

台湾彭佳屿岛春季 TSP 中水溶性离子源解析

罗 笠^{1,3},高树基^{2*},肖化云^{1,3},肖红伟^{1,3},王燕丽⁴ (1.东华理工大学江西省大气污染成因与控制重点实验室,江西 南昌 330013; 2.厦门大学近海海洋环境国家重点实验室,福建 厦门 361005; 3.东华理工大学水资源与环境工程学院,江西 南昌 330013; 4.环境保护部环境规划院,北京 100012)

摘要: 于 2010 年春季,在台湾省北部东海海域彭佳屿岛采集了 60 个总悬浮颗粒(TSP)样品,用离子色谱测定了 8 种水溶性离子(Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^-)浓度.结合 HYSPLIT 气团后向轨迹模型、离子化学计量学关系、离子相关性分析和主成分分析,探讨了彭佳屿岛春季 TSP 中水溶性离子的主要来源.结果表明:彭佳屿岛春季 TSP 中水溶性离子质量浓度顺序依次为 SO_4^{2-} (7.70 ± 4.53) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ > Cl^- (6.17 ± 3.85) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ > Na^+ (4.59 ± 2.28) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ > NO_3^- (4.24 ± 3.07) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ > NH_4^+ (1.53 ± 1.20) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ > Ca^{2+} (0.95 ± 1.47) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ > Mg^{2+} (0.59 ± 0.30) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ > K^+ (0.31 ± 0.17) $\mu\text{g}/\text{m}^3$. 其中 Cl^- 、 Na^+ 和 Mg^{2+} 全部来源于海洋源; K^+ 来源较多,除了海洋源外,煤和生物质燃烧以及陆源矿物等都可能是彭佳屿岛春季 TSP 中 K^+ 的来源;60% 的 Ca^{2+} 来源于当地的建筑粉尘;77% 的 SO_4^{2-} 源于煤和生物质燃烧释放; NO_3^- 主要源于汽车尾气、煤和生物质燃烧等释放; NH_4^+ 主要来源于二次气溶胶和生物质燃烧等.通过整合本研究与前人的观测,发现在春季从中国东北至西北太平洋开阔海域,TSP 中 Cl^- 、 Na^+ 和 Mg^{2+} 的浓度在空间上呈现逐渐升高趋势,而 Ca^{2+} 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的浓度在空间上呈现逐渐下降趋势,显示了 TSP 中不同水溶性离子在海洋大气传输过程中的空间变化特征.

关键词: 台湾; 彭佳屿岛; TSP; 水溶性离子; 源解析

中图分类号: X513 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2017)12-4452-08

Source apportionment of water-soluble ions in spring TSP of Pengjia Islet, Taiwan. LUO Li^{1,3}, GAO Shu-Ji^{2*}, XIAO Hua-Yun^{1,3}, XIAO Hong-Wei^{1,3}, WANG Yan-Li⁴ (1.Jiangxi Province Key Laboratory of the Causes and Control of Atmospheric Pollution, East China University of Technology, Nanchang 330013, China; 2.State Key Laboratory of Marine Environmental Science, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 3.School of Water Resources and Environmental Engineering, East China University of Technology, Nanchang 330013, China; 4.Chinese Academy for Environmental Planning, Beijing 100012, China). *China Environmental Science*, 2017, 37(12): 4452~4459

Abstract: In spring of 2010, sixty total suspended particulate (TSP) samples we collected in Pengjia Islet, northern sea of Taiwan, China. The concentrations of water-soluble ions (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , NH_4^+ , Cl^- , SO_4^{2-} and NO_3^-) in the TSP samples were extracted and then determined using an Ion Chromatography. Using these data, we investigated the sources of water-soluble ions by a multiple-technique analysis combining with the HYSPLIT model, ion stoichiometry, correlation analysis of water-soluble ions and primary component analysis. According to a decreasing order in the average mass concentration, these ions ranked as SO_4^{2-} (7.70 ± 4.53) $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Cl^- (6.17 ± 3.85) $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Na^+ (4.59 ± 2.28) $\mu\text{g}/\text{m}^3$, NO_3^- (4.24 ± 3.07) $\mu\text{g}/\text{m}^3$, NH_4^+ (1.53 ± 1.20) $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Ca^{2+} (0.95 ± 1.47) $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Mg^{2+} (0.59 ± 0.30) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ and K^+ (0.31 ± 0.17) $\mu\text{g}/\text{m}^3$. The sea water was identified as the dominant source for Cl^- , Na^+ and Mg^{2+} . Besides the contribution from the sea salt, the K^+ had other sources, such as coal and biomass burning, and mineral etc. 60% Ca^{2+} came from the local construction dust, while 77% SO_4^{2-} originated from coal and biomass burning. The NO_3^- dominantly sourced from the vehicle exhaust, coal and biomass burning, while NH_4^+ totally originated from the second inorganic aerosol and biomass burning. By combining our results with previous findings, in spring, the concentrations of Cl^- , Na^+ and Mg^{2+} in TSP increased gradually from the

收稿日期: 2017-05-22

基金项目: 国家“973”计划项目(2014CB953702);国家自然科学基金项目台湾海峡联合基金资助项目(U1305233);东华理工大学学校科技创新团队科研启动基金项目(DHKT2015101);江西省教育厅科技项目(GJJ160580);东华理工大学博士科研启动基金项目(DHBK2016105)

* 责任作者, 教授, sjkao@xmu.edu.cn

Northeast of China to the Northwest Pacific Ocean; on the contrary, the Ca^{2+} , K^+ , NH_4^+ , SO_4^{2-} and NO_3^- in TSP decreased gradually. The spatial characteristics of different water-soluble ions in TSP were associated with their long-range transport in the marine boundary layer.

