

石金辉, 张云, 高会旺, 等. 2011. 东海大气气溶胶的化学特征及来源[J]. 环境科学学报, 31(8): 1750-1757

Shi J H, Zhang Y, Gao H W, et al. 2011. Characteristics and sources of atmospheric aerosols over the East China Sea[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 31(8): 1750-1757

东海大气气溶胶的化学特征及来源

石金辉^{1,2,*}, 张云², 高会旺^{1,2}, 张经³

1. 中国海洋大学海洋环境与生态教育部重点实验室, 青岛 266100

2. 中国海洋大学环境科学与工程学院, 青岛 266100

3. 华东师范大学河口与海岸国家重点实验室, 上海 200062

收稿日期: 2010-10-15 修回日期: 2010-12-13 录用日期: 2010-12-31

摘要: 利用 2006 年 11—12 月、2007 年 2—3 月、2008 年 5 月和 2008 年 6 月在东海 4 个航次中采集的总悬浮颗粒物(TSP)和 Anderson 分级样品, 分析了其中可溶性无机离子的浓度, 探讨了东海气溶胶中水溶性组分的化学特征、季节变化、粒径分布及来源。结果表明, 气溶胶总水溶性离子的浓度为 13.5~95.3 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均为 33.9 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 对颗粒物质量的贡献约为 54%。水溶性离子中以 SO_4^{2-} 的质量浓度最高, Cl^- 、 Na^+ 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 的浓度次之, K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 PO_4^{3-} 的浓度较低。海盐离子和二次离子(非海盐 SO_4^{2-} (nss-SO_4^{2-}))、 NO_3^- 和 NH_4^+ 对水溶性离子的贡献分别为 38% 和 57%。离子平衡显示, 东海气溶胶基本呈中性。总水溶性离子浓度在冬季较高, 春、夏季较低, 但水溶性离子对颗粒物质量的贡献在春季明显低于夏、冬季。气溶胶中 Na^+ 、 Cl^- 和 Mg^{2+} 的浓度主要在 3.3~7.0 μm 粗粒子上出现峰值, Ca^{2+} 浓度在 2.1~4.7 μm 粗粒子上出现峰值, SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 K^+ 浓度在 0.43~1.10 μm 细粒子上出现峰值, NO_3^- 的浓度峰值冬季出现在 0.43~0.65 μm 细粒子上, 春、夏季出现在 3.3~4.7 μm 粗粒子上。因子分析结果表明, 东海气溶胶中的化学组分主要受到人为污染源、海洋源和地表扬尘等 3 个因素的影响, 其贡献率分别为 53.6%、28.9% 和 7.3%。 $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 为 0.45 \pm 0.25, 显示固定污染源比移动污染源对东海大气气溶胶的影响更显著。

关键词: 水溶性离子; 气溶胶; 东海; 海盐; 二次气溶胶

文章编号: 0253-2468(2011)08-1750-08 中图分类号: X513 文献标识码: A

Characteristics and sources of atmospheric aerosols over the East China Sea

SHI Jinhui^{1,2,*}, ZHANG Yun², GAO Huiwang^{1,2}, ZHANG Jing³

1. Key Laboratory of Marine Environmental Science and Ecology, Ministry of Education of China, Ocean University of China, Qingdao 266100

2. College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100

3. State Key Laboratory of Estuarine and Coastal Research, East China Normal University, Shanghai 200062

Received 15 October 2010; received in revised form 13 December 2010; accepted 31 December 2011

Abstract: Thirty-three total suspended particle samples (TSP) and seven size-segregated particle samples were collected over the East China Sea during the following periods: November to December, 2006, February to March, 2007, May 2008 and June 2008. Concentrations of particulate water-soluble, inorganic ions were measured to investigate their seasonal variations, size distributions and potential sources. The sum of the concentrations of the total particulate water-soluble inorganic ions in the TSP ranged from 13.5 to 95.3 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, with an average concentration of 33.9 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. The ions contributed to 54%, on average, of the TSP mass concentration. SO_4^{2-} was the dominant ion, followed by Cl^- , Na^+ , NO_3^- and NH_4^+ while K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} and PO_4^{3-} yielded a minor contribution to the TSP mass concentration. Sea-salt ions and secondary ions (nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+) contributed to 38% and 57%, on average, of the total mass concentration of water-soluble ions respectively. When the ion balance was analyzed, the observed aerosol particles appear to be typically neutralized. A distinctive seasonal variation of ion concentrations was exhibited with higher values in winter and lower in spring and summer. However, the fraction of the sum of all ions to the TSP mass concentration was evidently lower in spring than in winter and summer. As reported in the literature, the dominant mode of Na^+ , Cl^- and Mg^{2+} occurred at 3.3~7.0 μm while the dominant mode of Ca^{2+} shifted to a smaller size at 2.1~4.7 μm . However, SO_4^{2-} , NH_4^+ , K^+ overwhelmingly distributed at 0.43~1.10 μm fine particles. It is interesting that most NO_3^- existed in the 0.43~0.65 μm fine particles in winter, and it dominated in the coarse particles at 3.3~4.7 μm in spring and summer. The results of factor analysis indicated that anthropogenic, marine and crustal sources can explain 53.6%, 28.9% and 7.3% of the total variance in the aerosol samples, respectively. The averaged mass ratio of $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ was 0.45 \pm 0.25, suggesting that the contribution of stationary source emissions

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(No. 2006CB400601, 2011CB409802); 国家自然科学基金项目(No. 40776063); 中日国际科技合作项目(No. 2010DFA91350)

Supported by the National Key Basic Research and Development Program of China (No. 2006CB400601, 2011CB409802), the National Natural Science Foundation of China (No. 40776063) and the Strategic Japanese-Chinese Cooperative Program (No. 2010DFA91350)

作者简介: 石金辉(1968—), 女, 副教授, E-mail: engroup@ouc.edu.cn; * 通讯作者(责任作者)

Biography: SHI Jinhui (1968—), female, associate professor, E-mail: engroup@ouc.edu.cn; * Corresponding author

was more important than that of vehicle emissions in the atmospheric aerosols over the East China Sea.

Keywords: water-soluble ion; aerosol; the East China Sea; sea salt; secondary aerosol

1 引言(Introduction)

东海是世界上最大的陆架边缘海之一,位于西北太平洋和中国东海岸之间,毗邻东亚大陆.近年来,随着东亚经济和工业的快速发展,东亚成为了继东北亚和中欧之后,又一个 SO_2 、 NO_x 等酸性气体排放的重要地区(王文兴等,1997). NO_x 的排放量在 1975—1987 年间增加了 65%,预计到 2020 年将会比 1990 年增加约 5 倍(Akimoto *et al.*, 1994; 2003). 这些污染物沉降入海将会影响表层海水的 pH (Lestari *et al.*, 2003). 此外,大气沉降中的硝氮和氨氮也为海洋提供了重要的营养元素(Paerl, 1997; Spokes *et al.* 2000; Zhang *et al.*, 2007), 进而影响大洋和近海生态系统及海洋初级生产力(Zhang *et al.*, 2004; Uematsu *et al.*, 2004). 据报道,大气氮的输入对东海海洋新生产力的贡献约为 2% ~ 70% (Chen *et al.*, 2008). 在陆源的人为污染物和风生沙尘随大气环流远距离输送到东海的同时,海盐气溶胶也会影响大气沉降的化学特征(Lee *et al.*, 2000).

