

冬季中国东海大气气溶胶中水溶性离子的组成与来源分析

何玉辉, 杨桂朋*, 张洪海

(中国海洋大学海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 青岛 266100)

摘要: 运用离子色谱对 2009 年冬季中国东海大气气溶胶中水溶性离子 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CH_3SO_3^- (MSA)、 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 进行了测定, 同时由 SPSS (statistical package for social sciences) 软件进行相关性分析探讨其来源. 分析结果表明, 气溶胶中二次离子 (非海盐硫酸盐 nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+) 浓度最高, 占总测定离子的 78.4%. 阴阳离子当量浓度平衡表明气溶胶中酸性离子中和不充分, NH_4^+ 在不同化合物中的计量比表明 NH_4HSO_4 是气溶胶中 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 的主要结合形式. 气溶胶中甲基磺酸 (MSA) 的浓度较低, 平均值为 $(0.0088 \pm 0.0037) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. 通过计算发现海盐硫酸盐对总硫酸盐的贡献为 4.5%, 生源硫酸盐对非海盐硫酸盐 (nss-SO_4^{2-}) 的贡献为 1.4%, 表明人为输入是中国东海大气气溶胶中硫酸盐的主要来源. 另外, 气溶胶中 $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 为 1.08, 反映了近年来中国能源结构调整的效果.

关键词: 大气气溶胶; 可溶性离子; 甲基磺酸; 东海海域; 非海盐硫酸盐

中图分类号: X142; X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)08-2197-07

Composition and Source of Atmosphere Aerosol Water Soluble Ions over the East China Sea in Winter

HE Yu-hui, YANG Gui-peng, ZHANG Hong-hai

(Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: With the ion chromatographic method, the water-soluble ion concentrations of Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CH_3SO_3^- (MSA), Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} and Ca^{2+} in the atmospheric aerosol over the East China Sea in winter 2009 was determined and the sources of these ions was investigated through correlation analysis by SPSS (statistical package for social sciences) software. The results indicated that the concentrations of secondary ions in aerosol were the highest (non-sea-salt sulfates nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+), accounting for 78.4% of total determining ions. The calculation results of equivalent concentration of anions and cations showed that the acid ions of aerosol were neutralized inadequately. The stoichiometry of NH_4^+ in different compounds showed that NH_4HSO_4 was the main binding form of NH_4^+ and SO_4^{2-} in the aerosol. The concentration of methanesulfonic acid (MSA) was low, and the average value was $(0.0088 \pm 0.0037) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. According to calculation, the contribution of sea-salt sulfates was 4.5% to total sulfates, and that of biogenous sulfates was 1.4% to non-sea-salt sulfate (nss-SO_4^{2-}), showing that human input was the main source of sulfates in aerosol over the East China Sea. In addition, $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ in the aerosol was 1.08, reflecting that China's energy structure adjustment played an important role in recent years.

Key words: atmosphere aerosol; water-soluble ion; methanesulfonic acid (MSA); East China Sea; non-sea-salt sulfate

大气气溶胶产生于气-粒转化过程, 在大气过程中扮演着重要角色, 主要通过散射或吸收太阳光影响气候系统的辐射平衡进而对气候造成直接和间接影响^[1,2], 同时还在云的形成、能见度、云雨雾的酸化以及污染物的运输过程中起重要作用, 因此大气气溶胶在全球气候变化和环境质量评价中不容忽视^[3,4]. 研究大气气溶胶中水溶性离子的组成及来源, 对于了解气溶胶的分布和人为活动对气溶胶的影响具有重要意义. 近年来关于气溶胶研究的报道很多^[5-9], 但是主要以陆地研究和海洋区域固定采样报道居多^[10-12], 而对于东海区域走航采集样品以及 NH_4^+ 与

SO_4^{2-} 在气溶胶的结合形式的研究相对缺乏.