Key words: Taiwan; Pengjia Islet; TSP; water-soluble ions; source apportionment

人为源和陆源向大气释放的污染物,在大气环流的驱使下,从陆地向海洋扩散,并通过大气干湿沉降进入海洋上层水体,改变上层海洋海水中营养元素的比例^[1],影响上层海洋初级生产力^[2-4]。研究表明,通过大气传输并沉降到中国黄海、东海、日本海和西北太平洋上层海洋水体中的活性氮已导致这些海域上层水体中 N/P 比值的增加^[5]。此外,在海洋大气边界层,海水被发现是大气气溶胶中某些离子和化合物的重要来源,尤其在开阔大洋。例如,海水中溶解有机氮是海洋源气溶胶中水溶性有机氮的重要来源之一^[6-7];海洋生物产生并释放到大气中的二甲基硫,在大气中被氧化成硫酸盐,从而引起大气酸沉降^[8]。因此,研究海气界面之间气溶胶的化学组成特征及其来源,对科学有效地评估气溶胶沉降对海洋生态系统的影响有重要意义。

东海是中国大陆和西北太平洋之间的边缘海,属典型的亚洲季风气候。在冷季,东海主要受东亚冬季季风的影响;在暖季,东海主要受东南夏季季风影响。以往对东海气溶胶化学组成特征的观测主要依赖于有限的航次^[9-10]和近岸岛屿^[11-12]展开,在开阔海域岛屿的观测还未见报道。本研究于 2010 年春季,在我国台湾省北部东海海域彭佳屿岛采集了 60 个 TSP 样品,分析了 TSP 中水溶性离子组成,对比了我国东部海域和西北太平洋开阔海域 TSP 中水溶性离子的组成,理清了这些区域 TSP 中水溶性离子的空间分布特征。结合气团后向轨迹分析、离子化学计量学关系、离子相关性分析和主成分分析等,探讨了彭佳屿岛春季气溶胶中水溶性离子的可能来源。

1 材料与方法

1.1 研究区域

彭佳屿岛(122.08°E,25.63°N),位于台湾北部东海海域,紧邻西北太平洋(图 1),南距台湾省北

部城市基隆市约 60km,东距我国钓鱼岛约 140km,西距我国福建省约 240km,最高海拔约 165m,面积约为 1.14km²,属于典型亚洲季风控制区。2010 年 3~5 月采样期间,彭佳屿岛主要盛行东亚冬季季风,且从 3 月到 5 月期间,冬季季风逐渐减弱,月平均风速和降雨天数逐渐下降,但是月平均气温、降雨量和光照时长逐渐增加(<http://www.cwb.gov.tw/V7/index.htm>)。

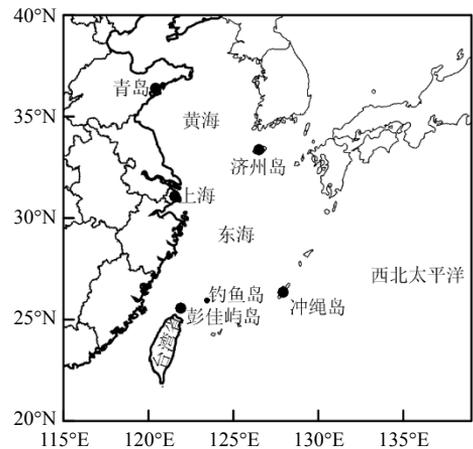


图 1 采样点位置

Fig.1 Location of the sampling site

1.2 TSP 采集与分析

用大流量 TSP 采样器(Tisch TE-5170D, Tisch Environmental Inc)采集总悬浮颗粒(TSP)样品,采样滤膜为 Whatman 纤维滤膜(Whatman Limited, Maidstone, UK)。每个 TSP 的有效采样时间为 24h 或者 48h,共计采集 TSP 样品 60 个。TSP 采集后,将滤膜对折置于干净的密封袋内,放入 -20°C 冰箱冷冻保存,通过船运回实验室后冷冻干燥。用陶瓷剪刀将整张(203mm×254mm)TSP 滤膜平均分割成 8 份。取 1/8 张滤膜用 50mL 的 Milli-Q 水(电阻率为 18.2MΩ/cm)萃取。空白滤膜按照样品相同的步骤进行处理。用离子色谱 ICS-1100(安装电导检测器(ASRS-ULTRA)和抑

制器(ASRS-300)分析 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的浓度,用离子色谱 ICS-900(安装电导检测器(ASRS-ULTRA)和抑制器(CSRS-300))分析 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 K^+ 和 NH_4^+ 的浓度.水溶性离子浓度的分析测试在台湾中央研究院环境变迁研究中心完成.每测定 10 个 TSP 样品插入一组混合标准溶液,确保分析数据质量.详细的分析步骤以及质量控制参考文献[7,13].

