

砵矶岛国家大气背景站 PM_{2.5} 化学组成 及季节变化特征

张帆^{1,2}, 陈颖军^{1*}, 王晓平^{2,3}, 田崇国¹, 唐建辉¹,
李军³, 张干³

(1. 中国科学院 烟台海岸带研究所 海岸带环境过程与生态修复重点实验室, 山东 烟台 264003; 2. 中国科学院大学 北京 100049; 3. 中国科学院 广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640)

摘要: 首次在位于渤海海峡中部的砵矶岛国家大气背景监测站连续采集大流量 PM_{2.5} 样品, 对 2011 年 12 月至 2012 年 12 月期间的 65 个样品进行了分析, 包括质量浓度、有机碳、元素碳、水溶性离子、无机元素等。结果表明, 砵矶岛 PM_{2.5} 的年均质量浓度为 54.6 μg/m³ (17.3~143.8 μg/m³), 超过国家空气质量标准(35 μg/m³)。在季节变化上表现为春季与夏季高(平均浓度分别为 73.6 μg/m³ 与 60.7 μg/m³), 分别受沙尘和山东半岛生物质燃烧的影响, 而冬季最低(39.0 μg/m³), 与渤海地区冬季频降暴雪有关。PM_{2.5} 中 SO₄²⁻、OM、NO₃⁻、MMO 是最主要的成分, 分别占 PM_{2.5} 质量的 18.8%、16.5%、10.8%和 9.4%, 其次为 NH₄⁺ (3.5%)和 EC (3.3%)。砵矶岛 PM_{2.5} 的组成较好地反映了颗粒物的主要来源及其季节变化特征, 如: 春季样品中 Fe、Ca 与 Mg 含量最高, 与春季北方地区普遍受沙尘影响有关; 夏季较高的 K⁺浓度与 OC/EC 比值反映夏季风影响下山东半岛生物质燃烧对砵矶岛 PM_{2.5} 的重要贡献; 夏季 SO₄²⁻与 NO₃⁻的异常浓度反映了二次气溶胶形成的普遍特征。此外, 较高的 Na⁺浓度与 V/Ni 比值表明海盐和船舶废气对砵矶岛 PM_{2.5} 有一定影响。

关键词: PM_{2.5}; 水溶性离子; 无机元素; 季节变化; 砵矶岛

中图分类号: P595; X142; X131.1 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2014)04-0317-12

Chemical compositions and seasonal variation of PM_{2.5} in the National Air Background Monitoring Station at Tuoji Island

ZHANG Fan^{1,2}, CHEN Ying-jun^{1*}, WANG Xiao-ping^{2,3}, TIAN Chong-guo¹, TANG Jian-hui¹,
LI Jun³ and ZHANG Gan³

1. Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes and Ecological Remediation, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
3. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

Abstract: High-volume PM_{2.5} samples were collected consecutively at the national air background monitoring station at Tuoji Island, which is located in the middle of the Bohai strait. Sixty-five samples collected during December 2011 to December 2012 were analyzed to obtain PM_{2.5} concentrations and chemical compositions such as OC, EC, inorganic elements, and water-soluble ions. The average mass concentration of PM_{2.5} was 54.6 μg/m³ (17.3~143.8 μg/m³), exceeding the standard value of 35 μg/m³ of the National Ambient Air Quality Standard (NAAQS). High values of seasonal concentration occurred in spring and summer (73.6 μg/m³ and 60.7 μg/m³ in average, respectively), which were related with the dust storm in north China and biomass burning from Shandong peninsula, respectively. The lowest concentration appeared in winter (39.0 μg/m³) that may be affected by the wet

收稿日期(Received): 2013-12-14; 改回日期(Revised): 2014-03-12; 接受日期(Accepted): 2014-06-10

基金项目: 国家自然科学基金(41073064, 41273135); 中国科学院战略性先导科技专项(B类)(XDB05030303); 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-QN210)

作者简介: 张帆(1987-), 女, 博士研究生, 主要研究方向为环境科学。E-mail: zhangfanshuangyue@163.com

* 通讯作者(Corresponding author): CHEN Ying-jun, E-mail: yjchen@yic.ac.cn, Tel: +86-0535-2109020

ZHANG Fan et al.: Chemical compositions of PM_{2.5} at Tuoji Island

deposition of clean mechanism frequent snowstorms. Sulfate (18.8%), organic matters (16.5%), nitrate (10.8%), and main metal oxides (9.4%) were the main components of $PM_{2.5}$, followed by ammonium (3.5%) and EC (3.3%). The chemical compositions of $PM_{2.5}$ reflected the main sources as well as their seasonal variations at Tuoji Island. For example, the high concentrations of Fe, Ca, and Mg in spring samples could be related with dust storms occurred frequently in north China, while the high values of K^+ concentration and OC/EC ratio in summer reflected the series biomass combustion in Shandong peninsula. The extremely high concentrations of SO_4^{2-} and NO_3^- in summer reflected the formation of secondary aerosols. Additionally, high values of Na^+ concentration and V/Ni ratio in $PM_{2.5}$ showed that sea salt and shipping emissions also had certain contribution to $PM_{2.5}$ at Tuoji Island.

Key words: $PM_{2.5}$; water soluble ions; inorganic elements; seasonal variation; Tuoji Island

0 引言

大量研究已经证实, 大气细颗粒物 $PM_{2.5}$ (空气动力学直径小于或等于 $2.5 \mu m$ 的气溶胶)不但能降低大气能见度, 还与心血管疾病、呼吸道疾病以及人类死亡率之间存在很强的相关性^[1-5]。 $PM_{2.5}$ 中的有机碳(OC)和元素碳(EC)对气候变化、环境及人体健康存在直接影响^[6]。气溶胶中的水溶性离子不仅对气溶胶的气候效应有很大影响, 且由于水溶组分容易被人体吸收, 可以增加有毒有机物质(如多环芳烃)的溶解性, 从而对人体健康也有着重要影响^[7]。大气颗粒物中 Hg、Pb、Cd、As、Vi 也是大气污染研究中的一个重要内容, 研究表明这些重金属元素对人体有着强度不同的致癌作用, 其中 As 和 Cd 对人体有潜在致畸作用, 而 Pb 和 Hg 对胎儿有毒性作用^[8]。

目前国内对 $PM_{2.5}$ 组成的研究主要集中在内地和沿海的城市地区, 如北京^[9]、天津^[10]、广州^[11]、西安等^[12-13]以及青岛^[14-15]、大连^[16-17]和上海^[18]等地, 而对东部近海区域大气气溶胶的研究整体研究偏弱^[19], 且缺乏长期连续的观测数据。此外, 对城市地区 $PM_{2.5}$ 的源解析大多数侧重于污染物的来源分析^[20-21], 但对于污染物的关于远距离传输及其对近海背景点 $PM_{2.5}$ 影响的研究却非常少见^[22]。

大气背景值监测是指对未经(或者极少)人为影响地区的大气环境要素组成元素的自然含量而进行的监测工作, 它为追溯污染历史、制定环境标准、研究环境质量提供基础数据, 是环境科学的基础性工作之一。2011年国家环境监测总站在山东长岛县砣矶岛建立了国家大气背景监测站, 该站是我国北方地区唯一的海岛背景站, 也是我国目前14个国家级背景站中唯一的示范站。该站点地理位置特殊, 远离陆岸和城市污染, 岛上也没有大型的污染源, 是观测京津冀和山东半岛大气污染物在不同季风条

件下长距离传输特征的理想地点。

本研究对2011年12月至2012年12月期间在砣矶岛监测站采集的65个大流量 $PM_{2.5}$ 样品进行质量浓度和化学组成分析, 包括有机碳(OC)、元素碳(EC)、无机元素、水溶性离子等化学成分, 首次探讨该国家背景站 $PM_{2.5}$ 的主要来源及其季节变化特征。

1 采样与分析

采样点位于山东省烟台市长岛县砣矶岛的双顶山侧峰山顶(图1), 海拔高度为153 m, 西邻悬崖, 东南方距离居民集中的砣矶镇直线距离约3 km, 站位开阔, 无气流阻碍。砣矶岛位于渤海海峡中部, 西隔渤海与天津相望, 东距朝鲜半岛约350 km, 南北分别距离蓬莱和大连老铁山40 km和70 km。岛屿面积7.1 km², 人口8000余人。地理位置上, 砣矶岛位于东亚温暖带季风区, 夏秋季节气候倾向为海洋性, 冬春季节倾向于大陆性, 年均风速为6.2 m/s, 最大风速出现在4月份, 最大风向为北北西风, 出现在10月到次年2月; 年均气温在11~12℃之间, 8月最热, 平均为24℃; 年均降水量在447.6~552.0 mm之间。砣矶岛经济属典型的渔业经济, 以捕捞业和养殖业为主导, 受交通、资源、场地制约, 该岛工业发展一直滞后, 主要为风力发电, 岛上居民的冬季采暖是最主要的本地空气污染源。