目前,中国和日本已经在东海区域开展了大气化学的研究,但多数研究来自近岸和岛屿的陆基观测(Seto *et al.*, 2001; 2002; Wang *et al.*, 2006; Zhang

et al., 2007; Chen *et al.*, 2008), 且多为湿沉降的观测.在近海和陆架海域气溶胶的观测数据非常有限(Nakamura *et al.*, 2005). 因此,本研究通过分析 2006 年 11—12 月、2007 年 2—3 月、2008 年 5 月及 2008 年 6 月 4 个航次在东海采集的气溶胶样品的化学组成,讨论水溶性离子的季节变化和粒径谱分布,并定量认识人为污染和海盐源对东海大气气溶胶的贡献,以期为进一步评价人为活动对中国近海大气沉降的影响提供科学依据.

2 样品采集与分析(Sample collection and analysis)

2006 年 11 月 21 日—12 月 15 日(冬季航次)、2007 年 2 月 23 日—3 月 11 日(春季航次)、2008 年 5 月 4—22 日(春季航次)和 2008 年 6 月 12—25 日(夏季航次)随“北斗号”科学调查船在东海海域采集气溶胶样品,采样器安装在船头驾驶甲板前沿,距海平面约 8 m. 为避免船体自身排放大气污染物的影响,仅在船航行过程中采样. 4 个航次共采集大气总悬浮颗粒物(TSP)样品 33 个、Anderson 分级样品 7 套. 样品的采集站位见图 1(图中数字表示日期,如 02-28-1T,表示 2 月 28 日第一次采集的 TSP 样品).

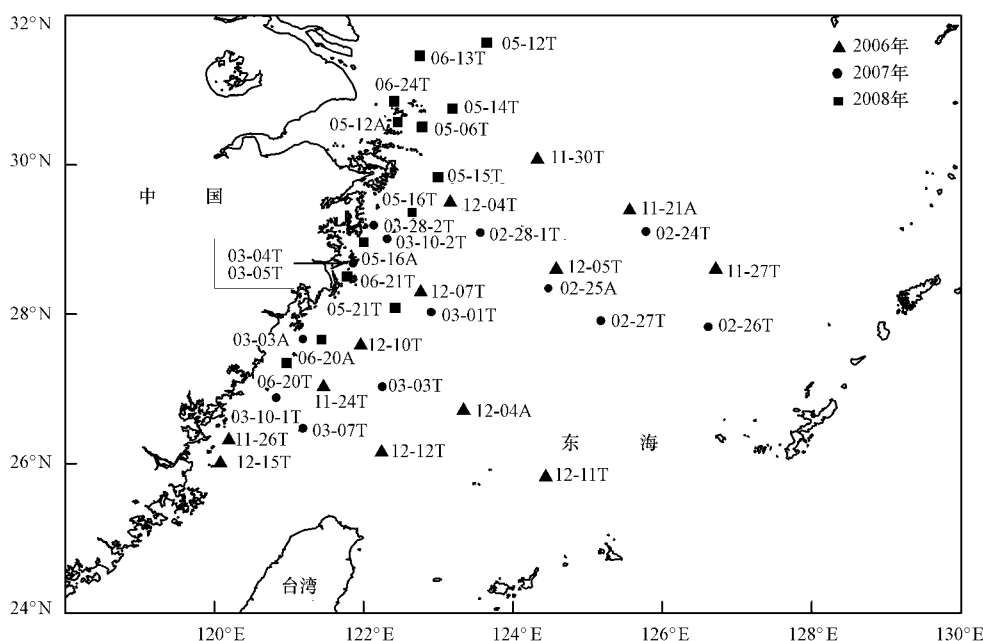


图 1 东海气溶胶样品采样时间和采样中点站位图(图中 T 和 A 分别代表 TSP 样品和 Anderson 分级样品)

Fig. 1 Starting time and the midpoint locations of sampling for aerosol over the East China Sea (T and A indicate TSP samples and Anderson size-segregated particles, respectively)

TSP 样品采用 KC-1000 大流量气溶胶采样器 (青岛崂山电子公司) 采集, 每个样品累计采集时间为 15~20 h, 采样流量为 $1.05 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, 采样膜为 Whatman QM-A 石英滤膜. Anderson 分级样品采用 AN-200 型安德森采样器 (日本柴田株式会社) 采集, 按照气溶胶空气动力学直径共分 9 级, 粒径范围为 $>11 \mu\text{m}$ 、 $7.0 \sim 11 \mu\text{m}$ 、 $4.7 \sim 7.0 \mu\text{m}$ 、 $3.3 \sim 4.7 \mu\text{m}$ 、 $2.1 \sim 3.3 \mu\text{m}$ 、 $1.1 \sim 2.1 \mu\text{m}$ 、 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 、 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$ 、 $<0.43 \mu\text{m}$ (本文中把空气动力学直径 $2.1 \mu\text{m}$ 作为粗、细粒子的分界), 其中 2006 年 11—12 月的分级样品未采集粒径小于 $0.43 \mu\text{m}$ 的超细粒子. 每套样品累计采集时间为 60~90 h, 采样流量为 $28.3 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 采样膜为 T60A20 聚四氟乙烯滤膜.

采样结束后, 在洁净室中小心取下滤膜, $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ 下冷冻保存至分析. 分析前 $0 \text{ }^\circ\text{C}$ 下超声波萃取样品膜. 使用 ICS-3000 离子色谱仪 (美国戴安公司) 分析样品中的阳离子 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和阴离子 F^- 、 Br^- 、 PO_4^{3-} 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} . 分析过程中的质量控制见文献 (于丽敏等, 2007; 石金辉等, 2010).