1.3 数据分析

TSP 中非海盐 K^+ (nss- K^+)、非海盐 Mg^{2+} (nss- Mg^{2+})、非海盐 Ca^{2+} (nss- Ca^{2+})和非海盐 SO_4^{2-} (nss- SO_4^{2-})的质量浓度通过公式(1)~式(8)计算:

$$[\text{nss-K}^+] = [\text{K}^+] - [\text{ss-K}^+] \quad (1)$$

其中 $[\text{ss-K}^+] = a \times [\text{Na}^+] \quad (2)$

$$[\text{nss-Mg}^{2+}] = [\text{Mg}^{2+}] - [\text{ss-Mg}^{2+}] \quad (3)$$

其中 $[\text{ss-Mg}^{2+}] = b \times [\text{Na}^+] \quad (4)$

$$[\text{nss-Ca}^{2+}] = [\text{Ca}^{2+}] - [\text{ss-Ca}^{2+}] \quad (5)$$

其中 $[\text{ss-Ca}^{2+}] = c \times [\text{Na}^+] \quad (6)$

$$[\text{nss-SO}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}] - [\text{ss-SO}_4^{2-}] \quad (7)$$

其中 $[\text{ss-SO}_4^{2-}] = d \times [\text{Na}^+] \quad (8)$

式中:当 $[\text{K}^+]$ 、 $[\text{Mg}^{2+}]$ 、 $[\text{Ca}^{2+}]$ 和 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 是质量浓度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)时,系数 a 、 b 、 c 和 d 分别为 0.037、0.12、0.038 和 0.252,是海水中典型的 K^+/Na^+ 、 $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 的质量浓度比值^[14].为了评估 TSP 样品中水溶性离子的化学计量学关系,通过公式(9)将水溶性离子的空气质量浓度 $C(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ 转换为电荷浓度 $C_e(\mu\text{eq}/\text{m}^3)$:

$$C_e(\mu\text{eq}/\text{m}^3) = C(\mu\text{g}/\text{m}^3)/M \times n \quad (9)$$

式中: C_e 为某离子的电荷浓度; C 为某离子的空气质量浓度; M 为某离子的分子量; n 为某离子的电荷(正或负整数).

1.4 气团后向轨迹分析

气团后向轨迹分析利用美国国家海洋与大气局(NOAA)大气资源实验室(ARL)提供的气象数据和单粒子拉格朗日混合集成轨迹(HYSPLIT)模型在经纬度 $1^\circ \times 1^\circ$ 方格内对气团后向轨迹进行分析.气团后向轨迹回追起始时间为采样开始的时刻,轨迹运行起始点海拔高度为 100m,气团后向轨迹分析时间总计为 120h.

2 结果与讨论

2.1 气团后向轨迹分析

基于 NOAA 的 HYSPLIT 模型,彭佳屿岛 3~5 月采样期间气团后向轨迹分析结果如图 2.气团后向轨迹分析结果显示,本研究采样期间,彭佳屿岛绝大多数气团来源于中国东北和东部地区,经渤海、黄海、东海以及日本南部,由北向南传输至彭佳屿岛;少数气团来源于西北太平洋开阔海域,经台湾东部由南向北传输至彭佳屿岛.此外,起源于中国东北和东部海域的气团明显比起源于西北太平洋开阔海域的气团移动的快,这利于北方来源的气团携带更多人为源和陆源的物质传输到东海及西北太平洋开阔海域.

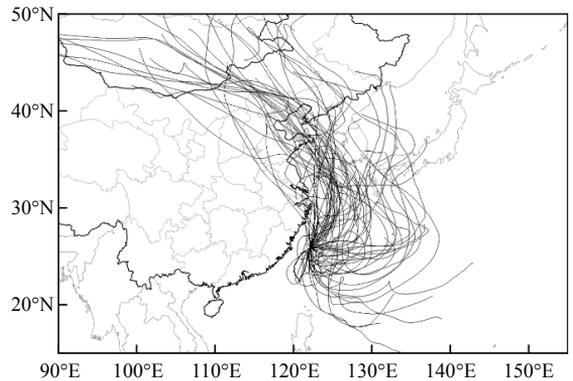


图2 气团后向轨迹分析

Fig.2 Analysis of air mass backward trajectories

2.2 水溶性离子组成与数据比较

彭佳屿岛春季 TSP 中 8 种水溶性离子(Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^-)的质量浓度见表 1.其中 SO_4^{2-} 浓度最高,平均为 $(7.70 \pm 4.53) \mu\text{g}/\text{m}^3$; Cl^- 、 Na^+ 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 的平均浓度次之,依次分别为 (6.17 ± 3.85) 、 (4.59 ± 2.28) 、 (4.24 ± 3.07) 、 $(1.53 \pm 1.20) \mu\text{g}/\text{m}^3$; Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 K^+ 的浓度相对较低,分别为 (0.95 ± 1.47) 、 (0.59 ± 0.30) 、 $(0.31 \pm 0.17) \mu\text{g}/\text{m}^3$.本观测中 8 种水溶性离子的质量浓度与前人在东海海域春季航次采集的 TSP 中水溶性离子的质量浓度相似^[9-10]. SO_4^{2-} 是浓度最高的阴离子,占总阴离子质量浓度的 43%, Cl^- 和