自2011年11月起, 研究组在砣矶岛连续采集 $PM_{2.5}$ 采样, 使用澳大利亚 Ecotech 公司生产的 HiVol 3000 型大流量采样器, 采样流速为 1.13 m³/min, 每3天一次, 每次24 h, 采样滤膜为 25.4 cm×20.3 cm (10英寸×8英寸)的石英纤维滤膜(英国 Whatman 公司), 全部滤膜采样前于 500℃ 马弗炉中灼烧 4 h 去除残留有机成分, 并在 25℃、50% RH(相对湿度)条件下 24 h 进行恒重(采用 METTLER TOLEDO AB265-S 型微量天平, 精度为 0.01 mg), 采样后在同

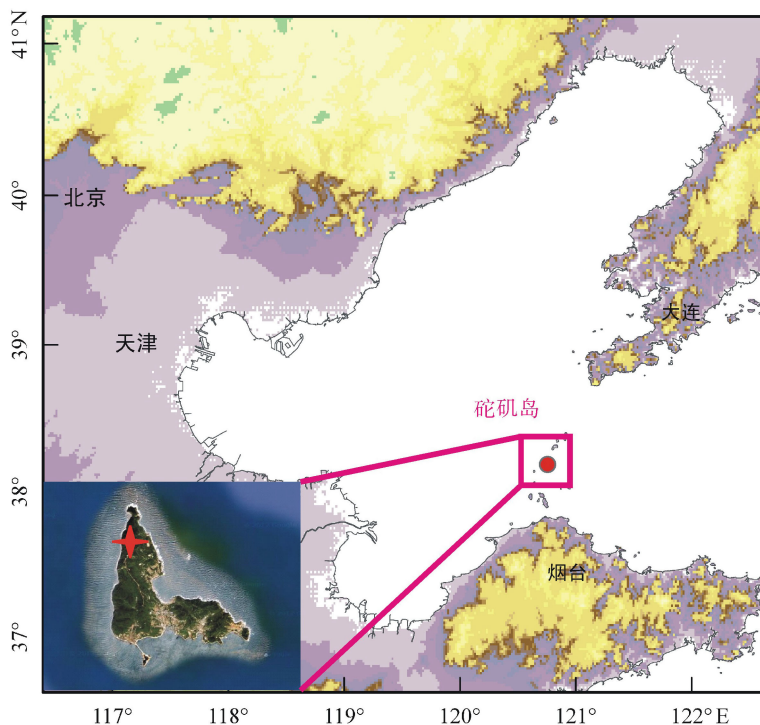


图1 砵矶岛采样点位图

Fig.1 Location of sampling site of Tuoji Island

条件下恒重, 获得 PM_{2.5} 质量浓度。本研究选用 2011 年 12 月至 2012 年 12 月每月 5 个, 共计 65 个样品。

采用美国沙漠研究所研制的热光反射碳分析仪 (TOR, Model 2001A) 测量 OC 和 EC, 测量范围为 0.05~750 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, 测量误差在 10% 以内。测定水溶性离子的实验方法主要参考文献 [23], 过程如下: 取定量颗粒物滤膜样品, 放置于 50 mL 离心管中, 倒入 40 mL 的 Milli-Q 超纯水, 密封, 超声振荡 1 h, 抽提水溶性离子; 将超声后的溶液通过 0.45 μm 孔径的针筒过滤器转移至 50 mL 离心管中待进样分析; 进仪器前加入 1 mL 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的溴化铷 (RbBr) 溶液作为内标, 密封并混合均匀; 采用美国戴安公司的 Dionex ICS3000 型离子色谱仪分析水溶性离子 (主要包括 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-}), 检出限可达 pmol。无机元素的实验方法主要参考文献 [24], 过程如下: 取一定量滤膜样品, 撕碎后放入密闭的 Teflon 器皿中, 加入 5 mL 超纯浓硝酸, 在 150 $^\circ\text{C}$ 条件下反应 1 天; 将反应后的滤膜与消解溶液同时转移至 50 mL 离心管中, 使用 Milli-Q 超纯水稀释至 40 mL; 超声处理一次样品, 使颗粒物滤膜样品消解完全; 仪器分析前加入 50 ng/mL 的 Re 元素溶液作为内标, 密封并混合均匀; 采用 PerkinElmer (Hong Kong) Ltd. 公司的 ELAN DRC

型电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 分析 33 种地壳元素以及微量金属元素的含量, 其分辨率为 0.3~3 u, 线性范围可达 9 个数量级。

为保证数据的准确性, 所有样品在处理的同时均进行了空白试验, 包括试剂空白与滤膜空白, 且每 10 个样品选取了一个重复样, 保证两者误差在 $\pm 5\%$ 之内。此外, 测定样品时, 每测定 20 个样品之后测定一次质控样, 保证其测定浓度与理论浓度误差在 $\pm 5\%$ 范围内。

2 结果与讨论

2.1 砵矶岛 PM_{2.5} 质量浓度及季节变化

砵矶岛 2011 年 12 月至 2012 年 12 月 65 个 PM_{2.5} 样品的质量浓度在 17.3~143.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间, 年均浓度为 54.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (图 2), 高于我国空气质量标准 (GB 3095—2012) 中 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的年均浓度限值。其中, 有 16 天超过日均浓度限值 (75 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), 超标率为 25%, 表明砵矶岛空气质量存在一定程度的污染。月均质量浓度如图 2a 所示, 最大值出现在 3 月 (87.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), 最低值出现在 12 月 (27.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)。季均浓度表现为春季质量浓度最高 (73.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), 其次为夏季 (60.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), 冬季质量浓度最低 (39.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)。与我国东部沿海的

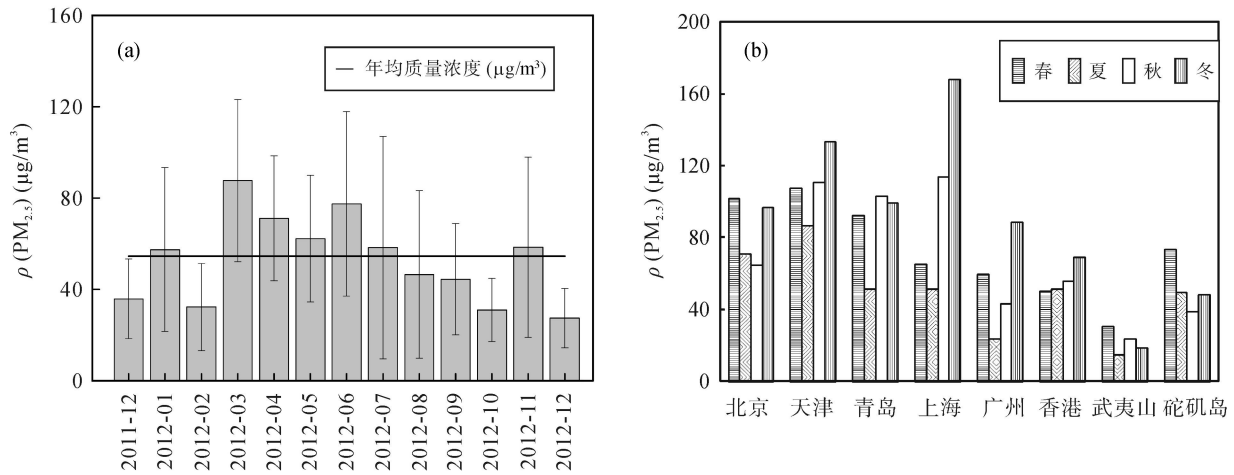


图2 砵矶岛 $PM_{2.5}$ 的月均浓度变化(a)以及沿海地区 $PM_{2.5}$ 季节浓度的比较(b)

Fig.2 The average monthly concentrations of $PM_{2.5}$ in the Tuoji Island (a) and comparison of seasonal concentrations of $PM_{2.5}$ in coastal zone (b)

其他站点进行比较,包括天津^[25]、青岛^[26]、上海^[27]、广州^[28]、香港^[29]等城市和福建武夷山大气背景站^[30](如图2b所示),可知砵矶岛 $PM_{2.5}$ 浓度总体较低,与香港处于同一水平,但远高于武夷山背景点,表明砵矶岛空气质量受周边地区大气传输的影响较明显。