经研究发现, 中国东部近海受人为活动影响较大, 从而导致了海洋气溶胶中二次离子 (SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+) 浓度比远海高得多^[13], 其中 SO_4^{2-} 又具有极强的吸水性, 在云的形成过程中起成核作用, 可

收稿日期: 2010-08-17; 修订日期: 2010-10-16

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (41030858); 国家杰出青年科学基金项目 (40525017); 山东省科技攻关项目 (2006GG2205024); 教育部“长江学者”奖励计划项目; 山东省“泰山学者”建设工程专项

作者简介: 何玉辉 (1984 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为海洋大气气溶胶, E-mail: hyh410621@163.com

* 通讯联系人, E-mail: gpyang@ouc.edu.cn

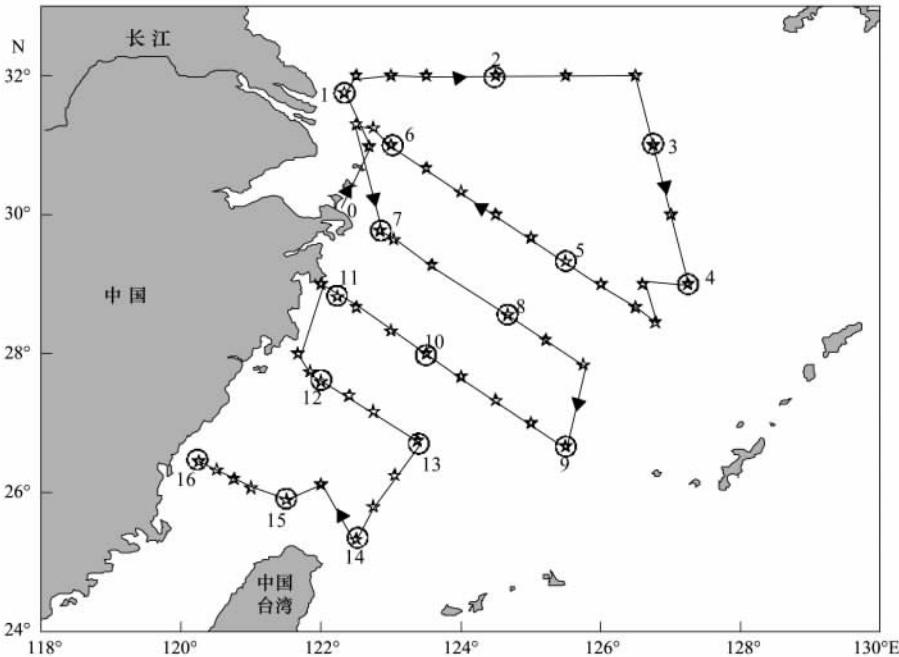
以直接影响大气湿沉降;而 NO_3^- 、 NH_4^+ 对海洋营养物质循环具有重要意义,因此受到人们的广泛关注和重视.为了探讨人为活动对海洋气溶胶的影响以及海陆环境系统间的相互作用,本研究对冬季中国东海上空气溶胶中的水溶性离子进行了定量分析,进一步确定了其来源、性质、 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 的结合形式,并分析了不同因素对气溶胶分布的影响,以期探讨我国东海大气的化学组成以及环境效应提供了最新的研究资料.

1 材料与方 法

2009 年冬季(12 月 23 日~1 月 4 日)搭载“东方红 2 号”科学调查船在中国东海海域进行大气气溶胶采集(如图 1),共采集样品 18 个(包括 2 个空白样品).采用大流量采样器(KB-1000,青岛金仕达电子科技有限公司),以高效 Whatman41 玻璃纤维(Whatman 公司,英国)滤膜为介质;采样头距海平面约 10 m,采样时间为 12 h,流量为 $1.05\text{ m}^3/\text{min}$ ($\pm 5\%$),且只在行船时开启以避免船体污染;采样开始记录相关参数,期间不间断记录,结束后对折滤膜放入洁净的聚乙烯封口袋中于 -20°C 冷冻保存(事先编号),整个操作过程均使用一次性塑料手套

以防止污染样品.

