic suspended matter. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 42: 399-411.

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.

Duce, R.A., et al., (1991) The atmospheric input of trace species to the world ocean. *Global Biogeochem. Cycles*, 5: 193-259.

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.

GESAMP-IMO/FAO/UNESCO/WMO/WHO/IAEA/UN/UNEP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution (1989) *The Atmospheric Input of Trace Species to the World Ocean*, Rep. Stud. GESAMP (38).

Gao, Y. Arimoto, R., Duce, R.A., Lee, D.S. and Zhou, M.Y. (1992) Input of atmospheric trace elements and mineral matter to the Yellow Sea during the spring of a low-dust year. *J.G.R.* 97,3767-3777.

Husar, R.B., Tratt, D.M., Schichel, B.A., Falke, S.R., Li, F., Jaffe, D., Gasso, S., Gill, T., Laulainen, N.S., Lu, F., Reheis, M.C., Chun, Y., Westphal,

- D., Hollben, B.N., Gueymard, C., McKendry, L., Kuring, N., Feldman, G.C., McClain, C., Frouin, R.J., Merrill, J., DuBois, D., Vignola, F., Murayama, T., Nickovic, S., Wilsom, W.E., Sassen, K., Sugimoto, N. and Malm, W.C. (2001). Asian dust events of April 1998. *J. Geophys. Res.*, 106, 18317-18330.
- Kotamarthi, V. and Carmichael, G. (1993) Modeling study of the long range transport of Kosa using particle trajectory analysis. *Tellus*, 45B, 426-441.
- 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.
- Slinn, W.G.N. (1983) Air-to-sea transfer of particles in Air-sea Exchange of Gases and Particles. P.S. Liss and W.G.N. Slinn (eds), Reidel, Dordrecht, pp 299-406,
- Uematsu M., Duce R.A., Nakaya S. and Tsunogai S. (1985) short-term temporal variability of eolian particles in surface waters of the North Western North Pacific. *J. Geophys. Res.* 90, 1167-1172.
- Windom, H.L. (1975) Eolian contributions to marine sediments. *J. Sediment. Petrol.* 45:520-529.
- 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.
- Zhao, D.W. and Sun, B.Z. (1986) Air pollution and acid rain in China. *Ambio.* 15: 2-5.

表一 1999年彭佳嶼海域大氣懸浮微粒各元素的平均濃度 (ng/m³)及濃度範圍

	Geomean	Range
Al	314	33~4554
Fe	228	66~1827
Mn	6.4	1.2~45
Na	3014	204~16781
Mg	512	37~2469
K	314	84~2110
Ca	69	1.0~554
Cu	2.0	0.39~7.7
Zn	27	7.76~122
Pb	11	1.89~65
Cd	0.236	0.020~1.258
Co	0.31	0.05~6.9
Cr	5.8	0.99~67
Ni	4.4	0.38~42

表二 1999年雨水標本中顆粒態及溶解態元素的濃度(ng/ml)及所佔百分比

元素	Particulate		Soluble	
	Conc.	%	Conc.	%
Al	4170	98	102	2
Fe	2694	99	25	1
Mn	31	62	19	38
Cu	7.8	87	1.2	13
Zn	33	31	72	69
Pb	21	85	3.6	15
Cd	0.9	66	0.46	34

表三 1999年大氣中金屬元素的沈降通量(mg/m²/yr)

元素	懸浮微粒標本	雨水標本		
	乾沈降通量	顆粒態通量	溶解態通量	總通量
Al	355	317	28	345
Fe	197	212	15	227
Mn	5.5	4.1	6.0	10.1
Cu	0.43	0.63	0.42	1.1
Zn	5.7	4.1	44	48
Pb	2.9	1.5	2.4	3.9
Cd	0.063	0.076	0.13	0.21