砵矶岛 $PM_{2.5}$ 质量浓度的季节变化特征明显不同于其他地区,即春季最高而冬季最低。原因分析如下:砵矶岛属温带季风性气候,春冬季盛行北风或西北风,风速较大^[31-32],北方地区在春季普遍遭受的沙尘以及京津冀城市群日益加剧的细颗粒物污染均会跨越渤海,显著影响砵矶岛的 $PM_{2.5}$ 浓度与组成,导致本研究观察到的春季异常高值($73.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$);而在冬季,京津冀地区的灰霾物质虽然也能在砵矶岛明显检出(例如,2012年1月17日的 $PM_{2.5}$ 为 $108.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$,且14日和26日均超过 $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$,与该时期京津冀的重度灰霾污染相关),但在季节平均上,由于渤海地区冬季降雪量和频次普遍高于同纬度其他地区(根据长岛县气象统计数据,2012年12月的雨雪天气有17天,且5级以上北风或西北风天气为18天^[33]),湿沉降作用非常明显,导致 $PM_{2.5}$ 浓度($39.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$)没有表现出北方地区冬季普遍较高的趋势。在夏季,砵矶岛地区盛行东南风,受山东半岛生物质燃烧影响较大,导致 $PM_{2.5}$ 浓度也较高($60.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$),仅次于春季沙尘影响下的高 $PM_{2.5}$ 浓度,不同于其他沿海地区夏季海风影响下空气质量相对清洁的情况。此外,砵矶岛秋季的大气边界层最高且逆温天气相对较少^[34],污染物质容易扩散导致 $PM_{2.5}$ 浓度

较低($44.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$)。

2.2 砵矶岛 $PM_{2.5}$ 的主要组成

对砵矶岛 $PM_{2.5}$ 四个季节的主要化学成份进行计算,包括有机物(OM)、EC、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 以及金属氧化物等。其中,OM以OC乘以2.0(代表偏远地区)^[5]计算得到;主要金属氧化物(MMO)包括Na、Mg、K、Ca、Mn、Fe的氧化物,本研究中使用计算公式(1)。本研究未对Si与Al进行定量分析(受石英纤维滤膜采样介质的影响),导致MMO质量浓度总体偏低。

$$\text{MMO} = 1.35\text{Na} + 1.67\text{Mg} + 1.21\text{K} + 1.40\text{Ca} + 1.58\text{Mn} + 1.43\text{Fe} \quad (1)$$

结果表明,砵矶岛 $PM_{2.5}$ 中 SO_4^{2-} 、OM、 NO_3^- 、MMO是最主要的物质,分别占 $PM_{2.5}$ 质量的18.8%、16.5%、10.8%和9.4%,其次为 NH_4^+ (3.5%)和EC(3.3%)。

SO_4^{2-} 所占 $PM_{2.5}$ 比重在夏季最高,为25.4%,其次为秋季(20.0%)、春季(15.6%)与冬季(14.4%),这与 SO_4^{2-} 的形成机制有关:夏季光照强烈易于二次气溶胶的形成,冬季虽然北方采暖燃煤排放 SO_4^{2-} 前体物 SO_2 增加,但由于冬季气温较低、光照较弱,不利于二次硫酸盐的形成,使得冬季 SO_4^{2-} 比例相对最低。

OM与EC所占比例在冬季较高,而在春夏两季较低。总体OM所占 $PM_{2.5}$ 比重在11.3%~24.3%之间,EC在2.1%~5.0%之间,这与两者主要来源于煤炭以及生物质等燃料的燃烧有关,北方地区冬季采暖燃烧对其影响较大。

NO₃⁻所占比例表现出春季较高、夏季较低的特点, 总体占 PM_{2.5} 总质量的 6.3%~14.1%。有针对东海气溶胶的研究表明^[35], 不同月份气溶胶中 NO₃⁻ 的形成机制不同, 11月至12月由于气相反应约 70%的 NO₃⁻ 集中在 < 2.1 μm 的细粒子上, 而随着温度的升高, 由于非均相反应的结果, NO₃⁻ 更多地集中在粗粒子上, 导致夏季陆源颗粒物在海上长距离迁移过程中较重的粗粒子不断被清除, 使得 NO₃⁻ 的比重呈现出春冬高、夏秋低的特点。

MMO质量占 PM_{2.5} 总质量的 6.1%~14.2%, 表现为秋季 > 夏季 > 冬季 > 春季, 本研究由于没有进行 Si 与 Al 元素的定量, 导致整体 MMO 质量偏低 (尤其是春季)。其他沿海地区 PM_{2.5} 中 Al 质量浓度在 0.07~4.48 μg/m³ 之间, Si 质量浓度范围为 0.62~3.52 μg/m³, 且均为春季浓度最高^[10, 36]。据此可推算砵矶岛春季 PM_{2.5} 中 Al₂O₃ 和 SiO₂ 的比例可能分别为 1.92~28.28%和 5.60~31.86%, 并且应表现为

春季沙尘对 PM_{2.5} 的影响最大。本研究中春季样品中 Fe、Mg、Ca 浓度最高, 也证明了沙尘对砵矶岛 PM_{2.5} 的巨大贡献。

2.3 砵矶岛 PM_{2.5} 的化学组成及其来源指示

表 1 列出了砵矶岛 PM_{2.5} 的化学组成及其季节变化情况, 包括 OC、EC、水溶性离子及主要金属元素。下面结合来源分析对各类化学成分进行讨论。

2.3.1 OC 与 EC

OC 质量浓度春季最高, 秋季最低, 浓度范围在 1.9~59.0 μg/m³ 之间; EC 质量浓度夏季最低, 冬季最高, 浓度范围在 0.7~22.7 μg/m³ 之间。对比 2003 年至 2004 年长岛地区 PM_{2.5} 研究^[37]中 OC 与 EC 数据, OC 平均季节浓度在 3.53 μg/m³ (夏季) 与 14.79 μg/m³ (冬季) 之间, 远远小于本研究的 12.7 μg/m³ (秋季) 至 19.6 μg/m³ (春季); 长岛地区 EC 平均季节浓度在 1.05 μg/m³ (夏季) 与 2.88 μg/m³ (冬季) 之间, 同样远远

表 1 砵矶岛 PM_{2.5} 化学组成
Table 1 Chemical composition of PM_{2.5} at the Tuoji Island

季节	春	夏	秋	冬	平均
OC	19.6	13.4	12.7	18.4	16.0
EC	7.4	4.9	7.8	7.7	7.0
SO ₄ ²⁻	10.7	16.7	8.9	5.7	10.5
NH ₄ ⁺	2.1	2.1	1.5	1.4	1.8
NO ₃ ⁻	10.7	4.6	5.9	5.8	6.8
Na ⁺	353.5	305.7	540.7	315.3	378.8
K ⁺	776.7	913.1	666.1	545.6	725.4
Mg ²⁺	34.5	21.0	31.4	18.7	26.4
Ca ²⁺	597.8	179.0	344.8	283.7	351.3
Cl ⁻	653.2	275.1	295.7	536.8	440.2
Na	626.9	2506.0	2031.0	747.1	1478.0
Mg	212.0	106.6	167.7	119.7	151.5
K	592.3	928.0	608.2	424.9	638.3
Fe	728.2	330.7	467.5	339.4	466.4
Ca	477.9	287.5	334.9	247.4	336.9
Mn	373.2	256.6	302.8	218.7	287.8
Pb	87.3	100.1	119.7	59.5	91.7
Zn	103.7	123.1	103.3	47.0	94.3
As	4.5	5.5	4.0	3.4	4.3
V	8.3	7.5	4.7	3.6	6.0
Cr	5.7	4.1	4.3	1.9	4.0
Ni	5.4	4.9	3.2	2.4	4.0
Cu	13.1	18.9	11.2	7.4	12.6
Cd	1.2	1.5	1.5	1.0	1.3