NO_3^- 分别占总阴离子质量浓度的 34%和 23%。 Na^+ 阳离子质量浓度的 58%;其次是 NH_4^+ 和 Ca^{2+} , 分别是彭佳屿岛春季 TSP 中浓度最高的阳离子, 占总 阳离子质量浓度的 19%和 12%。

表 1 春季青岛、黄海、东海以及西北太平洋 TSP 中水溶性离子浓度比较($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Table 1 Comparison of spring TSP water-soluble ions in Qingdao, Yellow Sea, East China Sea and Northwest Pacific Ocean ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

地点	年份	Na^+	Cl^-	Mg^{2+}	K^+	Ca^{2+}	SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+
青岛 ^[18]	2008	0.75±1.13	4.27±2.96	0.27±0.39	0.94±1.39	1.99±2.35	21.5±11.3	21.2±18.1	8.75±8.38
黄海 ^[19]	2007	3.16±2.41	2.59±1.66	0.50±0.30	1.88±1.08	3.56±2.48	18.2±11.1	18.2±9.2	8.23±4.24
济州岛 ^[23]	2003,2004	3.1±2.5	—	0.5±0.3	0.5±0.3	1.1±1.1	10.5±5.3	5.3±2.9	2.4±1.4
东海 ^[9]	2005,2007	4.24±3.43	5.24±6.51	0.52±0.41	0.30±0.27	0.44±0.28	6.06±4.31	2.36±2.77	1.60±1.37
东海 ^[10]	2007,2008	4.89	6.07	0.62	0.42	0.57	11.3	4.41	3.27
彭佳屿岛(本研究)	2010	4.59±2.28	6.17±3.85	0.59±0.30	0.31±0.17	0.95±1.47	7.70±4.53	4.24±3.07	1.53±1.20
冲绳岛 ^[17]	2010	5.34±4.68	12.7±9.89	0.60±0.48	0.31±0.23	0.62±0.49	2.37±2.04	1.95±1.42	0.74±0.48
西北太平洋 ^[7]	2014	6.74±4.50	11.3±8.19	0.84±0.55	0.29±0.16	0.45±0.24	4.69±3.22	2.34±2.55	1.22±0.94

注:-表示无数据.

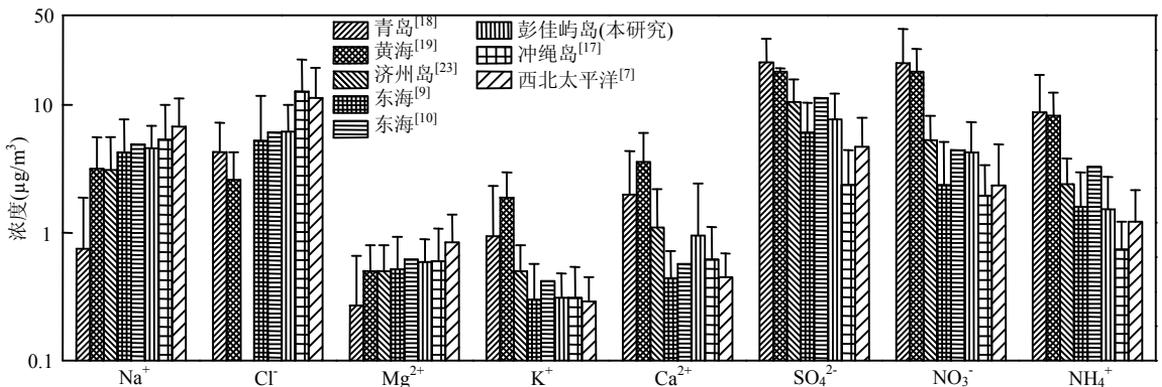


图 3 春季青岛、黄海、东海以及西北太平洋 TSP 中水溶性离子浓度的空间变化

Fig.3 Spatial variations of spring TSP water-soluble ions in Qingdao, Yellow Sea, East China Sea and Northwest Pacific Ocean

沿着气团后向轨迹由北向南(图 2),从青岛、黄海、济州岛、东海开阔海域、冲绳岛至西北太平洋开阔海域,TSP 中 Na^+ 、 Cl^- 和 Mg^{2+} 的浓度在空间上呈现逐渐增加的趋势(图 3),表明从陆地向开阔大洋输送的 TSP 在海洋大气中传输的时间越长,TSP 中 Na^+ 、 Cl^- 和 Mg^{2+} 的浓度就越高. 尽管前人研究认为 Na^+ 、 Cl^- 和 Mg^{2+} 主要分布在气溶胶粗颗粒上^[10,15],沉降速率较快;但是在从陆地向开阔大洋的空间分布上,TSP 中 Na^+ 、 Cl^- 和 Mg^{2+} 仍然呈现增加趋势,说明海洋是 TSP 中 Na^+ 、 Cl^- 和 Mg^{2+} 的源.相反,TSP 中 K^+ 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 的浓度在从陆地向开阔大洋