实验操作于中国海洋大学海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室完成.样品预处理是截取样品滤膜采样面积的 $1/4$,置于 15 mL 离心管中,加入 10 mL 超纯水(Milli-Q System,电阻率 $> 18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$,Millipore Co.),于冰水浴中超声萃取,提取液经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ (天津津腾,水洗一次性针头过滤器)滤膜过滤,定溶,待分析.阴离子(Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等)测定使用离子色谱(ICS-3000,美国戴安公司)AS11-HC 分离柱,以 $30\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KOH 为淋洗液,流速 $1.2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,检出限($S/N=3$)低于 $0.02\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;甲基磺酸(MSA)使用(ICS-3000,美国戴安公司)AS11-HC 分离柱,以 $5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KOH 为淋洗液,流速 $1.2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 进行单独测量,检出限低于 $0.02\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;阳离子(K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 等)测定使用(ICS-90,美国戴安公司,)CS12A 分离柱以 $20\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的甲磺酸为淋洗液,流速 $1.05\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,检出限低于 $0.01\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,测量相对标准偏差低于 5% .为保证数据准确可靠,在测量过程中插入质控样.其中非海盐硫酸盐(nss-SO_4^{2-})的浓度以 Na^+ 为参比元素(假定 Na^+ 全部来源于海洋)计算后从总浓度中扣除而得^[14].



注:图中▼代表航向,★代表站位,○代表换膜站位,数字代表样品编号

图 1 大气气溶胶样品采样区域和走航轨迹示意

Fig. 1 Study area and cruise track of collecting the aerosol samples

2 结果与讨论

2.1 气溶胶的组成及浓度水平

本研究对样品中主要水溶性离子 (Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CH_3SO_3^- (MSA)、 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等)进行了定量分析.表 1 列出了主要水溶性离子的统计值,气溶胶载量(阴阳离子浓度总和)平均为 $33.41\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,最小值和最大值分别为 $19.16\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $52.13\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,空白样品中各离子浓度均低于检出限,因此对分析测定无影响.同时发现各离子浓度与 Nakamura 等^[15]研究的秋季中国东海东部大气气溶胶载量存在差别(季节与采样区域差别).

分析结果表明,气溶胶中二次离子 (nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+)对总测定离子的贡献达到了 78.4%,其中 nss-SO_4^{2-} 浓度最高, NO_3^- 次之, NH_4^+ 浓度明显低于前两者,原因可能是冬季化石燃料燃烧取暖导致 nss-SO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度水平高,而冬季农业活动中化肥使用量的减少及生物活动不频繁导致 NH_4^+ 浓度相对较低.分析结果发现 Cl^- 和 Na^+ 对总测定离子的贡献为 20.9%,且二者当量浓度比例(1.49)较本

体海水中 1.18 的值高,对现场采集的气象资料分析,发现平均风速为 $8.6\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,且以东北风向为主,由此推测原因可能是冬季海面高风速^[16]使较多海盐离子进入大气并与气相 H_2SO_4 和 HNO_3 发生异相反应进而形成高含 Cl^- 、 Na^+ 颗粒物.气溶胶中 MSA 浓度最低,与 2007 年秋末相同海域的调查结果(平均值为 $0.0081\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\pm0.0047\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)相接近^[17].其余离子浓度依次为 $\text{Ca}^{2+}>\text{K}^+>\text{Mg}^{2+}$,对 Ca^{2+} 和 K^+ 进行分析,发现二者浓度变化趋势一致,且对总离子贡献分别为 4.7% 和 1.4%;在金属阳离子中 Mg^{2+} 浓度最低,分析结果显示其相对标准偏差最小仅为 6.5%,对总离子贡献量仅为 1.2%.另外,根据气溶胶中各种水溶性离子浓度变化与采样位置离海岸的远近对比分析,发现大多数离子 (Na^+ 、 Cl^- 、 Mg^{2+} 除外)浓度由近岸至远海呈现递减趋势,例如近岸采集的 7 号样品气溶胶总载量 ($45.71\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)较远海 9 号样品 ($30.57\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)高,其中二次离子浓度分别为 $37.44\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $18.78\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,此结论与 Parungo 等^[18]报道的规律基本一致.