注: OC、EC、SO₄²⁻、NH₄⁺、NO₃⁻ 单位为 μg/m³, 其余单位为 ng/m³。

小于本研究中砵砵岛地区的 $4.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (夏季)至 $7.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (秋季)浓度,可推断,在此 10 十年内我国大气污染程度越来越严重。本研究中 OC 与 EC 质量浓度普遍低于国内大陆城市,而略低于青岛、香港等沿海城市^[13]。这与砵砵岛上两者绝大多数均来自远距离传输,而传输过程中存在沉降等作用有关。砵砵岛 OC 与 EC 具有显著的变化差异,两者相关系数为 0.58,虽然两者均主要来自于燃料的不完全燃烧^[38],但燃料的不同导致其差异较大,然而以冬季为例,OC 与 EC 相关性可达 0.90,即两者基本来自相同的源,对北京地区 $\text{PM}_{2.5}$ 中 OC 与 EC 的研究^[39]表明,冬季两者相关性可达 0.98,主要来自煤炭燃烧与汽车尾气,即砵砵岛地区 OC 与 EC 与京津冀地区化学组成方面有一定的继承性。1 月 16 日 $\text{PM}_{2.5}$ 中 OC 浓度出现极大值($45.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$),此时全国处于大范围雾霾天气,而据对天津地区雾霾的研究^[25]报道,雾霾期间 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度的快速增长突出反映在二次组分的快速增长上,本研究 16 日对应的二次气溶胶代表 SO_4^{2-} 也同时出现极大值($21.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$),可知 1 月份砵砵岛 $\text{PM}_{2.5}$ 高浓度与京津冀地区的雾霾污染直接相关。而砵砵岛地区 OC/EC 均值为 2.46,低于京津冀地区 OC/EC 比值 5.63^[39],可能与长距离传输过程中 OC 更容易转化或沉降有关。

2.3.2 水溶性离子

大气气溶胶 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子主要包括 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 K^+ 等。其中 SO_4^{2-} 包括海盐硫酸盐(sea-salt sulfate, ss-SO_4^{2-})和非海盐硫酸盐(nss-SO_4^{2-}),其中来自海洋海水飞沫作用产生的为 ss-SO_4^{2-} ,而从总的 SO_4^{2-} 中除去 ss-SO_4^{2-} 剩下的部分即被称为 nss-SO_4^{2-} ,通常认为大气中的 Na^+ 全部来自海洋,则 ss-SO_4^{2-} 与 nss-SO_4^{2-} 的浓度可通过以 Na^+ 作为参比元素来算出^[40]:

$$c(\text{ss-SO}_4^{2-}) = c(\text{Na}^+) \times 0.252 \quad (2)$$

$$c(\text{nss-SO}_4^{2-}) = c(\text{SO}_4^{2-}) - c(\text{ss-SO}_4^{2-}) \quad (3)$$

砵砵岛 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子浓度($20.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$)明显低于东海近岸大都市上海等的年均浓度($58.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$)^[18],与东海中部气溶胶中总无机离子的浓度水平相当(约 $21 \mu\text{g}/\text{m}^3$)^[19],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、湿沉降以及扩散等过程被清除,何玉辉等^[41]对我国东海大气气溶胶中水溶性离子进行研究的时候也已经发现大多数离子浓度由近岸到远海呈现递减的趋势。

nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 是 $\text{PM}_{2.5}$ 中质量浓度最高的 3 种水溶性离子,平均浓度为 $10.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $6.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $1.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$,三者质量浓度之和占总水溶性离子的 80%以上,其次为 K^+ 、 Cl^- 、 Na^+ 与 Ca^{2+} ,平均浓度依次为 $725.4 \text{ ng}/\text{m}^3$ 、 $440.2 \text{ ng}/\text{m}^3$ 、 $378.8 \text{ ng}/\text{m}^3$ 与 $351.3 \text{ ng}/\text{m}^3$ 。如图 3a 所示, nss-SO_4^{2-} 浓度变化表现为夏季最高,最高点出现在 8 月份,之后逐渐降低,冬季又有所升高。而 NO_3^- 表现出的趋势与 nss-SO_4^{2-} 相差较大,其最低浓度出现在 8 月份,冬季浓度也有所回升,且最高值出现在 3 月份,符合典型的硝酸盐变化特点。 NH_4^+ 全年变化幅度不大,表现为春季浓度最高,夏季次之,冬季浓度最低。由于大气颗粒物中的 nss-SO_4^{2-} 和 NO_3^- 是大气中的 SO_2 和 NO_x 经过化学和光化学反应生成的,因此大气颗粒物中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的浓度主要取决于大气中 SO_2 和 NO_x 的含量及其在大气中的气-粒转化速率和当地的气候条件。 SO_4^{2-} 在夏季达到最高点,这与其主要来自于二次气溶胶有关,夏季日照时间长、太阳辐射强度大、相对湿度较大有利于二次气溶胶的形成,冬季燃煤排放的 SO_2 增多,使其有短暂的回升;砵砵岛 NO_3^- 浓度变化趋势与关于青岛等沿海城市研究中的趋势相同^[42],有研究表明沙尘天气可促使 NO_3^- 的生成^[43-44],而 Russell *et al.* 估计温度高于 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 时大部分的硝酸盐将以气态形式存在,当温度低于 $15 \text{ }^\circ\text{C}$ 时大部分的硝酸盐将以颗粒物的形式存在;在 $15\sim 30 \text{ }^\circ\text{C}$ 的范围内,虽然相对湿度也会影响这个平衡,但温度的影响更重要^[45],夏季温度较高,硝酸盐大部分以气态形式存在,导致颗粒物中 NO_3^- 浓度最低,冬季随温度的降低以及采暖燃煤排放量的增加, NO_3^- 浓度出现短暂的上升,但又由于在传输过程中 NO_3^- 的湿沉降清除速率较快,使其冬季浓度低于春季。

图 3b 描述了 nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 与 $\text{PM}_{2.5}$ 比值的规律,采用 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度对各离子进行归一化处理。由图可知: nss-SO_4^{2-} 表现为夏季比值最高,而春季最低,变化范围较大,即其来源更多地与二次气溶胶生成有关;而在 3 月份并未随 $\text{PM}_{2.5}$ 的浓度极大值变化而变化,说明其受一次源(如沙尘)的影响较小,但 11 月伴随 $\text{PM}_{2.5}$ 的浓度升高而增大,说明北方冬季燃煤排放也是其重要的来源。 NO_3^- 比值在 3 月份没有形成峰值,即此时 NO_3^- 更多地伴随

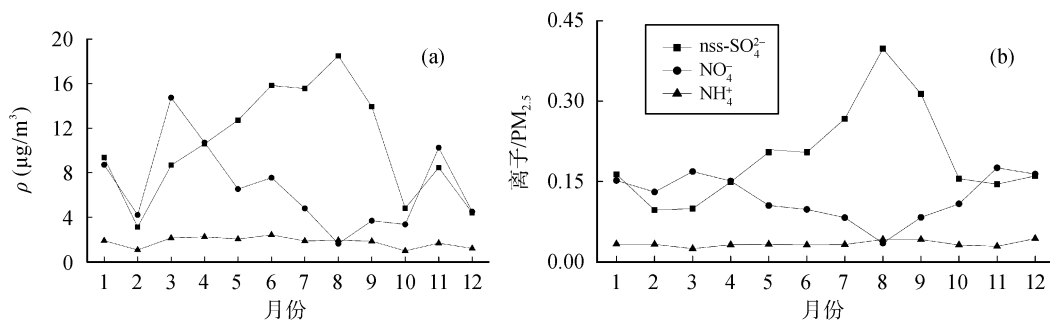


图 3 nss- SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 浓度变化及其与 $\text{PM}_{2.5}$ 比值的变化趋势

Fig.3 Variation tendencies of concentrations of nss- SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ and $\text{PM}_{2.5}$ and ratios between nss- SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ and $\text{PM}_{2.5}$

$\text{PM}_{2.5}$ 而变化, 受一次排放源影响显著(前文所述的沙尘能够促进 NO_3^- 的形成); 而在夏季受温度影响硝酸盐更多以气态形式存在, 使其在颗粒态的比例达到最低值。

SO_4^{2-} 、 NO_3^- 与 NH_4^+ 是 3 种典型的二次气溶胶离子, 砵矾岛地区 NO_3^- 表现出北方特有的夏季较低而冬季较高的特点, 而 SO_4^{2-} 则表现为夏季浓度最高, 冬季取暖燃煤高峰时段仅有小幅度的增加; OC/EC 比值也常常会被作为判断是否有二次气溶胶形成的标志, 砵矾岛 $\text{PM}_{2.5}$ 中 OC/EC 夏季月均值均超过 2, 高于二次气溶胶生成的经验值^[46]。另有研究表明, 雾霾期间 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度的快速增长突出反映在二次组分的快速增长上^[47], 以 1 月 16 日为例, 全国处于大范围雾霾天气中, 能够代表二次气溶胶的 OC 与 SO_4^{2-} 在砵矾岛 $\text{PM}_{2.5}$ 样品中均达到了一年中的最大值(45.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 与 21.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), 其组成特征与京津冀等城市相似^[48], 结合气团反演轨迹(图 4)可知, 砵矾岛 $\text{PM}_{2.5}$ 中二次气溶胶主要来自京津冀地区的长距离传输且在 $\text{PM}_{2.5}$ 中所占比重较大。