3 结果与讨论 (Results and discussion)

3.1 东海大气总悬浮颗粒物的化学特征

东海近海大气 TSP 中 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 Cl^- 、 F^- 、 Br^- 、 PO_4^{3-} 等 12 种水溶性无机离子总浓度为 $13.5 \sim 95.3 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 平均为 $33.9 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 约占 TSP 质量的 54% (图 2). 其中 SO_4^{2-} 的浓度最高, 平均为 $11.9 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, Cl^- 、

Na^+ 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 的浓度次之, 分别为 6.0 、 5.2 、 5.0 、 $3.2 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 PO_4^{3-} 的浓度较低, 平均在 $0.5 \sim 0.8 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 之间, NO_2^- 、 F^- 、 Br^- 的浓度最低, 在多数样品中未检出. 东海近海气溶胶中总水溶性无机离子 (WSII) 的浓度明显低于东海近岸大都市上海的年均浓度 ($58.32 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, Wang *et al.*, 2006), 但高于东海中部 ($125^\circ \sim 130^\circ\text{E}$, $26^\circ \sim 33^\circ\text{N}$) 受陆源输送影响的气溶胶中总无机离子的浓度 (约 $21 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, Nakamura *et al.*, 2005), 表明陆源气溶胶在向海洋长距离的传输过程中不断通过重力沉降和湿沉降等过程被清除. 但气溶胶中不同离子在传输过程中被清除的速率不同, 如 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 的清除速率较慢, 在上海和东海中部 SO_4^{2-} 的浓度分别为 17.8 和 $8.7 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, NH_4^+ 的浓度为 5.7 和 $2.3 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$; NO_3^- 和 Ca^{2+} 的清除速率较快, 在上海的浓度分别为 $14.2 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $6.9 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 在东海中部分别为 $1.8 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $0.4 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. 这是因为 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 主要集中在细粒子上, 而 NO_3^- 和 Ca^{2+} 多分布在粗粒子上的缘故 (详见 3.3 节).

东海气溶胶中总水溶性离子浓度在冬、春、夏季分别为 37.4 、 32.2 、 $31.5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 冬季高于春、夏季 (图 2). 总水溶性离子对颗粒物质量的贡献在冬、春、夏季分别为 61.6% 、 46.9% 和 65.5% , 春季明显低于夏、冬季. 冬季高的离子浓度及在颗粒物质量中较高的比例是由于冬季取暖和工业活动排放的更多细粒子污染物, 在冬季低空逆温层中易于聚集 (Wang *et al.*, 2006), 冬季季风又将这些陆源污染物带到海上的缘故 (Zhang *et al.*, 2007). 春季较高的

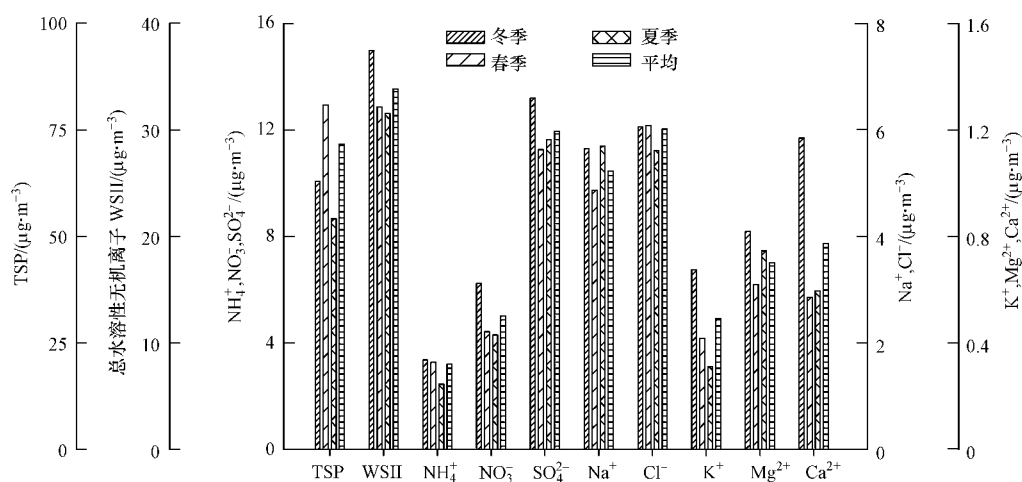


图 2 东海大气气溶胶中颗粒物和主要水溶性离子的浓度

Fig. 2 Concentrations of total suspended particles and major water-soluble ionic species in aerosols over the East China Sea

离子浓度和在颗粒物质量中低的比例,与春季来自西北方或北方的气团携带了大量矿物气溶胶迁移到东海近海有关(Zhang *et al.*, 2002; Zhang *et al.*, 2007) 因为矿物气溶胶中的大部分是非水溶的. 夏季低的离子浓度和对颗粒物质量高的贡献,与夏季降雨的清除作用造成大气颗粒物浓度较低(Zhang *et al.*, 2007), 以及夏季气团主要来自海洋(Chen *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2007) 使得海盐气溶胶的贡献相对增加有关.

不同离子浓度的季节变化趋势不同, NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 K^+ 、 Ca^{2+} 均呈现冬季高于春、夏季的变化趋势; NH_4^+ 的浓度冬、春季相当, 夏季最低; Na^+ 、 Cl^- 和 Mg^{2+} 浓度的季节差异不明显, 春季 Na^+ 、 Mg^{2+} 的浓度略低于冬季和夏季, 夏季 Cl^- 的浓度略低于冬、春季节.

气溶胶中阳离子和阴离子的平衡关系常被用来评价大气环境的酸碱性(Kocak *et al.*, 2004; Wang *et al.*, 2006). 东海大气气溶胶中总阳离子($\Sigma^+ = [\text{K}^+] + [\text{Na}^+] + 2 \times [\text{Ca}^{2+}] + 2 \times [\text{Mg}^{2+}] + [\text{NH}_4^+]$) 与总阴离子($\Sigma^- = 2 \times [\text{SO}_4^{2-}] + 3 \times [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{NO}_3^-] + [\text{NO}_2^-] + [\text{F}^-] + [\text{Cl}^-] + [\text{Br}^-]$) 的浓度之间具有很好的线性关系(图3), 拟合曲线的斜率为 0.9834, 接近于 1, 表明东海大气气溶胶基本呈中性. Na^+ (43.8%) 和 NH_4^+ (34.7%) 对总阳离子的贡献约为 80%, Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 K^+ 的贡献较小, 分别为 11.4%、7.8%、2.5%. SO_4^{2-} (54.1%) 和 Cl^- (27.6%) 对总阴离子的贡献超过 80%, NO_3^- 和 PO_4^{3-} 的贡献分别为 15.1% 和 3.2%, NO_2^- 、 F^- 、

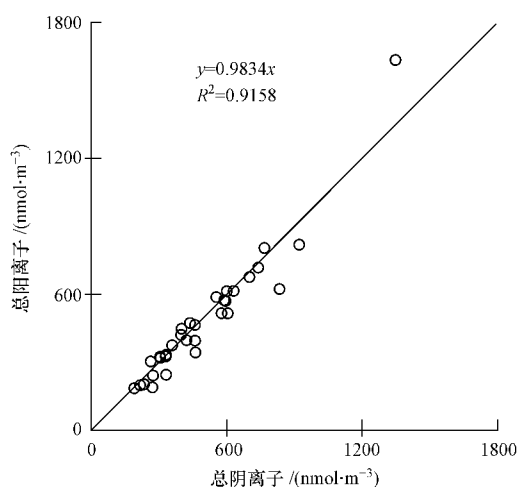


图3 东海气溶胶中阴阳离子平衡关系

Fig. 3 The relationship between equivalent concentrations of total cations and anions

Br^- 的贡献小于 0.1%. 因此, 东海气溶胶中最重要 的酸性和碱性离子为 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ .

3.2 海盐和二次源对东海气溶胶中水溶性离子的贡献

海洋气溶胶中的 Na^+ 、 Cl^- 和 Mg^{2+} 主要来自海盐的贡献(Kocak *et al.*, 2004). Cl^- 易与人为排放的 SO_2 和 NO_x 相互作用生成挥发性的 HCl , 因而常导致气溶胶中存在氯亏损现象(Ayers *et al.*, 1999; 王珉等, 2000). Mg^{2+} 是指示海盐源的可靠离子(Keene *et al.*, 1986), 但通常气溶胶中 Mg^{2+} 的浓度远低于 Na^+ , 因此, 常以 Na^+ 指征海盐源(Yeatman *et al.*, 2001). 从东海气溶胶和海水中 Cl^- 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 和 Na^+ 之间的关系(图4)可以看出, 气溶胶中 Cl^-/Na^+ 低于海水中的比率, 说明东海气溶胶中存在氯亏损现象. 而气溶胶中 K^+/Na^+ 、 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 远高于海水, 说明东海气溶胶中 K^+ 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 除海水外还有其他来源. 气溶胶中 Mg^{2+} 与 Na^+ 具有显著相关性($r = 0.968$, $p < 0.01$), 其比值略高于海水, 说明海盐是气溶胶中 Mg^{2+} 的主要来源, 但还有少部分来自其他源. 为讨论海盐和陆源的影响, 可根据海水中 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 与 Na^+ 的质量比值(分别为 0.115、0.0355、0.0373、0.2455) 及气溶胶中主要离子和 Na^+ 的质量浓度, 计算非海盐(nss)离子的浓度, 其公式如下:

$$[\text{nss-Mg}^{2+}] = [\text{Mg}^{2+}] - 0.115 \times [\text{Na}^+] \quad (1)$$

$$[\text{nss-K}^+] = [\text{K}^+] - 0.0355 \times [\text{Na}^+] \quad (2)$$

$$[\text{nss-Ca}^{2+}] = [\text{Ca}^{2+}] - 0.0373 \times [\text{Na}^+] \quad (3)$$

$$[\text{nss-SO}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}] - 0.2455 \times [\text{Na}^+] \quad (4)$$

东海大气气溶胶中 nss- Mg^{2+} 对 Mg^{2+} 的贡献较小, 约为 15% (图5), 表明其主要来自海盐的贡献. 但 nss- SO_4^{2-} 、nss- K^+ 、nss- Ca^{2+} 对其离子总浓度的贡献较大, nss- SO_4^{2-} 对 SO_4^{2-} 的贡献接近 90%, nss- Ca^{2+} 、nss- K^+ 在 Ca^{2+} 、 K^+ 中所占的比例分别为 75% 和 62%, 这表明气溶胶中 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 K^+ 主要来自陆源的贡献, 只有少部分来自海盐的贡献. 因此, 计算气溶胶中的海盐成分除包括 Na^+ 和 Cl^- 外, 还应包括 ss- Mg^{2+} 及 ss- K^+ 、ss- Ca^{2+} 、ss- SO_4^{2-} . 结果表明, 东海大气气溶胶中海盐组分对总水溶性无机离子的贡献平均为 38%, 对颗粒物质量的贡献约为 21%.

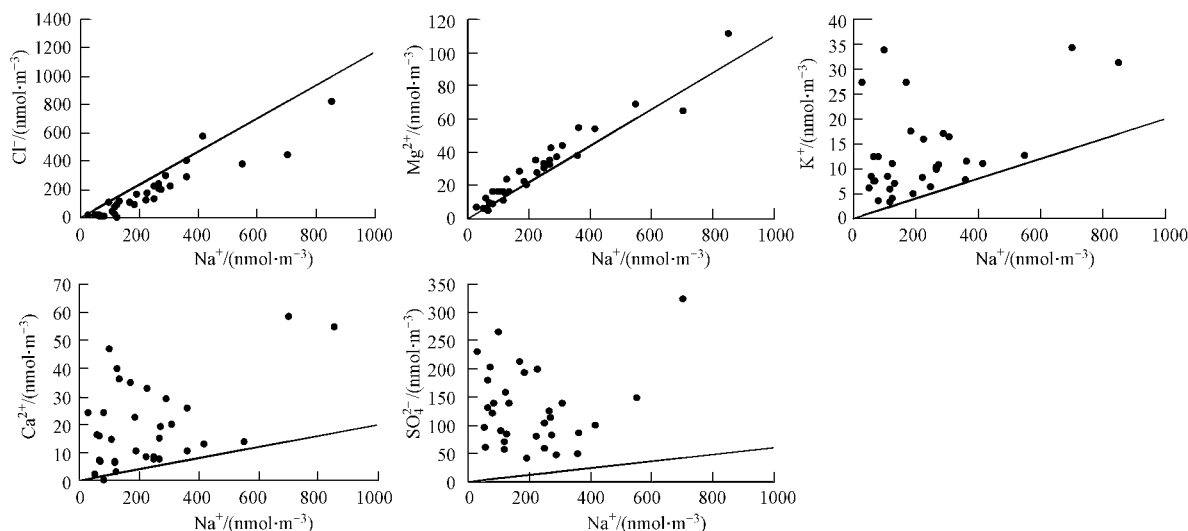


图4 东海气溶胶中 Cl^- 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 和 Na^+ 之间的关系(图中直线代表主要离子与 Na^+ 在海水中的关系)

Fig. 4 Relationship between Cl^- , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} and Na^+ in the aerosols over the East China Sea (Solid lines indicate relations of major ions to Na^+ in seawater)

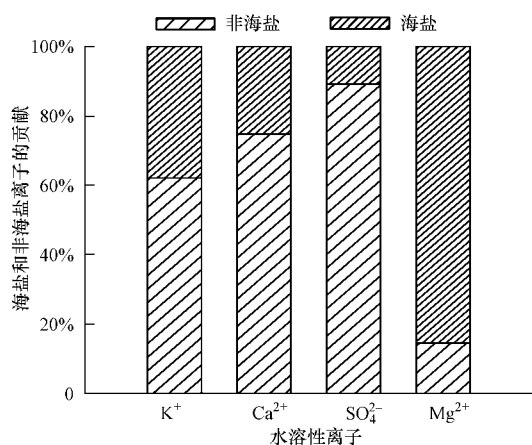


图5 东海气溶胶中海盐和非海盐离子的贡献

Fig. 5 Contributions of sea salt and non-sea salt ions in aerosols over the East China Sea

大气气溶胶中的 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 主要来自人为污染,化石燃料燃烧排放的 SO_2 、 NO_x 以及农业化肥使用和牲畜释放的 NH_3 是这些离子的气相前体物(Gabriel *et al.*, 2002; Kocak *et al.*, 2004). SO_2 、 NO_x 、 NH_3 等通过气-粒转化反应生成二次气溶胶是颗粒物中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 的主要来源(Zhuang *et al.*, 1999). 因此,这3种离子是典型的二次成因无机气溶胶组分. 由于海盐对气溶胶中的 SO_4^{2-} 也有一定的贡献,为讨论人为污染的影响,计算气溶胶中二次源组分的贡献时采用 nss-SO_4^{2-} 的浓度. 东海大气气溶胶中二次源对总水溶性无机离子的贡献平均为 57%,对颗粒物质量的贡献约为 30%. 在人

为二次源的水溶性无机组分中,以 SO_4^{2-} 的贡献最大,约为 60%, NO_3^- 和 NH_4^+ 的贡献分别约为 25% 和 15%.