表 1 2009 年冬季中国东海大气气溶胶中主要水溶性离子浓度统计值/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 1 Statistics of main soluble ions concentrations in atmosphere aerosols over the East China Sea during winter 2009/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

项目	K^+	Ca^{2+}	Na^+	Mg^{2+}	NH_4^+	nss-SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-	MSA
最小值	0.26	0.42	0.31	0.12	1.60	5.31	0.84	3.60	0.004 5
最大值	0.88	3.51	7.83	1.13	4.61	23.39	16.00	18.49	0.021
平均值 ¹⁾	0.51	1.68	2.26	0.43	2.69	11.87	5.17	10.98	0.008 8
文献[15]	N. D	0.58	N. D	N. D	3.1	12	N. D	2.3	0.033

1) $n=16$; N. D:Not Detected

2.2 主要离子间的相关性及来源分析

运用 SPSS (statistical package for social sciences) 软件对样品中主要水溶性离子做相关性分析(表 2).对样品中 Mg^{2+} 、 Na^+ 进行线性拟合,发现其回归结果 ($\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+=0.13$)与本体海水中比值 ($\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+=0.12$)^[19]基本一致,结合采样区域说明二者主要来自海洋源,另外矩阵图显示 Cl^- 和 Mg^{2+} 、 Cl^- 和 Na^+ 的相关性系数分别为 0.99 和 0.96,此结果表明 Cl^- 与它们有相似的主要来源,即海洋源.一般认为 Ca^{2+} 主要来源于土壤和岩石风化以及近岸建筑活动^[3],通过河流输入和大气输送的方式进入大气形成气溶胶,矩阵分析显示 Ca^{2+} 与 Mg^{2+} 的相关系数为 0.60(明显相关),同时还发现所有样品中 $c(\text{C}_{\text{Ca}}^{2+})/c(\text{C}_{\text{Na}}^+)$ 为 0.74,较本体海水中的比值(0.25)大得多,因此将 Ca^{2+} 来源归为陆源和

海洋源的混合源^[20].

在农业活动中使用的化肥,动物排泄物及尸体腐烂过程中都会产生 NH_4^+ 或者其前体物质 NH_3 ,由于采样海域有多条河流(长江、珠江、钱塘江、甬江等)输入,且涵盖舟山渔场整个区域(生物量大),同时还发现样品中 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 和 NO_3^- (具体讨论见下文)的相关性系数分别为 0.63 与 0.76,因此将样品中 NH_4^+ 的主要来源归为人为源和自然源.矩阵图显示样品中 K^+ 与 Ca^{2+} 的相关系数为 0.48,说明它们可能具有相似的特征和来源,与 Na^+ 及 Cl^- 的相关性系数为 0.28 和 0.35,表明 K^+ 可能受海洋的影响,而 K^+ 通常被认为是生物物质燃烧的重要指标^[21],因此,结合上述讨论及分析将 K^+ 的来源也归为陆源与海洋源的混合源.

表 2 主要水溶性离子浓度间相关性分析¹⁾

Table 2 Correlations between major soluble ion concentrations

	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻
Na ⁺	1							
NH ₄ ⁺	-0.16	1						
K ⁺	0.28	0.71 **	1					
Mg ²⁺	0.96 **	-0.15	0.35	1				
Ca ²⁺	0.40	0.067	0.48	0.60 *	1			
SO ₄ ²⁻	0.062	0.63 **	0.51 *	0.00	0.15	1		
NO ₃ ⁻	-0.21	0.76 **	0.59 *	-0.05	0.47	0.41	1	
Cl ⁻	0.99 **	-0.056	0.35	0.96 **	0.42	0.079	-0.12	1

1) *n* = 16, * 表示显著水平为 0.05, ** 表示显著水平为 0.01

2.3 阴阳离子平衡及 NH₄⁺ 与 SO₄²⁻ 的结合形式

2.3.1 阴阳离子平衡

阴阳离子当量浓度计算公式:

$$\sum \text{Cation} = \frac{\text{Na}^+}{23.0} + \frac{\text{K}^+}{39.08} + \frac{\text{NH}_4^+}{18.04} + \frac{\text{Ca}^{2+}}{20.004} + \frac{\text{Mg}^{2+}}{12.047}$$

(1)

$$\sum \text{Anion} = \frac{\text{Cl}^-}{35.453} + \frac{\text{MSA}^-}{95.11} + \frac{\text{NO}_3^-}{62.005} + \frac{\text{SO}_4^{2-}}{48.03}$$

(2)