的空间分布上呈现逐渐下降的趋势(图 3),表明海洋不是 TSP 中这些水溶性离子的主要来源. 春季 TSP 中 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 在空间上的变化特征与前人报道的相同区域春季雨水中这些离子浓度的变化趋势一致^[16].彭佳屿岛春季 TSP 中 K^+ 、 Ca^{2+} 和 NO_3^- 的浓度与东海^[9-10]和西北太平洋海域^[7,17]的浓度相近,但低于青岛和黄海^[18-19](表 1),表明人为源和陆源向大气释放的 K^+ 、 Ca^{2+} 和 NO_3^- 在向海洋扩散的过程中,优先沉降在中国近海海域.根据不同粒径气溶胶中水溶性离子分布特征, Ca^{2+} 和 NO_3^- 主要分布在粗颗粒气溶胶中^[10,17,20],这

利于陆源和人为源释放到大气中的 Ca^{2+} 和 NO_3^- 优先沉降在中国近海海域. 与 Ca^{2+} 和 NO_3^- 不同, K^+ 在不同粒径气溶胶中的分布与其来源^[21-22]和季节变化^[20]等有关. 例如, 生物质燃烧释放的 K^+ 主要分布在细颗粒气溶胶中^[22], 而海洋源的 K^+ 同时分布在气溶胶细颗粒和粗颗粒中^[21]. Wang 等^[20]对上海市不同粒径气溶胶中 K^+ 分布的研究发现, 春季和秋季 K^+ 主要集中在细颗粒上; 夏季和冬季 K^+ 在细颗粒和粗颗粒中的浓度相近. 因此, 黄海、东海、彭佳屿岛和西北太平洋开阔海域春季 TSP 中 K^+ 的空间变化特征可能与这些区域 TSP 中 K^+ 复杂的来源有关. 本研究中 Ca^{2+} 的浓度为 $(0.95 \pm 1.47) \mu\text{g}/\text{m}^3$, 高于前人在东海海域航次的观测结果(图 3). 假设彭佳屿岛春季 TSP 中 Ca^{2+} 主要来源于中国大陆地壳矿物的长距离传输^[13], 那么 TSP 中 Mg^{2+} 浓度也应该相应增加. 然而, 本观测 TSP 中 $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ 基本接近海水中 $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ (图 4c), 且 nss- Mg^{2+} 的浓度仅为 $(0.08 \pm 0.09) \mu\text{g}/\text{m}^3$, 占总 Mg^{2+} 质量浓度的 13%, 表明地壳矿物不是春季彭佳屿岛 TSP 中 Ca^{2+} 的主要来源. 彭佳屿岛春季 TSP 中高 Ca^{2+} 浓度可能与当地的建筑粉尘有关. 建筑粉尘中 Ca/Mg 为 10~82^[24-27], 远高于地壳矿物中 $\text{Ca}/\text{Mg}(1\sim 6)$ ^[24-28]. SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 显示相同的空间变化特征, 即从青岛、黄海、济州岛到东海, 再到西北太平洋开阔海域, SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 的质量浓度呈现阶梯式下降趋势(图 3). SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 主要分布在气溶胶细颗粒中^[10,15], 沉降速率较慢, 利于 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 同时在海洋大气中长距离传输.

2.3 水溶性离子化学计量学关系

总的阴离子电荷浓度和阳离子电荷浓度斜率接近 1:1 的对角线(图 4a), 说明总体电荷平衡和数据分析可靠. TSP 中 Cl^-/Na^+ 电荷浓度比值(1.04)略低于海水(1.17)(图 4b), 一方面说明 TSP 中 Cl^- 和 Na^+ 主要来源于海水^[7], 另一方面说明彭佳屿岛春季 TSP 中存在氯亏损现象. 气溶胶氯亏损现象是海洋气溶胶中一种常见的化学现象, 主要是在光照和酸性环境下, 气溶胶表面的硝酸或者硫酸与氯化钠发生置换反应, 生成易挥发的氯化氢气体^[15,29] 导致海洋源气溶胶中 Cl^-/Na^+ 比值低于海

水. 尽管 Cl^- 是海水中浓度最高的水溶性无机离子^[14], 但由于在海洋气溶胶中易发生氯亏损现象^[15,29]; 而 Na^+ 是海水中浓度第二高的水溶性无机离子^[14], 且人为源和陆源释放的 Na^+ 较少. 因此, 海洋源气溶胶一般用 Na^+ 作为参考离子来讨论海水对海洋源气溶胶中其它水溶性离子的贡献^[10,15,29].