K^+ 常被作为生物质燃烧的标志物^[49], 砵矾岛夏季 K^+ 浓度最高, 受南风以及偏东南风的影响, 夏季 $\text{PM}_{2.5}$ 主要受山东半岛的影响(山东半岛火点图以及 72 h 气团反演轨迹见图 5), 山东半岛地区夏季生物质资源丰富, 有统计^[50]表明, 山东省每年生物质燃料使用量达 5×10^4 Gg, 其中 25% 为野外燃烧, 其余为民用燃烧, 可知生物质燃烧是砵矾岛夏季 K^+ 浓度高的主要原因, 对于长岛地区的研究中^[51], 生物质燃烧贡献占总 $\text{PM}_{2.5}$ 的 16%~50%, 与本研究中的推断相符。

通常认为沿海气溶胶中的 Na^+ 主要来自于海盐, 而且可以通过其他离子与 Na^+ 的比值定性解析海盐

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 0800 UTC 16 Jan 12
CDC1 Meteorological Data

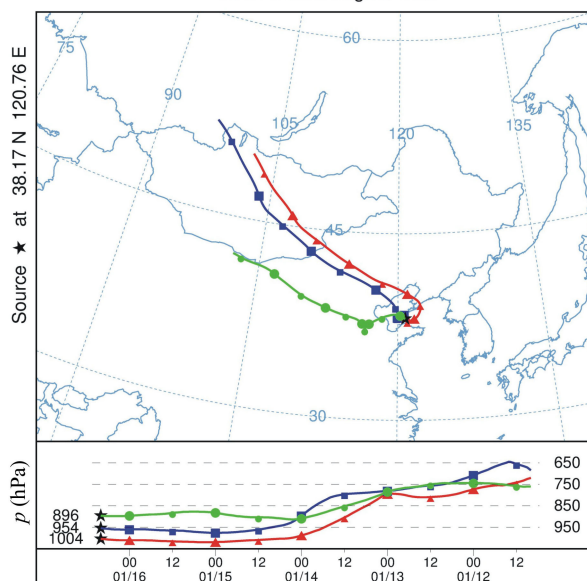


图 4 砵矾岛 2012 年 1 月 16 日不同高度(100 m、500 m 和 1000 m)气团反演图

Fig.4 Back trajectories of Tuoji Island on January 16, 2012 at different heights (100 m, 500 m, and 1000 m)

以对其他各种离子的贡献^[40]。本研究中, Cl^-/Na^+ 在春冬两季总体比值较高, 达到 1.78, 大于海水本底值(1.18), 即春季砵矾岛 $\text{PM}_{2.5}$ 中 Cl^- 除海水外还有其他来源, 例如, 化石燃料(如煤炭)的燃烧容易形成多种含 Cl 元素的有机与无机化合物^[42]; 另外, 沙尘中的 Cl^- 含量也相对较高, 春季多沙尘, 这也可能是砵矾岛 Cl^-/Na^+ 春季高的原因。 Cl^-/Na^+ 比值 8 月份达到最低后又逐渐升高, 且夏秋两季 Cl^-/Na^+ 比值远小于海水本底值, 说明夏秋两季气溶胶中存在 Cl 亏损, 即 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 Cl 亏损现象^[52]。



图5 夏季卫星火点图(72h 气团反演轨迹)

Fig.5 Satellite fire points in summer (back trajectories of the Tuoji Island for 72 h)

2.3.3 无机元素

砵矾岛 $PM_{2.5}$ 中主要无机元素包括 Na、Mg、K、Fe、Ca、Mn、Pb 与 Zn 等, 此 8 种占总检测元素质量的 90% 以上。其质量浓度和季节变化见图 6。

由图 6 可知, Na 元素是含量最高的无机元素, 夏秋两季浓度能达到春季最低浓度的 4~5 倍, 季节变化表现为: 夏季 > 秋季 > 冬季 > 春季。夏季砵矾岛 $PM_{2.5}$ 受山东半岛影响较大, 而此时生物质燃烧严重, 因此砵矾岛夏季 $PM_{2.5}$ 中 Na 元素偏高可能是受生物质燃烧影响^[53], 而秋季华北地区处于大面积生物质焚烧阶段, 也同样导致 Na 元素浓度偏高。通常作为沙尘标志物的 Fe, 春季质量浓度明显偏高, 达到夏季与冬季的 2 倍, 与其他研究中冬季 Fe 质量浓度最高^[13] 的趋势不同, 但与黄渤海近海地区气溶

胶 Fe 质量浓度^[54] 变化具有一致性并低于其浓度, 即可推断砵矾岛 $PM_{2.5}$ 中 Fe 主要来自沙尘长距离传输且沉降作用对其影响较大。结合表 2 中各无机元素的相关性可知, Fe 与 Ca、Mg 质量浓度变化具有良好的相关性, 其相关系数为 0.94, 说明这几种元素均来自于沙尘。Si、Al、Fe、Mn、Ca、Mg 与 Ti 等常被作为沙尘以及扬尘等的示踪物^[47]。砵矾岛地区处于中国北部, 春季盛行西北风, 沙尘长距离传输对其影响较大, 春季 Fe、Ca、Mg 的浓度明显最高, 以 3 月 26 日为例($1.75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $1.33 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.51 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 通过气象统计资料以及气团反演轨迹(图 7)可知, 春季风速偏高且以干燥晴天为主, 气团由俄罗斯经蒙古、内蒙古以及京津冀地区到达砵矾岛。对比同时期但地壳元素浓度较低的 4 月 23 日, 气团由东海、华南经由山东半岛到达砵矾岛, 此时 Fe、Ca、Mg 等浓度均处于较低水平($0.35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.21 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $0.15 \mu\text{g}/\text{m}^3$)。可知, 北方沙尘是影响砵矾岛地壳元素浓度的重要原因。

虽然有研究表明 $PM_{2.5}$ 气溶胶中 Mn 主要来自于沙尘^[55], 但砵矾岛 $PM_{2.5}$ 中 Mn 质量浓度远远高于沿海地区 $PM_{2.5}$ 中 Mn 的浓度^[13], 且与 Fe、Ca、Mg 的相关系数均不到 0.9, 因此, 砵矾岛 Mn 元素除受沙尘影响外可能存在其他来源。Pb、Zn 等金属元素常作为人为来源的代表^[56], 主要来源于与 Pb 相关的工业废气和机动车尾气排放, Zn 的污染除受到电镀、冶金、化工等工业影响外, 还与烟煤、橡胶轮胎的

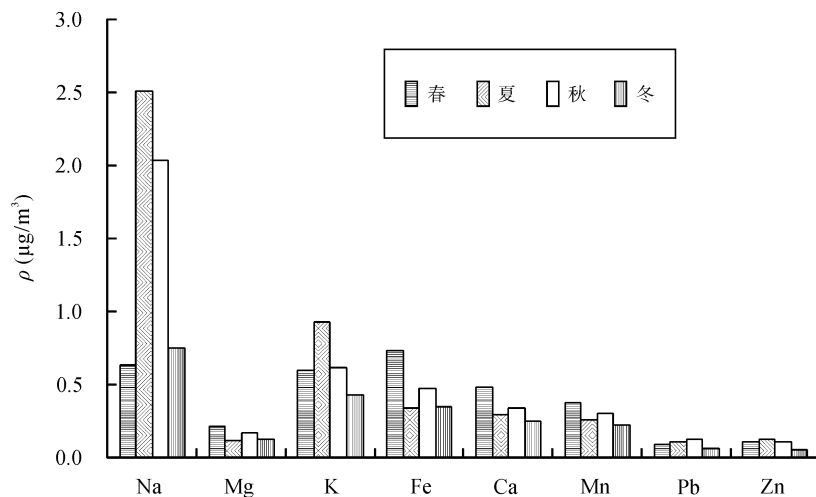


图6 无机元素浓度的季节变化

Fig.6 Seasonal variations of inorganic elements

表 2 砵矾岛 PM_{2.5} 中无机元素的相关性
Table 2 Correlations of inorganic elements of PM_{2.5} at the Tuoji Island