根据当量浓度进行线性拟合,结果(图 2)显示阴阳离子间呈现良好的线性关系($r = 0.89, p < 0.0001$),表明样品中各种主要离子测量完全且数据可靠,但由于线性方程斜率 > 1 ,说明气溶胶中碱性离子对酸性离子中和不完全,即 $(\text{Ca}^{2+} + \text{NH}_4^+) < (\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$,因此表现为酸性.此研究结果与 Lai 等^[22]在中国南方沿海城市采集的降水呈酸性的调查结果相一致,而与 Hatakeyama 等^[23]研究的渤海及山东半岛近海气溶胶呈中性的研究结果不同,其

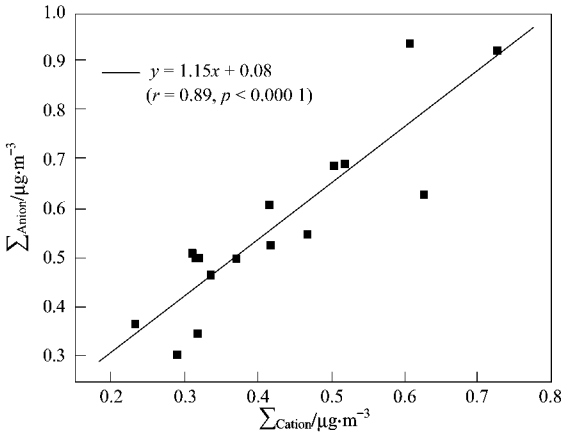


图 2 阴阳离子平衡

Fig. 2 Equilibrium of cations and anions

原因可能在于北方干旱半干旱地区沙尘中丰富的 CaCO₃ 及农业活动释放的碱性气体(NH₃)对大气中酸性气体的中和作用所致^[17].

2.3.2 气溶胶中 NH₄⁺ 与 SO₄²⁻ 的结合形式

NH₄⁺ 在气溶胶中与 Cl⁻ 和 NO₃⁻ 的结合形式相对单一,但与 SO₄²⁻ 却存在 2 种结合形式,为了探究中国东海大气气溶胶中 NH₄⁺ 与 SO₄²⁻ 的主要结合形式,为此笔者根据 NH₄⁺ 在不同化合物中化学计量比例对其进行了计算.方程(3)是以 NH₄NO₃ 和 NH₄HSO₄ 为基础的公式,方程(4)是以 NH₄NO₃ 和 (NH₄)₂SO₄ 为基础的公式^[18](*c* 代表气溶胶中离子浓度).

$$c_{\text{cal}(1)}(\text{NH}_4^+) = 0.29c_{\text{NO}_3^-} + 0.19c_{\text{SO}_4^{2-}}$$

(3)

$$c_{\text{cal}(1)}(\text{NH}_4^+) = 0.29c_{\text{NO}_3^-} + 0.38c_{\text{SO}_4^{2-}}$$

(4)

由图 3(a)可以看出,NH₄⁺ 的测量值与理论值线性拟合结果较好($R = 0.91, p < 0.0001$),以 NH₄HSO₄ 和 (NH₄)₂SO₄ 形式存在的 NH₄⁺ 斜率分别为 1.59 与 2.29,说明冬季气溶胶中 NH₄⁺ 与 SO₄²⁻ 主要结合为 NH₄HSO₄.但是 2 种形式线性方程截距都不为 0,说明 SO₄²⁻ 与 NO₃⁻ 不仅与 NH₄⁺ 形成了化合物,还可能存在其它形式的硫酸盐与硝酸盐,如 K₂SO₄ 和 KNO₃(表 2).图 3(b)是 SO₄²⁻ 与 NH₄⁺ 的线性关系,线性方程为 $y = 0.13x + 1.16$ ($R = 0.63, p < 0.0001$),根据 NH₄⁺ 与 SO₄²⁻ 生成 NH₄HSO₄ 和 (NH₄)₂SO₄ 当量关系^[24]分别为 0.5 与 1.0 可知,二者的主要结合形式为 NH₄HSO₄.综合以上 2 种结果,表明 NH₄HSO₄ 是冬季中国东海气溶胶中 NH₄⁺ 与 SO₄²⁻ 的主要结合形式,与 Lai 等^[22]研究的冬季中国东部沿海城市主要为 (NH₄)₂SO₄ 的结果不同,原因可能为:一是采样区域存在差异,二可能是气溶胶中离子在陆海转移过程中发生复杂化学反应导致部分损失^[25].