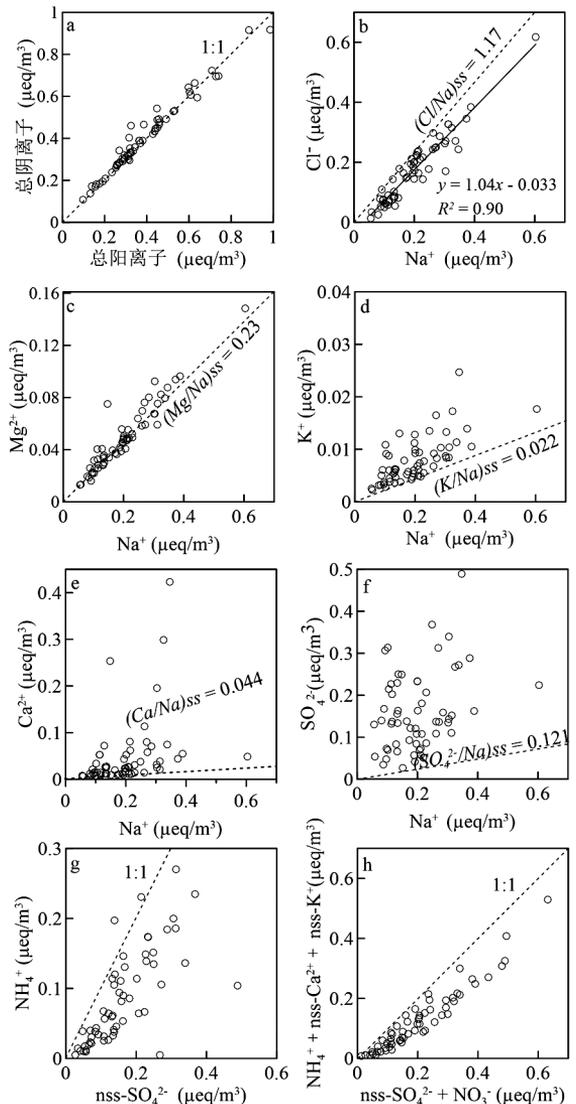


图4 彭佳屿岛春季 TSP 中水溶性离子化学计量学关系

Fig.4 Scatter plots for spring TSP water-soluble ions stoichiometry in Pengjia Islet

a. 总阴离子对总阳离子; b. 氯离子对钠离子; c. 镁离子对钠离子; d. 钾离子对钠离子; e. 钙离子对钠离子; f. 硫酸盐离子对钠离子; g. 铵盐离子对非海盐硫酸盐离子; h. 铵盐离子+非海盐钙离子+非海盐钾离子对非海盐硫酸盐离子+硝酸盐离子

除了少数 TSP 样品外,多数 TSP 中 Mg^{2+}/Na^+ 比值都落在斜率为 0.23 的线性附近(图 4c),说明彭佳屿岛春季 TSP 中 Mg^{2+} 主要来源于海水.所有 K^+/Na^+ 都大于 0.022(图 4d),说明彭佳屿岛春季 TSP 中 K^+ 受到人为源和陆源的影响.彭佳屿岛春季 TSP 中 K^+ 可能的来源有陆源矿物和土壤^[30] 以及生物质燃烧和煤燃烧释放等^[21]. Ca^{2+}/Na^+ 比值高于海水(图 4e),暗示非海洋源 Ca^{2+} 对彭佳屿岛春季 TSP 中 Ca^{2+} 的贡献.所有的 SO_4^{2-}/Na^+ 比值都大于海水(图 4f),说明彭佳屿岛春季 TSP 中 SO_4^{2-} 主要源于人为源和陆源.几乎所有的 $NH_4^+/nss-SO_4^{2-}$ 比值都小于 1:1(图 4g),表明 NH_4^+ 不能完全中和 $nss-SO_4^{2-}$. $[NH_4^+ + nss-Ca^{2+} + nss-K^+]/[NO_3^- + nss-SO_4^{2-}]$ 的斜率小于 1(图 4h),说明人为源和陆源释放的碱性离子 NH_4^+ 、 $nss-Ca^{2+}$ 和 $nss-K^+$ 不能完全中和酸性离子 NO_3^- 和 $nss-SO_4^{2-}$,暗示大量煤燃烧以及汽车尾气等人为活动释放的酸性气体在东亚冬季季风的驱使下进入了中国东部海域和西北太平洋开阔海域^[7,13],这与该区域酸沉降观测结果一致(<http://www.eanet.asia/>).

2.4 水溶性离子相关性分析

气溶胶中水溶性离子两两之间的相关性可以用于指示其相似的产生和移除机制以及传输路径^[31].对彭佳屿岛春季 TSP 中 8 种水溶性离子进行相关性分析,得到水溶性离子两两之间的相关性系数矩阵如表 2. Na^+ 、 Cl^- 和 Mg^{2+} 之间存在显著的相关性,且相关性系数大于 0.95,说明彭佳