	Na	Mg	K	Mn	Ca	Fe	V	Cr	Ni	Zn	Pb	Cu	Cd	As
Na	1.00													
Mg	0.33	1.00												
K	0.54	0.50	1.00											
Mn	0.65	0.75	0.73	1.00										
Ca	0.43	0.96	0.57	0.80	1.00									
Fe	0.37	0.94	0.57	0.85	0.94	1.00								
V	0.52	0.41	0.44	0.60	0.45	0.47	1.00							
Cr	0.64	0.72	0.56	0.88	0.76	0.81	0.66	1.00						
Ni	0.67	0.61	0.67	0.85	0.67	0.70	0.91	0.85	1.00					
Zn	0.77	0.56	0.72	0.90	0.63	0.67	0.62	0.88	0.86	1.00				
Pb	0.78	0.51	0.66	0.90	0.58	0.65	0.59	0.83	0.81	0.95	1.00			
Cu	0.80	0.55	0.67	0.88	0.64	0.65	0.65	0.85	0.88	0.97	0.94	1.00		
Cd	0.81	0.52	0.69	0.89	0.59	0.63	0.62	0.84	0.84	0.97	0.98	0.97	1.00	
As	0.79	0.55	0.69	0.89	0.63	0.66	0.66	0.86	0.88	0.97	0.95	0.98	0.98	1.00

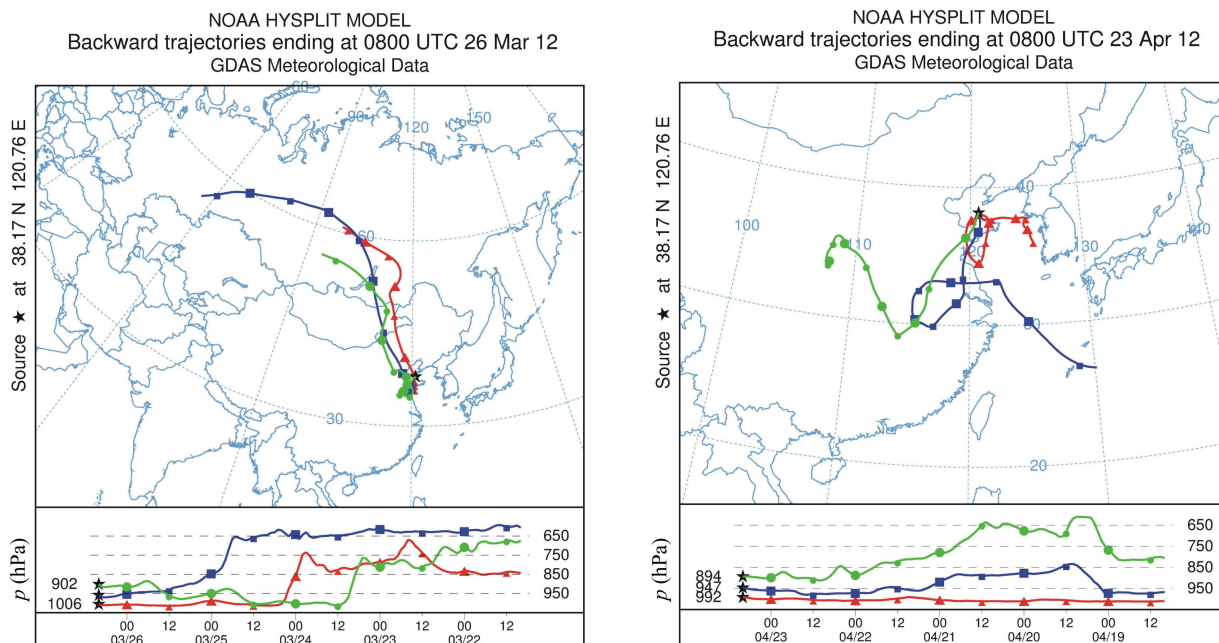


图 7 砵矾岛 2012 年 3 月 26 日与 4 月 23 日不同高度(100 m、500 m、1000 m)气团轨迹反演图
Fig.7 Back trajectories of the Tuoji Island on March 26 and April 23 of 2012 at different heights (100 m, 500 m and 1000 m)

磨损等因素有关^[57], 砵矾岛样品中 Pb、Zn、As、Cd、Cu 之间存在较好的相关性(相关系数均大于 0.94), 表明它们来自相似的人为污染源。

此外, 砵矾岛作为岛屿背景点, 处于渤海海峡海上交通要道以及受当地渔船作业的影响, 相对于其他站点而言, PM_{2.5} 可能受到更多的船舶烟气的影 响。V/Ni 比值通常被用作船舶排放的示踪物^[58], 本研究中, 砵矾岛 PM_{2.5} 的 V/Ni 比值平均为 1.54, 远高于工业废气的比值(0.7)^[58], 即砵矾岛空气质量较

明显地受到船舶尾气的影响。

3 结 论

(1) 砵矾岛 2011 年 12 月至 2012 年 12 月的 PM_{2.5} 年均质量浓度为 54.6 μg/m³(17.3~143.8 μg/m³), 高于国家空气质量标准(35 μg/m³)。季均浓度在春季最高(73.6 μg/m³), 夏季次之(60.7 μg/m³), 而冬季浓度最低(39.0 μg/m³), 具有与其他地区明显不同的变化

趋势。

(2) 砵矾岛 $PM_{2.5}$ 中 SO_4^{2-} 、OM、 NO_3^- 和 MMO 是最主要的物质, 分别占总质量的 18.8%、16.5%、10.8% 和 9.4%。其次为 NH_4^+ (3.5%) 和 EC (3.3%)。其中, OM 在冬季较高, 春夏两季较低; 硫酸盐在夏季最高, 其次为秋季, 春季与冬季较低, 与硫酸盐的形成机制有关; 硝酸盐所占比例表现出春季高、夏季低的特点, 与形成机制和气粒分配有关。

(3) $nss-SO_4^{2-}$ 、 NO_3^- 与 NH_4^+ 是 $PM_{2.5}$ 中浓度最高的水溶性离子(三者之和占总水溶性离子的 80% 以上), 平均浓度为 $10.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $6.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 与 $1.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。 K^+ 浓度在夏季最高, 与样品中较高的 OC/EC 比值同时指示了夏季风影响下山东半岛生物质燃烧对砵矾岛 $PM_{2.5}$ 的重要贡献。 Cl^-/Na^+ 比值在四季有显著变化, 可能表明砵矾岛 Cl^- 在春冬两季存在海盐之外的其他来源, 如冬季燃煤和春季的沙尘, 而在夏秋两季表现为氯亏损。

(4) 砵矾岛 Na、Mg、K、Fe、Ca、Mn、Pb 与 Zn 8 种占总检测元素质量的 90% 以上。其中, Fe、Ca 与 Mg 在春季的高浓度与沙尘有关, 夏季样品的 K 浓度异常可能受山东半岛的生物质燃烧影响, Pb 与 Zn 指示了人为污染源情况, 而 Mn 的来源相对复杂。此外, 较高的 V/Ni 比值表明船舶废气对砵矾岛 $PM_{2.5}$ 有一定的贡献。

参考文献(References):