3.3 东海气溶胶中主要水溶性离子的粒径分布

东海气溶胶中 Na^+ 和 Cl^- 主要分布在粗粒子上(图6),分别为其总浓度的 64% 和 72%,表明 Na^+ 和 Cl^- 主要来自海盐源. 但不同季节 Na^+ 和 Cl^- 的峰值粒径范围变化较大,这可能是由于海盐粒子本身的粒径范围较宽. Kerminen 等(2000)曾报道大多数的海盐粒子的粒径范围为 $1 \sim 5 \mu\text{m}$,但高海盐气溶胶样品其粒子直径大部分 $> 5 \mu\text{m}$,低海盐气溶胶样品中 Na^+ 和 Cl^- 则主要集中在细粒子上. Na^+ 和 Cl^- 在 $< 1.1 \mu\text{m}$ 细粒子中的少量分布,可解释为来自燃煤源的贡献(Wang *et al.*, 2005). 气溶胶中约 77% 的 Mg^{2+} 出现在粗粒子上,粒径分布与 Na^+ 、 Cl^- 的相似,说明有相当数量的 Mg^{2+} 来自海盐的贡献.

东海气溶胶中约 77% 的 SO_4^{2-} 分布在细粒子上,冬季 SO_4^{2-} 的峰值出现在 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$ 的核膜态上,春、夏季其峰值出现在 $0.65 \sim 1.10 \mu\text{m}$ 的积聚模态上. 从冬季到夏季, SO_4^{2-} 的峰值从核膜态向积聚模态的转移,与春、夏季相对湿度高于冬季有关,因为高湿度可能是形成积聚模态 SO_4^{2-} 的重要原因(徐宏辉等 2007). 气溶胶中 NH_4^+ 也主要分布在细粒子上(约为 90%),与 SO_4^{2-} 相似,冬季和春、夏季的峰值分别出现在核膜态和积聚模态上. 这一结果说明了 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 在细粒子中具有相似的累积过

程. NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 的相关系数为 0.919, 也说明了二者经历了相似的气-粒转化过程.

不同季节 NO_3^- 的粒径分布明显不同, 冬季主要分布在细粒子上(约 70%), 春、夏季则主要集中在粗粒子上, 分别为 NO_3^- 总浓度的 81% 和 96%. 这表明不同季节 NO_3^- 的形成机理不同, 冬季可能主要来自气相反应, 春、夏季则主要是非均相反应的结果(石金辉等, 2010). 不同季节 K^+ 多出现在细粒子上, 约为 K^+ 总浓度的 60%, 其峰值粒径均出现在 $0.65 \sim 1.10 \mu\text{m}$, 研究表明, 生物质燃烧产生的 K^+ 主要分布在 $< 1 \mu\text{m}$ 的细粒子中(Gabriel *et al.*, 2002) 这说明东海气溶胶中的 K^+ 主要来自生物质

燃烧. 另外, K^+ 在粗粒子上也有一定的分布, 这可能是海盐源的影响. Ca^{2+} 在不同季节均集中在粗粒子上(约 75%), 峰值粒径为 $2.1 \sim 3.3 \mu\text{m}$ 或 $3.3 \sim 4.7 \mu\text{m}$, 说明其主要来自土壤风沙尘(Arimoto *et al.*, 1996).

总体而言, Na^+ 、 Cl^- 和 Mg^{2+} 的粒径分布范围较宽, 其浓度峰值主要出现在 $3.3 \sim 7.0 \mu\text{m}$ 的粗粒子上; Ca^{2+} 的峰值出现在 $2.1 \sim 4.7 \mu\text{m}$ 的粗粒子上; SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 K^+ 的峰值出现在 $0.43 \sim 1.10 \mu\text{m}$ 的细粒子上; NO_3^- 的粒径分布季节变化明显, 冬季峰值出现在 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$ 的细粒子上, 春、夏季出现在 $3.3 \sim 4.7 \mu\text{m}$ 的粗粒子上.