屿岛春季 TSP 中这 3 种水溶性离子主要来源于海水. K^+ 与 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 $nss-Ca^{2+}$ 、 SO_4^{2-} 、 $nss-SO_4^{2-}$ 和 NO_3^- 的相关性系数在 0.62~0.78 之间,说明春季彭佳屿岛 TSP 中 K^+ 的来源复杂.海水、陆源矿物、煤和生物质燃烧等都可能是彭佳屿岛春季 TSP 中 K^+ 的来源^[21]. $nss-K^+/K^+$ 的平均百分比为 39%,说明 K^+ 受海洋源的影响要略大于其它来源. Ca^{2+} 与 Na^+ 的相关性仅为 0.36,且 $nss-Ca^{2+}/Ca^{2+}$ 的平均百分比高达 60%,说明陆源 Ca^{2+} 对彭佳屿岛春季 TSP 中 Ca^{2+} 的影响要大于海洋源.同时 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 $nss-SO_4^{2-}$ 的相关性系数在 0.56~0.63 之间,这说明陆源 Ca^{2+} 在大气中与酸性气体 NO_x 和 SO_x 发生了多相反应,生成了 $CaNO_3$ 和 $CaSO_4$ ^[13]. SO_4^{2-} 与 Na^+ 的相关性仅为 0.32,且 $nss-SO_4^{2-}/SO_4^{2-}$ 的平均百分比高达 77%,说明 SO_4^{2-} 主要受人为源排放的影响.尽管海洋生物源释放的二甲基硫也可能是海洋源气溶胶中 $nss-SO_4^{2-}$ 的来源^[8,32],但这种影响主要在开阔海域^[33],对边缘海气溶胶中硫酸盐的贡献较少^[32,34]. SO_4^{2-} 与 NO_3^- 、 NH_4^+ 和 $nss-K^+$ 的相关性系数分别为 0.71、0.72 和 0.84,表明煤和生物质燃烧对彭佳屿岛春季 TSP 中 SO_4^{2-} 的贡献较大. NO_3^- 与 K^+ 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 的相关性系数在 0.62~0.71 之间,说明 NO_3^- 来源较多,汽车尾气、生物质和煤燃烧等都可能是彭佳屿岛春季 TSP 中 NO_3^- 的来源^[35-38]. NH_4^+ 与 $nss-SO_4^{2-}$ 、 NO_3^- 和 $nss-K^+$ 的相关性系数范围在 0.59~0.76 之间,说明 NH_4^+ 主要来源有二次气溶胶和生物质燃烧^[35,39].

表 2 春季彭佳屿岛 TSP 中水溶性离子相关性分析

Table 2 Correlation analysis of spring TSP water-soluble ions in Pengjia Islet

离子	Na^+	Cl^-	Mg^{2+}	K^+	Ca^{2+}	SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+	$nss-SO_4^{2-}$	$nss-Ca^{2+}$	$nss-K^+$
Na^+	1										
Cl^-	0.950**	1									
Mg^{2+}	0.951**	0.873**	1								
K^+	0.700**	0.563**	0.782**	1							
Ca^{2+}	0.362**	0.23	0.508**	0.734**	1						
SO_4^{2-}	0.319*	0.1	0.428**	0.784**	0.594**	1					
NO_3^-	0.09	-0.08	0.306*	0.623**	0.628**	0.706**	1				
NH_4^+	-0.09	-0.22	0.02	0.396**	0.07	0.723**	0.675**	1			
$nss-SO_4^{2-}$	0.2	-0.02	0.317*	0.718**	0.566**	0.992**	0.718**	0.760**	1		
$nss-Ca^{2+}$	0.309*	0.18	0.460**	0.707**	0.998**	0.587**	0.636**	0.08	0.566**	1	
$nss-K^+$	0.271*	0.12	0.412**	0.873**	0.745**	0.838**	0.777**	0.589**	0.832**	0.744**	1

注:**表示在 0.01 水平上显著相关,*表示在 0.05 水平上显著相关.

2.5 主成分分析(PCA)

用 SPSS17.0 对彭佳屿岛春季 TSP 中 8 种水溶性离子进行主成分分析,主成分正交旋转因子荷载矩阵如表 3.前 3 个主成分因子解释水溶性离子来源的 96.9%,表明这 3 个主成分因子能够提供足够的原始数据的信息.主成分因子 1 与 Na^+ 、 Cl^- 和 Mg^{2+} 的关系显著,解释来源的 66.9%,支持 Na^+ 、 Cl^- 和 Mg^{2+} 来源于海水.主成分因子 2 与 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 的关系显著,解释来源的 24.3%. SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 主要来源于汽车尾气、生物质和煤燃烧等释放的气体在大气中经大气化学过程形成^[35-38]. K^+ 同时与主成分因子 1 和主成分因子 2 存在相关性,说明 K^+ 来源复杂,海洋源、生物质和煤燃烧等可能是彭佳屿岛春季 TSP 中 K^+ 的来源^[21].主成分因子 3 与 Ca^{2+} 关系最显著,说明当地建筑粉尘对 TSP 中 Ca^{2+} 的贡献较大.

表 3 主成分旋转因子荷载矩阵

Table 3 Rotated component matrix of major components

参数	PC1	PC2	PC3
Na^+	0.986	0.105	0.020
Cl^-	0.987	-0.085	-0.079
Mg^{2+}	0.924	0.266	0.144
K^+	0.634	0.663	0.238
Ca^{2+}	0.320	0.464	0.791
SO_4^{2-}	0.210	0.901	0.109
NO_3^-	0.004	0.877	0.331
NH_4^+	-0.177	0.905	-0.382
贡献率(%)	66.9	24.3	0.058

3 结论

3.1 通过整合本研究结果与前人的观测,在春季 TSP 中 Na^+ 、 Cl^- 和 Mg^{2+} 的浓度从中国青岛,经黄海、东海至西北太平洋开阔海域呈现逐渐升高,而 Ca^{2+} 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的浓度呈现逐渐下降趋势,显示了 TSP 中不同水溶性离子在海洋大气传输过程中的空间变化特征.

3.2 彭佳屿岛春季 TSP 中 Na^+ 、 Cl^- 和 Mg^{2+} 全部来源于海洋; K^+ 来源较多,其中海洋、生物质和煤

燃烧是其主要来源;60%的 Ca^{2+} 来源于当地建筑粉尘;77%的 SO_4^{2-} 来源于煤和生物质燃烧; NO_3^- 主要来源于汽车尾气、生物质和煤燃烧等; NH_4^+ 主要受二次气溶胶和生物质燃烧的影响.