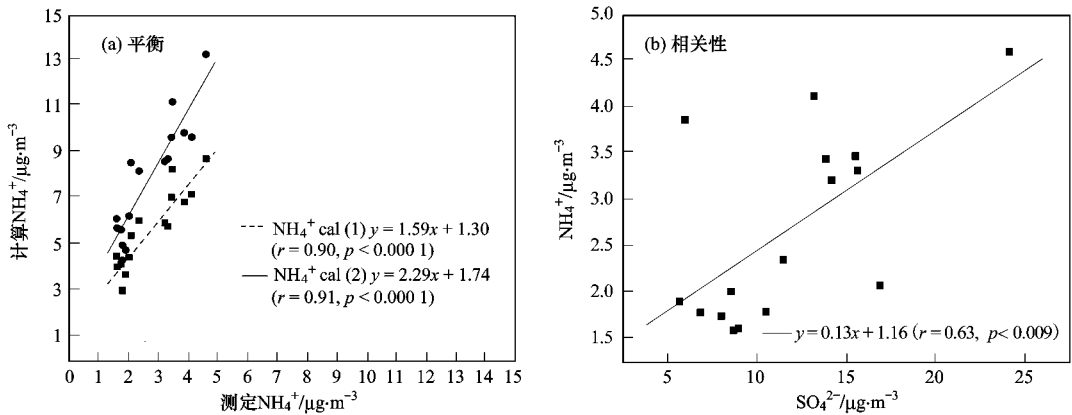


图3 铵离子的平衡及铵与硫酸根的相关性

Fig. 3 Ammonia equilibrium and the correlation of ammonia and sulfate radical

2.3.3 MSA 与 nss-SO_4^{2-}

经过海-气交换进入大气中的二甲基硫 (DMS) 被认为是海洋气溶胶中 MSA 的唯一来源^[25]. 本研究测定的冬季气溶胶中 MSA 浓度在 $0.0045 \sim 0.021 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 之间, 平均值仅为 $(0.0088 \pm 0.0037) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 明显低于 Nakamura 等^[15] 报道的秋季中国东海海域上空大气中 MSA 的浓度为 $(0.033 \pm 0.005) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 的研究结果. 这是由于 DMS 主要来源于海洋浮游植物, 且浮游植物存在明显的季节性差异, 从而使 DMS 的释放量存在周期性, 最终导致 MSA 浓度季节性变化显著^[27]. 另外, MSA 在低温时 pH 较小, 对天然降水的酸度存在一定贡献, 是造成酸雨 (尤其是海洋区域) 不可忽略的天然因素^[28], 可能对本研究中气溶胶呈酸性有一定的贡献.

海洋大气气溶胶中 SO_4^{2-} 的来源包括海盐硫酸盐 (ss-SO_4^{2-}) 和 nss-SO_4^{2-} , 其中 nss-SO_4^{2-} 主要来自前体气体 SO_2 和 DMS 的氧化过程. 为探究硫酸盐的主要来源和受人为活动影响的程度, 从以下 2 个方面进行讨论, 一是通过气溶胶中 Na^+ 的浓度换算 ss-SO_4^{2-} 对总硫酸盐的贡献率^[13], 结果为 4.5%; 二是计算生源硫化物 DMS 氧化对 nss-SO_4^{2-} 的贡献率, 在受人为活动影响小的大洋区域, nss-SO_4^{2-} 和 MSA 是 DMS 的主要稳定产物且二者浓度比例较为稳定; 而在受人为活动影响较大的近海, nss-SO_4^{2-} 大部分来源于人为输入, 但 MSA 依然来源于大气 DMS 的氧化, 因此将 MSA 作为 DMS 的稳定氧化产物来估算生源硫酸物对 nss-SO_4^{2-} 的贡献率^[9,14]. 以采样纬度范围为基础, 以常用的生源硫酸盐/MSA = 19 进行估算 (即生源硫酸盐 = MSA $\times$ 19), 根据上述公式

计算得到中国东海生源硫化物对非海盐硫酸盐的贡献为 1.4%, 与 Arimoto 等^[29] 报道的近海气溶胶中海洋生物释放的生源硫化物对总 nss-SO_4^{2-} 的贡献率 < 10% 的研究结果相一致. 综合上述 2 个方面的分析表明陆源人为输入是中国东海海域气溶胶中 nss-SO_4^{2-} 的主要来源.