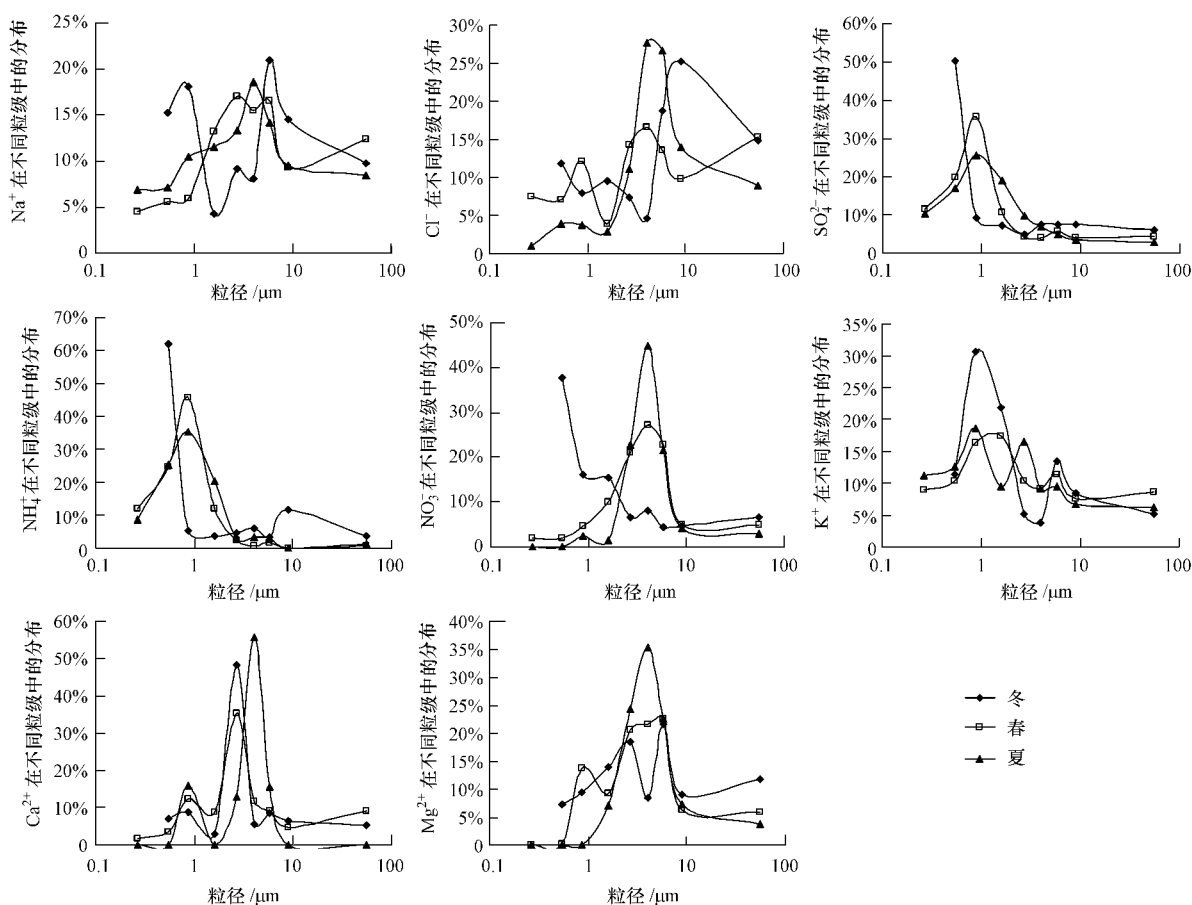


图 6 东海气溶胶中水溶性离子的粒径分布

Fig. 6 Size distribution of water soluble ions in aerosols over the East China Sea

3.4 东海大气气溶胶中化学组分的来源

3.4.1 因子分析法 采用因子分析法判别东海大气气溶胶可能的来源, 表 1 给出了方差最大旋转矩阵因子分析的结果. 根据各组分的载荷大小, 确定东海气溶胶主要来自 3 个因子的贡献, 其累积贡献率为 89.8%, 说明选择这 3 个因子包含了气溶胶中

各组分的绝大部分信息, 可以解释气溶胶的主要来源.

因子 1 对 NH_4^+ 、 K^+ 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 有高的载荷, 分别为 0.908、0.881、0.868、0.741, 对 Ca^{2+} 的载荷也较高, 为 0.608. NO_3^- 、 SO_4^{2-} 主要来自化石燃料的燃烧, K^+ 主要来自生物质燃烧(Gabriel *et al.*, 2002;

Kocak *et al.*, 2004) , NH_4^+ 来自化肥的使用和动物的释放 (Zhao *et al.*, 1994) , Ca^{2+} 可来自建筑工地 (如 CaSO_4) (Wang *et al.*, 2006) ,因此,因子 1 代表人为污染源;因子 2 对 Na^+ 、 Mg^{2+} 和 Cl^- 有高的载荷,分别为 0.952、0.972、0.967,其他组分的载荷均较小,表明其代表海洋源 (Lee *et al.*, 2000);因子 3 只对 Ca^{2+} 和 TSP 有高的载荷,分别为 0.833 和 0.899, Ca^{2+} 可来自地壳风化 (如 CaCO_3) (Kang *et al.*, 2004) ,土壤颗粒对大气颗粒物质量有较大贡献,因此,因子 3 代表地表扬尘源.由因子的贡献率可知,人为污染源对东海气溶胶样品中化学组分总变化的贡献为 53.6%,海洋源的贡献为 28.9%,地表扬尘的贡献为 7.3%.

表 1 东海大气气溶胶中化学组分的因子矩阵和可能来源

Table 1 Factor component matrixes and corresponding probable sources for aerosols collected over the East China Sea

组分	载荷		
	因子 1	因子 2	因子 3
Cl^-	0.079	0.967	0.096
SO_4^{2-}	0.741	-0.345	0.334
NO_3^-	0.868	0.212	0.218
Na^+	0.168	0.952	0.098
NH_4^+	0.908	-0.002	0.289
K^+	0.881	0.328	0.154
Mg^{2+}	0.143	0.972	-0.012
Ca^{2+}	0.608	-0.215	0.833
TSP	0.361	0.142	0.899
因子贡献率	53.6%	28.9%	7.3%
累计贡献率	53.6%	82.5%	89.8%
可能来源	人为污染源	海洋源	地表扬尘

3.4.2 $\text{NO}_3^- / \text{SO}_4^{2-}$ 比值法 气溶胶中 NO_3^- 与 SO_4^{2-} 的质量比值常被用来表征移动污染源和固定污染源对大气中氮和硫的相对贡献大小 (Arimoto *et al.*, 1996; Yao *et al.*, 2002). 在我国,汽油和柴油燃烧释放的 NO_x 和 SO_x ,其比值分别为 13:1 和 8:1,煤燃烧释放的 NO_x 与 SO_x 的质量比为 1:2 (Kato, 1996). 因此,气溶胶中 $\text{NO}_3^- / \text{SO}_4^{2-}$ 的比值较高可代表移动污染源对大气中氮、硫的贡献大于固定污染源.

由于海洋源对气溶胶中的 SO_4^{2-} 也有一定的贡献,为讨论人为污染的影响,计算时采用气溶胶中非海盐硫酸盐 (nss-SO_4^{2-}) 的质量浓度.东海大气气溶胶中 $\text{NO}_3^- / \text{nss-SO}_4^{2-}$ 为 0.02 ~ 0.98,平均为 0.45 ± 0.25,明显低于上海的比值 (0.83, 2003—2005 年, Wang *et al.*, 2006),也显著低于黄海 (0.96, 2005 年,于丽敏等, 2007),这表明与黄海和上海大气气

溶胶中的 NO_3^- 受移动污染源的影响更大,东海大气气溶胶受固定污染源的影响更显著.

4 结论 (Conclusions)

1) 东海大气气溶胶中总水溶性离子浓度为 13.51 ~ 95.28 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,冬季高于春、夏季.水溶性组分中以 SO_4^{2-} 的质量浓度最高, Cl^- 、 Na^+ 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 的浓度次之, K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 PO_4^{3-} 的浓度较低.

2) 海盐离子和二次离子 (nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+) 对东海气溶胶中总水溶性离子的贡献分别为 38% 和 57%,对颗粒物质量的贡献分别为 21% 和 30%.

3) 气溶胶中 Na^+ 、 Cl^- 和 Mg^{2+} 的峰值主要出现在 3.3 ~ 7.0 μm 的粗粒子上; Ca^{2+} 的峰值出现在 2.1 ~ 4.7 μm 的粗粒子上; SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 K^+ 的峰值出现在 0.43 ~ 1.10 μm 的细粒子上; NO_3^- 的粒径分布季节变化明显,冬季峰值出现在 0.43 ~ 0.65 μm 的细粒子上,春、夏季出现在 3.3 ~ 4.7 μm 的粗粒子上.