- [1] Chan Y C, Simpson R W, McTainsh G H, Vowles P D, Cohen D D, Bailey G M. Characterization of chemical species in $PM_{2.5}$ and PM_{10} aerosols in Brisbane, Australia [J]. Atmos Environ, 1997, 31(22): 3773–3785.
- [2] Christoforou C S, Salmon L G, Hannigan M P, Solomon P A, Cass G R. Trends in fine particle concentration and chemical composition in southern California [J]. J Air Waste Manag Assoc, 2000, 50(1): 43–53.
- [3] Schwartz J, Dochery D W, Neas L M. Is daily mortality associated specifically with fine particles? [J]. J Air Waste Manag Assoc, 1996, 46(10): 927–939.
- [4] Wilson W E, Suh H H. Fine and coarse particles: Concentration relationships relevant to epidemiological study [J]. J Air Waste Manag Assoc, 1997, 47(12): 1238–1249.
- [5] Yu L E, Shulman M L, Kopperud, R, Hildemann, L M. Fine organic aerosols collected in a humid, rural location (Great Smoky Mountains, Tennessee, USA): Chemical and temporal characteristics [J]. Atmos Environ, 2005, 39(33): 6037–6050.
- [6] Boldo E, Linares C, Lumbreras J, Borge R, Narros A, García-Pérez J, Fernández-Navarro P, Pérez-Gómez B, Aragonés N, Ramis R, Pollán M, Moreno T, Karanasiou A, López-Abente G. Health impact assessment of a reduction in ambient $PM_{2.5}$ levels in Spain [J]. Environ Int, 2011, 37(2): 342–348.
- [7] 李友谊, 肖化云, 刘学炎, 胡健, 刘丛强. 贵阳市大气总悬浮颗粒物(TSP)中水溶性无机离子的化学特性及季节变化特征[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2008, 27(1): 43–49. Li You-yi, Xiao Hua-yun, Liu Xue-yan, Hu Jian, Liu Cong-qiang. Chemical characteristics and seasonal variation of water-soluble inorganic ions in TSP in Guiyang, SW China [J]. Bull Mineral Petrol Geochem, 2008, 27(1): 43–49 (in Chinese with English abstract).
- [8] 王平利, 戴春雷, 张成江. 城市大气中颗粒物的研究现状及健康效应[J]. 中国环境监测, 2005, 21(1): 83–87. Wang Ping-li, Dai Chun-lei, Zhang Chen-jiang. The study progress in the research for the particular in city air and its effect on human health [J]. Environ Monit China, 2005, 21(1): 83–87 (in Chinese with English abstract).
- [9] Duan F K, He K B, Ma Y L, Yang F M, Yu X C, Cadle S H, Chan T, Mulawa P A. Concentration and chemical characteristics of $PM_{2.5}$ in Beijing, China: 2001–2002 [J]. Sci Total Environ, 2006, 355(1–3): 264–275.
- [10] Gu Jinxia, Bai Zhipeng, Li Weifang, Wu Liping, Liu Aixia, Dong Haiyan, Xie Yiyang. Chemical composition of $PM_{2.5}$ during winter in Tianjin, China [J]. Particuology, 2011, 9(3): 215–221.
- [11] Hagler G S W, Bergin M H, Salmon L G, Yu J Z, Wan E C H, Zheng M, Zeng L M, Kiang C S, Zhang Y H, Lau A K H, Schauer J J. Source areas and chemical composition of fine particulate matter in the Pearl River Delta region of China [J]. Atmos Environ, 2006, 40(20): 3802–3815.
- [12] Jun-ji Cao, Qi-yuan Wang, Judith C. Chow, John G. Watson, Xue-xi Tie, Zhen-xing Shen, Ping Wan, Zhi-sheng An. Impacts of aerosol compositions on visibility impairment in Xi'an, China [J]. Atmos Environ, 2012, 59: 559–566.
- [13] Jun-Ji Cao, Zhen-Xing Shen, Judith C. Chow, John G. Watson, Shun-Cheng Lee, Xue-Xi Tie, Kin-Fai Ho, Ge-Hui Wang, and Yong-Ming Han. Winter and summer $PM_{2.5}$ chemical compositions in Fourteen Chinese Cities [J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2012, 62(10): 1214–1226.
- [14] 王珉, 胡敏. 青岛沿海地区大气气溶胶浓度与主要无机化学组成[J]. 环境科学, 2001, 22(1): 6–9. Wang Min, Hu Min. Mass concentration and major inorganic compositions of coastal aerosol in Qingdao [J]. Environ Sci, 2001, 22(1): 6–9 (in Chinese with English abstract).
- [15] Min Hua, Ling-Yan He, Yuan-Hang Zhang, Min Wang, Kim Y P, Moon K C. Seasonal variation of ionic species in fine particles at Qingdao, China [J]. Atmos Environ, 2002, 36(38): 5853–5859.
- [16] 李连科, 栗俊, 高广智, 刘桂琴, 邓亚萍. 大连海域大气气溶胶特征分析[J]. 海洋环境科学, 1997, 16(3): 46–52. Li Lian-ke, Li Jun, Gao Guang-zhi, Liu Gui-qin, Deng Ya-ping. Characteristics analysis of the marine aerosol in Dalian area [J]. Mar Environ Sci, 1997, 16(3): 46–52 (in Chinese

- with English abstract).
- [17] 万显烈. 大连市城区大气气溶胶的无机化学特征分析[J]. 中国环境监测, 2005, 21(1): 21–23.
Wan Xian-lie. Analysis on inorganic compositions of aerosol in Dalian urban [J]. Environ Monit China, 2005, 21(1): 21–23 (in Chinese with English abstract).
- [18] Ying Wang, Guoshun Zhuang, Xingying Zhang, Kan Huang, Chang Xu, Aohan Tang, Jianmin Chen, Zhisheng An. The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of PM_{2.5} and TSP aerosol in Shanghai [J]. Atmos Environ, 2006, 40(16): 2935–2952.
- [19] 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]. Atmos Environ, 2005, 39(9): 1749–1758.
- [20] Boming Ye, Xueli Ji, Haizhen Yang, Xiaohong Yao, Chan C K, Cadle S H, Tai Chan, Patricia A Mulawa. Concentration and chemical composition of PM_{2.5} in Shanghai for a 1-year period [J]. Atmos Environ, 2003, 37(4): 499–510.
- [21] Jingchun Duan, Jihua Tan, Dingxi Cheng, Xinhui Bi, Wenjing Deng, Guoying Sheng, Jiamo Fu, Wong M H. Sources and characteristics of carbonaceous aerosol in two largest cities in Pearl River Delta Region, China [J]. Atmos Environ, 2007, 41(14): 2895–2903.
- [22] Louie P K K, Watson J G, Antony C, Della W M S, Alexis K H L. Seasonal characteristics and regional transport of PM_{2.5} in Hong Kong [J]. Atmos Environ, 2005, 39(9): 1695–1710.
- [23] Mesdaghinia A, Yunesian M, Nabizadeh R, Yarahmadi M, Sowlat M H, Ghani M, Jafari A J. Characterization of ionic composition of TSP and PM₁₀ during the Middle Eastern Dust (MED) storms in Ahvaz, Iran [J]. Environ Monit Assess, 2012, 184(11): 6683–6692.
- [24] Xinhua Wang, Xinhui Bi, Guoying Sheng, Jiamo Fu. Hospital indoor PM₁₀/PM_{2.5} and associated trace elements in Guangzhou, China [J]. Sci Total Environ, 2006, 366(1): 124–135.
- [25] 姚青, 蔡子颖, 张长春, 穆怀斌. 天津城区大气气溶胶质量浓度分布特征与影响因素[J]. 生态环境学报, 2010, 19(9): 2225–2231.
Yao Qing, Cai Zi-ying, Zhang Chang-chun, Mu Huai-bin. Variety characteristics and influence factors of aerosol mass concentrations in Tianjin city [J]. Ecol Environ Sci, 2010, 19(9): 2225–2231 (in Chinese with English abstract).
- [26] 李秀镇, 盛立芳, 徐华, 屈文军. 青岛市大气 PM_{2.5} 元素组成及来源研究[J]. 环境科学, 2012, 33(5): 1438–1445.
Li Xiu-zhen, Sheng Li-fang, Xu Hua, Qu Wen-jun. Element compositions and source of PM_{2.5} aerosols in Qingdao [J]. Environ Sci, 2012, 33(5): 1438–1445 (in Chinese with English abstract).
- [27] Jun Wang, Zimei Hu, Yuanyuan Chen, Zhenlou Chen, Shiyuan Xu. Contamination characteristics and possible sources of PM₁₀ and PM_{2.5} in different functional areas of Shanghai, China [J]. Atmos Environ, 2013, 68: 221–229.
- [28] 张清艳. 广州市 PM_{2.5} 及其有机碳和元素碳的变化特征[D]. 陕西: 西北农林科技大学, 2012.
Zhang Qing-yan. The variation characters of fine particles PM_{2.5} and its organic carbon and element carbon in Guangzhou [D]. Shaanxi: Northwest Agriculture and Forestry University, 2012 (in Chinese with English abstract).
- [29] Louie, P K K, Watson, J G, Chow, J C, Chen, A, Sin, D W M, Lau, A K H. Seasonal characteristics and regional transport of PM_{2.5} in Hong Kong [J]. Atmos Environ, 2005, 39(9): 1695–1710.
- [30] 苏彬彬, 刘心东, 陶俊. 华东区域高山背景点 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 背景值及污染特征[J]. 环境科学, 2013, 34(2): 455–461.
Su Bin-bin, Liu Xin-dong, Tao Jun. Characteristics of PM₁₀ and PM_{2.5} concentrations in mountain background region of East China [J]. Environ Sci, 2013, 34(2): 455–461 (in Chinese with English abstract).
- [31] 高瑞华. 渤海海峡大风气候特征的初步分析[D]. 兰州: 兰州大学, 2007.
Gao Rui-hua. Preliminary analysis of the climatic characteristics on the gale over Bohai Straits [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2007 (in Chinese with English abstract).
- [32] 郭鸿鸣, 杜建双, 王鑫. 渤海西部海面风速预报方法的探讨[J]. 天津科技, 2011 (3): 104–108.
Guo Hong-ming, Du Jian-shuang, Wang Xin. Discussion of prediction method of wind on western Bohai Sea [J]. Tianjin Sci Technol, 2011 (3): 104–108 (in Chinese).
- [33] 山东省长岛天气历史记录[Z]. http://qq.ip138.com/weather/shandong/ChangDao_history.htm, 2012.12.
The weather history records of Changdao in Shandong Province [Z]. http://qq.ip138.com/weather/shandong/ChangDao_history.htm, 2012.12 (in Chinese).
- [34] 涂静, 张苏平, 程相坤, 杨裕, 杨育强. 黄东海大气边界层高度时空变化特征[J]. 中国海洋大学学报, 2012, 42(4): 7–18.
Tu Jing, Zhang Su-ping, Cheng Xiang-kun, Yang Yu, Yang Yu-qiang. Temporal and spatial variation of atmospheric boundary layer height (ABLH) over the Yellow-East China Sea [J]. Period Ocean Univ China, 2012, 42(4): 7–18 (in Chinese with English abstract).
- [35] 石金辉, 张云, 李瑞芑, 高会旺, 张经. 东海大气气溶胶中无机氮组分的分布特征[J]. 环境科学, 2010, 31(12): 2835–2843.
Shi Jin-hui, Zhang Yun, Li Rui-qian, Gao Hui-wang, Zhang Jing. Distributions of inorganic nitrogen species in atmospheric aerosols over the East China Sea [J]. Environ Sci, 2012, 31(12): 2835–2843 (in Chinese with English abstract).
- [36] Xu Lingling, Chen Xiaoqi, Chen Jinsheng, Zhang Fuwang, He Chi, Zhao Jinping, Yin Liqian. Seasonal variations and chemical compositions of PM_{2.5} aerosol in the urban area of Fuzhou, China. [J]. Atmos Res, 2012, 104: 264–272.
- [37] Feng Jialiang, Guo Zhigang, Chan Chak K, Fang Ming. Properties of organic matter in PM_{2.5} at Changdao Island, China — A rural site in the transport path of the Asian continental outflow [J]. Atmos Environ, 2007, 41(9): 1924–1935.
- [38] Lighty J S, Veranth J M, Sarofim A F. Critical review: Combustion aerosols: Factors governing their size and composition and implications to human health [J]. Air Waste Manag Assoc, 2000, 50(9): 1565–1618.