2.4 $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$

污染性气体 SO_2 和氮氧化物 NO_x 是 SO_4^{2-} 与 NO_3^- 的前体, 主要来自燃油、燃煤、以及火山的喷发. 燃煤过程中主要释放 SO_2 , 而燃油过程的排放物主要是 NO_x , 因此可以根据气溶胶中 $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 的比值推测不同地区以何种化石燃料为主^[30] 以及我国能源调整的效果. 数据分析表明样品中 $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 的比值为 1.08, 比张国森等^[31] 报道的嵊泗群岛 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 的均值为 1.39 小. 上述结果反映了中国东海气溶胶中 $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 的比值呈现下降趋势, 原因可能一是污染物从陆地向海洋运输迁移的过程中存在一定程度的亏损现象^[32], 二是我国近年来对能源结构的调整起到了明显的效果, 燃煤量的控制使 SO_2 的释放量的增长趋势有所减缓, 另外, 东部沿海地区经济发展速度快, 机动车数量快速增加, 燃油量呈急剧增长的趋势, 导致了 NO_x 释放呈现上升趋势. 正是上述两方面原因导致了大气中 SO_2/NO_x 的比值下降, 从而导致 $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 比值的下降, 但是由于二者比值仍然大于 1, 说明稳定的释放源对大气颗粒物仍然存在重要贡献.

3 结论

(1) 东海气溶胶可溶性离子含量以二次离子 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 为主, 占到 78.4%, 它们主要受人

为活动输入的影响较大.

(2) 阴阳离子当量浓度计算结果为 ($\text{Ca}^{2+} + \text{NH}_4^+$) < ($\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$), 说明酸性离子中和不充分, 表现为一定的酸性.

(3) NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 在气溶胶中的主要结合形式为 NH_4HSO_4 , 同时还存在 NH_4NO_3 和 NH_4Cl 等形式.

(4) 气溶胶中较低的 MSA 浓度导致了生源硫化物对非海盐硫酸盐的贡献仅为 1.4%, 海盐硫酸盐对总硫酸盐的贡献为 4.5%, 因此, 硫酸盐主要来源于矿物燃料释放物的氧化.

(5) 冬季中国东海气溶胶中 $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 的比值为 1.08, 初步推断中国能源结构调整可能起到了效果.

参考文献:

[1] 王明星. 气溶胶与气候[J]. 气候与环境研究, 2000, **5**(1): 1-5.

[2] Ramanathan V, Ramana M V, Roberts G, *et al.* Warming trends in Asia amplified by brown cloud solar absorption. *Nature*, 2007, **448**(7153): 575-578.

[3] Mouli P C, Mohan S V, Reddy S J. A study on major inorganic ion composition of atmospheric aerosols at Tirupati [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, **96**(2-3): 217-228.

[4] 段婧,毛节泰. 气溶胶与云相互作用的研究进展[J]. 地球科学进展, 2008, **23**(3): 252-261.

[5] Ma Q J, Hu M, Zhu T, *et al.* Seawater, atmospheric dimethylsulfide and aerosol ions in the Pearl River Estuary and the adjacent northern South China Sea [J]. *Journal of Sea Research*, 2005, **53**(3): 131-145.

[6] Zhang G S, Zhang J, Liu S M. Chemical composition of atmospheric wet depositions from the Yellow Sea and East China Sea[J]. *Atmospheric Research*, 2007, **85**(1): 84-97.

[7] Mitsuo U, Hiroshi H, Tokuhiro N, *et al.* Atmospheric transport and deposition of anthropogenic substances from the Asia to the East China Sea[J]. *Marine Chemistry*, 2010, **120**(1-4): 108-115.

[8] Virkkula A, Teinilä K, Hillamo R, *et al.* Chemical composition of boundary layer aerosol over the Atlantic Ocean and at an Antarctic site[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006, **6**(1): 3407-3421.

[9] Yang G P, Zhang H H, Su L P, *et al.* Biogenic emission of dimethylsulfide (DMS) from the North Yellow Sea, China and its contribution to sulfate in aerosol during summer[J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43**(13): 2196-2203.