4) 东海气溶胶中的化学组分主要受到化石燃料及生物质燃烧等人为污染源、海洋源和地表扬尘等 3 个因素的影响,其贡献率分别为 53.6%、28.9% 和 7.3%.在化石燃烧污染源中,固定污染源比移动污染源对东海大气气溶胶的影响更显著.

责任作者简介:石金辉 (1968—),女,副教授,主要从事大气环境化学方面的研究工作. E-mail: engroup@ouc.edu.cn.

参考文献 (References):

- Akimoto H, Narita H. 1994. Distribution of SO_2 , NO_x and CO_2 emissions from fuel combustion and industrial activities in Asia with $1^\circ \times 1^\circ$ resolution [J]. *Atmospheric Environment*, 28 (2): 213-225
- Akimoto H. 2003. Global air quality and pollution [J]. *Science*, 302: 1716-1719, doi: 10.1126/science.1092666
- Arimoto R, Duce R A, Savoie D L, *et al.* 1996. Relationships among aerosol constituents from Asia and the North Pacific during PEM-West A [J]. *Journal of Geophysical Research*, 101: 2011-2023
- Ayers G P, Gillett R W, Caine J M, *et al.* 1999. Chloride and bromide loss from sea-salt particles in southern ocean air [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 33: 299-319
- Chen H Y, Chen L D. 2008. Importance of anthropogenic inputs and continental-derived dust for the distribution and flux of water-soluble nitrogen and phosphorus species in aerosol within the atmosphere over the East China Sea [J]. *Journal of Geophysical Research*, 113 (D11): D11303, doi: 10.1029/2007JD009491

肖钟湧, 江洪, 陈健, 等. 2011. 杭州市大气气溶胶光学特性研究[J]. 环境科学学报, 31(8): 1758-1767

Xiao Z Y, Jiang H, Chen J, et al. 2011. Monitoring the aerosol optical properties over Hangzhou using remote sensing data [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 31(8): 1758-1767

杭州市大气气溶胶光学特性研究

肖钟湧¹, 江洪^{1,2,*}, 陈健², 王彬², 江子山¹

1. 南京大学 国际地球系统科学研究所, 南京 210093

2. 浙江农林大学 亚热带森林培育国家重点实验室/浙江省森林生态系统碳循环与固碳减排重点实验室, 杭州 311300

收稿日期: 2010-11-09 修回日期: 2011-01-04 录用日期: 2011-01-17

摘要: 利用太阳分光光度计 (CE-318) 对杭州市地面的气溶胶光学特性进行观测, 并对卫星反演的中分辨率成像光谱仪 (Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer, MODIS) 气溶胶产品进行验证. 结果表明, MODIS 气溶胶产品在杭州地区的精度较高, 3 个站点全部数据回归曲线的斜率和截距分别为 1.02 和 -0.14 (RSME = 0.22, $R^2 = 0.71$). 在此基础上, 利用 MODIS 数据分析了杭州市气溶胶光学特性的时空特征. 结果发现, 在长时间变化尺度上, 气溶胶光学厚度 (AOT) 逐渐增加, 而且波动较大; Ångström 指数 (α 值) 比较平稳, 没有明显的变化趋势, 但是周期性较为明显. AOT 和 α 值的季节变化特征明显, AOT 的最大值和最小值分别出现在春季和冬季, 分别为 0.56 ± 0.19 和 0.39 ± 0.15 ; α 值的最大值和最小值分别出现在夏季和春季, 分别为 1.56 ± 0.23 和 1.07 ± 0.20 . 在空间上, 以城市/工业型气溶胶为主的杭州市区的 AOT (0.76) 较大, α 值 (1.01) 较小; 而植被覆盖较多、人为影响较小且以自然型气溶胶为主的地区的 AOT (0.41) 较小, α 值 (1.43) 较大. 整个杭州市春季的 AOT 普遍高于其它季节, α 值相反.

关键词: 杭州市; 气溶胶光学厚度; Ångström 指数; 中分辨率成像光谱仪 (MODIS); 太阳分光光度计

文章编号: 0253-2468(2011)08-1758-10 中图分类号: X513 文献标识码: A

Monitoring the aerosol optical properties over Hangzhou using remote sensing data

XIAO Zhongyong¹, JIANG Hong^{1,2,*}, CHEN Jian², WANG Bin², JIANG Zishan¹

1. International Institute for Earth System Science, Nanjing University, Nanjing 210093

2. State Key Laboratory of Subtropical Forest Science & Zhejiang Provincial Key Laboratory of Carbon Cycling in Forest Ecosystems and Carbon Sequestration, Zhejiang Agriculture and Forestry University, Hangzhou 311300

Received 9 November 2010; received in revised form 4 January 2011; accepted 17 January 2011

Abstract: We performed long term monitoring of aerosol optical properties using a sun photometer (CE-318) in Hangzhou, and these ground-based remote sensing data were used to validate the Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer (MODIS) aerosol products. The results indicated that the MODIS aerosol product has high accuracy in monitoring the spatial-temporal dynamics of the aerosol over Hangzhou. The slope and intercept of the linear regression of all data from three data monitoring sites and the MODIS aerosol products are 1.02 and -0.14 (RSME = 0.22, $R^2 = 0.71$), respectively. MODIS aerosol products were used to analyze the characteristics of aerosol properties over Hangzhou after they were evaluated. For the temporal evolution, the aerosol optical thickness (AOT) increased with strong fluctuation, while the Ångström exponent (α) value was more stable than AOT, and showed no obvious trend, but a periodic variation. Both AOT and the α value presented remarkable seasonal variation on the temporal scale. The largest AOT appears in spring (0.56 ± 0.19) and the smallest AOT appears in winter (0.39 ± 0.15), however the largest and smallest α appear in summer and spring at

基金项目: 国家重点基础研究发展规划 (973) 项目 (No. 2010CB950702, 2010CB428503); 重大国际合作项目 (No. 200073819); 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (No. 2009AA122001, 2009AA122005); 科技部重大基础性项目 (No. 2007FY110300-8); 浙江省重大科技专项 (No. 2008C13G2100010)

Supported by the National Basic Research Program of China (No. 2010CB950702, 2010CB428503), the State Key International Cooperation Project (No. 200073819), the National High Technology Research and Development Program of China (No. 2009AA122001, 2009AA122005), the State Data Synthesis and Analysis Funds of China (No. 2007FY110300-08) and the Key Project of Zhejiang Province (No. 2008C13G2100010)

作者简介: 肖钟湧 (1979—), 男, 博士研究生, E-mail: xiaozhongyong@gmail.com; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: jianghong_china@hotmail.com

Biography: XIAO Zhongyong (1979—), male, Ph. D. candidate, E-mail: xiaozhongyong@gmail.com; * Corresponding author, E-mail: jianghong_china@hotmail.com