- [39] 周家茂, 曹军骥, 张仁健. 北京大气中 $PM_{2.5}$ 及其碳组分季节变化特征与来源[J]. 过程工程学报, 2009, 9(2): 248–252.
Zhou Jia-mao, Cao Jun-ji, Zhang Ren-jian. Variations and sources of $PM_{2.5}$ and its carbonaceous components in Beijing [J]. Chinese J Process Eng, 2009, 9(2): 248–252 (in Chinese with English abstract).
- [40] 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.
Wang Min, Hu Min. Sea salt source contribution to the aerosol in Qingdao seashore area [J]. Environ Sci, 2000, 21(5): 83–85 (in Chinese with English abstract).
- [41] 何玉辉, 杨桂朋, 张洪海. 冬季中国东海大气气溶胶中水溶性离子的组成与来源分[J]. 环境科学, 2011, 32(8): 2197–2203.
He Yu-hui, Yang Gui-peng, Zhang Hong-hai. Composition and source of atmosphere aerosol water soluble ions over the East China Sea in winter [J]. Environ Sci, 2011, 32(8): 2197–2203 (in Chinese with English abstract).
- [42] 刘臻, 祁建华, 王琳, 陈晓静, 石金辉, 高会旺. 青岛大气气溶胶水溶性无机离子研究: 季节分布特征[J]. 环境科学学报, 2012, 33(7): 2180–2190.
Liu Zhen, Qi Jian-hua, Wang Lin, Chen Xiao-jing, Shi Jin-hui, Gao Hui-wang. Seasonal distribution of water-soluble inorganic ions in the atmospheric aerosol in Qingdao [J]. J Environ Sci, 2012, 33(7): 2180–2190 (in Chinese with English abstract).
- [43] 于兴娜. 东亚地区大气气溶胶的微观特性及表面化学反应对其影响[D]. 上海: 复旦大学, 2008.
Yu Xing-na. The microcosmic properties of East Asian and influences of surface heterogeneous aerosols reaction [D]. Shanghai: Fudan University, 2008 (in Chinese with English abstract).
- [44] Kocak M, Kubilay N, Mihalopoulos N. Ionic composition of lower tropospheric aerosols at a northeastern Mediterranean site: Implications regarding sources and long-range transport [J]. Atmos Environ, 2004, 38(14): 2067–2077.
- [45] 胡敏, 赵云良, 何凌燕, 黄晓锋, 唐孝炎, 姚小红, 陈泽强. 北京冬、夏季颗粒物及其离子成分质量浓度谱分布[J]. 环境科学, 2005, 26(4): 1–6.
Hu Min, Zhao Yun-liang, He Ling-yan, Huang Xiao-feng, Tang Xiao-yan, Yao Xiao-hong, Chen Ze-qiang. Mass size distribution of Beijing particulate matters and its inorganic water-soluble ions in winter and summer [J]. Environ Sci, 2005, 26(4): 1–6 (in Chinese with English abstract).
- [46] Chow J C, Watson J G, Lu Z Q, Lowenthal D H, Frazier C A, Solomon P A, Thuillier R H, Magliano K Descriptive analysis of $PM_{2.5}$ and PM_{10} at regionally representative locations during SJVAQS/AUSPEX [J]. Atmos Environ, 1996, 30(12): 2079–2112.
- [47] Almeida S M, Pio C A, Freitas M C, Reis M A, Trancoso M A. Source apportionment of fine and coarse particulate matter in a sub-urban area at the Western European Coast [J]. Atmos Environ, 2005, 39(17): 3127–3138.
- [48] 姚青, 韩素芹, 蔡子颖. 2011年冬季天津 $PM_{2.5}$ 及其二次组分的污染特征分析[J]. 环境化学, 2013, 32(2): 313–318.
Yao Qing, Han Su-qin, Cai Zi-ying. Pollution characteristics of $PM_{2.5}$ and secondary components in the winter in Tianjin [J]. Environ Chem, 2013, 32(2): 313–318 (in Chinese with English abstract).
- [49] Andreae M O. Soot carbon and excess fine potassium: Long-range transport of combustion-derived aerosols [J]. Science, 1983, 220(4602): 1148–1151.
- [50] Zhang Hefeng, Ye Xingnan, Cheng Tiantao, Chen Jianmin, Yang Xin, Wang Lin, Zhang Renyi. A laboratory study of agricultural crop residue combustion in China: Emission factors and emission inventory [J]. Atmos Environ, 2008, 42(36): 8432–8441.
- [51] Feng J L, Guo Z G, Zhang T R, Yao X H, Chan C K, Fang M. Source and formation of secondary particulate matter in $PM_{2.5}$ in Asian continental outflow [J]. J Geophys Res, 2012, 117(D3), D03302, doi: 10.1029/2011JD016400.
- [52] Willison M J, Clarke A G, Zeik E M. Chloride aerosols in the Central Northern England [J]. Atmos Environ, 1989, 23(10): 2231–2239.
- [53] 刘臻. 青岛大气气溶胶水溶性无机离子分布特征研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2012.
Liu Zhen. Distribution characteristics of water-soluble inorganic ions of atmospheric aerosol in Qingdao [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2012 (in Chinese with English abstract).
- [54] 薛磊. 中国东部近海气溶胶中水溶性离子与痕量金属的时空差异及特性研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2012.
Xue Lei. Temporal-spatial variations and chemical characteristics of atmospheric aerosol over the East China marginal seas [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2012 (in Chinese with English abstract).
- [55] 樊曙先, 樊韬, 严培君, 郑有飞, 金国兴, 陈式功. 银川市 $PM_{2.5}$ 重金属元素的环境污染特征分析[J]. 中国沙漠, 2006, 26(2): 291–294.
Fan Shu-xian, Fan Tao, Yan Pei-jun, Zheng You-fei, Jin Guo-xing, Chen Shi-gong. Environmental pollution characteristics of heavy metal elements of $PM_{2.5}$ in Yinchuan [J]. J Desert Res, 2006, 26(2): 291–294 (in Chinese with English abstract).
- [56] Brimblecombe P. Air Composition and Chemistry [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1986: 42–47.
- [57] 冯茜丹, 党志, 黄伟林. 广州市秋季 $PM_{2.5}$ 中重金属的污染水平与化学形态分析[J]. 环境科学, 2008, 29(3): 569–575.
Feng Qian-dan, Dang Zhi, Huang Wei-lin. Pollution level and chemical speciation of heavy metals in $PM_{2.5}$ during autumn in Guangzhou City [J]. Environ Sci, 2008, 29(3): 569–575 (in Chinese with English abstract).
- [58] Isakson J, Persson T A, Lindgren E S. Identification and assessment of ship emissions and their effects in the harbour of Göteborg, Sweden [J]. Atmos Environ, 2001, 35(21): 3659–3666.