[10] Hegde P, Sudheer A K, Sarin M M, *et al.* Chemical characteristics of atmospheric aerosols over southwest coast of India[J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(36): 7751-7766.

[11] Tang A h, Zhuang G, Wang Y, *et al.* The chemistry of precipitation and its relation to aerosol in Beijing [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(19): 3397-3409.

[12] Ho K F, Lee S C, Chak K, *et al.* Characterization of chemical species in $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} aerosols in Hong Kong [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, **37**(1): 31-39.

[13] Gao Y, Arimoto R, Duce R, *et al.* Atmospheric non-sea-salt sulfate, nitrate and methanesulfonate over the China Sea [J]. *Journal of Geophys Research*, 1996, **101**(D7): 12601-12611.

[14] 王珉,胡敏. 青岛沿海大气气溶胶中海盐源的贡献[J]. 环境科学, 2000, **21**(5): 83-85.

[15] Nakamura T, Matsumoto K, Uematsu M. Chemical characteristics of aerosols transported from Asia to the East China Sea: an evaluation of anthropogenic combined nitrogen deposition in autumn[J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(9): 1749-1758.

[16] 刘忠臣,刘宝华,黄振宗,等. 中国近海及邻近海域地形地貌[M]. 北京:海洋出版社,2005.

[17] 杨桂朋,宿鲁平. 山东半岛南部近海大气气溶胶水溶性离子的化学组成[J]. 中国海洋大学学报, 2009, **39**(4): 745-749.

[18] Parungo F P, Nagamoto C T, Rosinski J, *et al.* A study of marine aerosols over the Pacific Ocean [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1986, **4**(2): 199-266.

[19] 徐建中,孙俊英,任贾文,等. 中国第二次北极科学考察沿线气溶胶成分分析[J]. 冰川冻土, 2005, **27**(2): 205-212.

[20] Millero F J. *Chemical Oceanography* [M]. Third Edition. New York: CRC Press, 2006.

[21] Li J, Posfai M, Hobbs P V, Buseck P R. Individual aerosol particles from biomass burning in southern Africa: 2, Compositions and aging of inorganic particles [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2003, **108**(D13): SAF,20-1-20-12

[22] Lai S, Zou S, CAO J, *et al.* Characterizing ionic species in $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} in four Pearl River Delta cities, South China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2007, **19**(8): 939-947.

[23] Hatakeyama S, Takami A, Wang W, *et al.* Aerial observation of air pollutants and aerosols over Bo Hai China [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(32): 5893-5898.

[24] Wang Y, Zhuang G, Zhang X, *et al.* The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of $\text{PM}_{2.5}$ and TSP aerosol in Shanghai [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(16): 2935-2952.

[25] Wu D, Tie X, Deng X. Chemical characterization of soluble aerosol in south sea [J]. *Chemosphere*, 2006, **64**(5): 749-757.

[26] Mukai H, Yokouchi Y, Suzuki M. Seasonal variation of methanesulfonic acid in the atmosphere over the Oki Islands in the Sea of Japan [J]. *Atmospheric Environment*, 1995, **29**(14): 1637-1648.

[27] Mihalopoulos N, Nguyen B C, Putaud J P, *et al.* The oceanic source of carbonyl sulfide [J]. *Atmospheric Chemistry*, 1992, **26**(8): 1383-1394.

- [28] 张保安, 钱公望. 珠海海洋大气中甲磺酸粒子与季节变化的相关性[J]. 环境科学与技术, 2009, **32**(2): 5-8.
- [29] Arimoto R, Duce R A, Savoie D L, *et al.* Relationships among aerosol constituents from Asia and the North Pacific during PEM-West A [J]. Journal of Geophysical Research, 1996, **101**(D1): 2011-2023.
- [30] Xiao H, Liu C. Chemical characteristics of water soluble components in TSP over Guiyang, SW China, 2003 [J]. Atmospheric Environment, 2004, **38**(37): 6297-6306.
- [31] 张国森, 陈洪涛, 张经, 等. 东、黄海大气湿沉降中常量阴离子组分的研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2003, **22**(2): 159-162.
- [32] 王珉, 胡敏. 陆地与海洋气溶胶的相互输送及其对彼此环境的影响[J]. 海洋环境科学, 2000, **19**(2): 69-73.