- Gabriel R, Mayol-Bracero O L, Andreae M O. 2002. Chemical characterization of submicron aerosol particles collected over the Indian Ocean [J]. *Journal of Geophysical Research*, 107(D19): 8005, doi: 10.1029/2000JD000034
- Kang G, Collett J R, Jeffrey L, *et al.* 2004. Comparison of the chemical composition of precipitation on the western and eastern coasts of Korea [J]. *Water Air Soil Pollution*, 151: 11–34
- Kato N. 1996. Analysis of structure of energy consumption and dynamics of emission of atmospheric species related to the global environmental change (SO_x , NO_x , and CO_2) in Asia [J]. *Atmospheric Environment*, 30: 2757–2785
- Keene W, Pzenny A, Galloway J, *et al.* 1986. Seasalt corrections and interpretation of constituent ratios in marine precipitation [J]. *Journal of Geophysical Research*, 91(D6): 6647 – 6658, doi: 10.1029/JD091iD06p06647
- Kerminen V M, Teinila K, Hillamo R. 2000. Chemistry of sea-salt particles in the summer Antarctic atmosphere [J]. *Atmospheric Environment*, 34: 2817–2825
- Kocak M, Kubilay N, Mihalopoulos N. 2004. Ionic composition of lower tropospheric aerosols at a Northeastern Mediterranean site: Implications regarding sources and long-range transport [J]. *Atmospheric Environment*, 38: 2067–2077
- Lee B K, Hong S H, Lee D S. 2000. Chemical composition of precipitation and wet deposition of major ions on the Korean peninsula [J]. *Atmospheric Environment*, 34: 563–575
- Lestari P, Oskouie A K, Noll K E. 2003. Size distribution and dry deposition of particulate mass, sulfate and nitrate in an urban area [J]. *Atmospheric Environment*, 37(18): 2507–2516
- Nakamura T, Matsumoto K, Uematsu M. 2005. Chemical characteristics of aerosols transported from Asia to the East China Sea: An evaluation of anthropogenic combined nitrogen deposition in autumn [J]. *Atmospheric Environment*, 39: 1749–1758
- Paerl H W. 1997. Coastal eutrophication and harmful algal blooms: importance of atmospheric deposition and groundwater as “new” nitrogen and other nutrient sources [J]. *Limnology and Oceanography*, 42(5): 1154–1165
- Seto S, Sato M, Hara H. 2001. Source identification of rural precipitation chemistry in Japan [J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 130: 493–498
- Seto S, Nakamura A, Noguchi I, *et al.* 2002. Annual and seasonal trends in chemical composition of precipitation in Japan during 1989–1998 [J]. *Atmospheric Environment*, 36: 3505–3517
- Spokes L J, Yeatman S G, Cornell S E *et al.* 2000. Nitrogen deposition to the eastern Atlantic Ocean, the importance of south-easterly flow [J]. *Tellus*, 52B: 37–49
- 石金辉, 张云, 李瑞芃, 等. 2010. 东海大气气溶胶中无机氮组分的分布特征 [J]. *环境科学*, 31(12): 2835–2843
- Shi J H, Zhang Y, Li R P, *et al.* 2010. Distributions of inorganic nitrogen species in atmospheric aerosols over the East China Sea [J]. *Environmental Science*, 31(12): 2835–2843 (in Chinese)
- Uematsu M, Toratani M, Kajino M. *et al.* 2004. Enhancement of primary productivity in the western North Pacific caused by the eruption of the Miyake-jima Volcano [J]. *Geophysical Research Letter*, 31: L06106, doi: 10.1029/2003GL018790
- 王琨, 胡敏. 2000. 青岛沿海大气气溶胶中氯亏损的研究 [J]. *环境科学学报*, 20(S1): 40–43
- Wang M, Hu M. 2000. Chloride depletion in Qingdao coastal aerosol [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 20(S1): 40–43 (in Chinese)
- 王文兴, 刘宏杰, 张万华, 等. 1997. 我国东部沿海地区酸雨来源研究 [J]. *中国环境科学*, 17(5): 387–392
- Wang W X, Liu H J, Zhang W H *et al.* 1997. The origins of acid rain in the eastern coastal areas in China [J]. *China Environmental Science*, 17(5): 387–392 (in Chinese)
- Wang Y, Zhuang G S, Tang A H *et al.* 2005. The ion chemistry and source of $\text{PM}_{2.5}$ aerosol in Beijing [J]. *Atmospheric Environment*, 39: 3771–3784
- Wang Y, Zhuang G S, Zhang X Y, *et al.* 2006. The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of $\text{PM}_{2.5}$ and TSP aerosol in Shanghai [J]. *Atmospheric Environment*, 40: 2935–2952
- 徐宏辉, 王跃思, 温天雪, 等. 2007. 北京大气气溶胶中水溶性无机离子的粒径分布和垂直分布 [J]. *环境科学*, 28(1): 14–19
- Xu H H, Wang Y S, Wen T X, *et al.* 2007. Size distributions and vertical distributions of water soluble ions of atmospheric aerosol in Beijing [J]. *Environmental Science*, 28(1): 14–19 (in Chinese)
- Yao X, Chan C K, Fang M, *et al.* 2002. The water-soluble ionic composition of $\text{PM}_{2.5}$ in Shanghai and Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 36: 4223–4234
- Yeatman S G, Spokes L J, Jickells T D. 2001. Comparisons of coarse-mode aerosol nitrate and ammonium at two polluted coastal sites [J]. *Atmospheric Environment*, 35(7): 1321–1335, doi: 10.1016/S1352-2310(00)00452-0
- 于丽敏, 祁建华, 孙娜娜, 等. 2007. 南、黄海及青岛地区大气气溶胶中无机氮组分的研究 [J]. *环境科学学报*, 27(2): 319–325
- Yu L M, Qi J H, Sun N N, *et al.* 2007. Study on inorganic nitrogen of aerosol in the Qingdao area and over the Yellow Sea and the South China Sea [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 27(2): 319–325 (in Chinese)
- Zhang G S, Zhang J, Liu S M. 2007. Characterization of nutrients in the atmospheric wet and dry deposition observed at the two monitoring sites over Yellow Sea and East China Sea [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 57: 41–57
- Zhang J, Zou L, Wu Y, *et al.* 2004. Atmospheric wet deposition and change in phytoplankton biomass in the surface ocean [J]. *Geophysical Research Letters*, 31: L11310, doi: 10.1029/2004GL019464
- Zhang J, Wu Y, Liu C L, *et al.* 2002. Major components of aerosols in North China: desert region and the Yellow Sea in the spring and summer of 1995 and 1996 [J]. *Journal of Atmospheric Sciences*, 59: 1515–1532
- Zhao D, Wang A. 1994. Estimating of anthropogenic ammonia emissions in Asia [J]. *Atmospheric Environment*, 28A: 689–694
- Zhuang H, Chan K C, Fang M, *et al.* 1999. Size distributions of particulate sulfate, nitrate, and ammonium at a coastal site in Hong Kong [J]. *Atmospheric Environment*, 33: 843–853