参考文献:

- [1] Okin G S, Baker A R, Tegen I, et al. Impacts of atmospheric nutrient deposition on marine productivity: Roles of nitrogen, phosphorus, and iron [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2011, 25(2):240-250.
- [2] Duce R A, Laroche J, Altieri K, et al. Impacts of atmospheric anthropogenic nitrogen on the open ocean [J]. *Science*, 2008, 320(5878):893-897.
- [3] 韩丽君,朱玉梅,刘素美,等.黄海千里岩岛大气湿沉降营养盐的研究 [J]. *中国环境科学*, 2013,33(7):1174-1184.
- [4] 肖红伟,肖化云,张忠义,等.西沙永兴岛大气降水化学特征及来源分析 [J]. *中国环境科学*, 2016,36(11):3237-3244.
- [5] Kim T W, Lee K, Najjar R G, et al. Increasing N abundance in the northwestern Pacific Ocean due to atmospheric nitrogen deposition [J]. *Science*, 2011,334(6055):505-509.
- [6] Wilson T W, Ladino L A, Alpert P A, et al. A marine biogenic source of atmospheric ice-nucleating particles [J]. *Nature*, 2015,525(7568):234-238.
- [7] Luo L, Yao X H, Gao H W, et al. Nitrogen speciation in various types of aerosol in spring over the northwestern Pacific Ocean [J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2016,16(1):325-341.
- [8] Rempillo O T, Seguin A, Norman A L. Shipboard measurement of atmospheric DMS and its oxidation products over the Canadian Arctic [J]. *Journal of Psychoactive Drugs*, 2009,15(4):281-292.
- [9] Hsu S C, Wong G T F, Gong G C, et al. Sources, solubility, and dry deposition of aerosol trace elements over the East China Sea [J]. *Marine Chemistry*, 2010,120(1-4):116-127.
- [10] 石金辉,张云,高会旺,等.东海大气气溶胶的化学特征及来源 [J]. *环境科学学报*, 2011,31(8):1750-1757.
- [11] 张蓉.中国气溶胶中重金属的特征、来源及其长途传输对城市空气质量及海域生态环境的可能影响 [D]. 上海:复旦大学, 2013.
- [12] 朱丽.东海气溶胶营养盐的干沉降及其对浮游植物优势种演替的影响 [D]. 上海:复旦大学, 2013.
- [13] Hsu S C, Lee C S L, Huh C A, et al. Ammonium deficiency caused by heterogeneous reactions during a super Asian dust episode [J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 2014,119(11):6803-6817.
- [14] 陈敏.化学海洋学 [M]. 北京:海洋出版社, 2009:18-19.
- [15] Yao X, Zhang L. Chemical processes in sea-salt chloride depletion observed at a Canadian rural coastal site [J].

- Atmospheric Environment, 2012,46(3):189–194.
- [16] 林久人, 祁建华, 谢丹丹, 等. 海洋降水中无机离子浓度及湿沉降通量——中国海及西北太平洋降水的研究 [J]. 中国环境科学, 2017,37(5):1706–1715.
- [17] Kunwar B, Kawamura K. One-year observations of carbonaceous and nitrogenous components and major ions in the aerosols from subtropical Okinawa Island, an outflow region of Asian dusts [J]. Atmospheric Chemistry & Physics, 2014,14(4):1819–1836.
- [18] 刘 臻, 祁建华, 王 琳, 等. 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, 2012,33(7):2180–2190.
- [19] Wang L, Qi J H, Shi J H, et al. Source apportionment of particulate pollutants in the atmosphere over the Northern Yellow Sea [J]. Atmospheric Environment, 2013,47(4):425–434.
- [20] Wang Y, Zhuang G, Zhang X, et al. The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of PM_{2.5}, and TSP aerosol in Shanghai [J]. Atmospheric Environment, 2006,40(16):2935–2952.
- [21] Hsu S C, Liu S C, Huang Y T, et al. Long-range southeastward transport of Asian biomass pollution: Signature detected by aerosol potassium in Northern Taiwan [J]. Journal of Geophysical Research Atmospheres, 2009,114(D14):1159–1171.
- [22] Ryu S Y, Kwon B G, Kim Y J, et al. Characteristics of biomass burning aerosol and its impact on regional air quality in the summer of 2003 at Gwangju, Korea [J]. Atmospheric Research, 2007,84(4):362–373.
- [23] Shuvashish K, Kimitaka K, Meehye L. Seasonal variation of the concentrations of nitrogenous species and their nitrogen isotopic ratios in aerosols at Gosan, Jeju Island: Implications for atmospheric processing and source changes of aerosols [J]. Journal of Geophysical Research Atmospheres, 2010,115(D20):D20305.
- [24] 余南娇, 黄 渤, 李 梅, 等. 大气细颗粒物扬尘源单颗粒质谱特征 [J]. 中国环境科学, 2017,37(4):1262–1268.
- [25] 武媛媛, 李如梅, 彭 林, 等. 运城市道路扬尘化学组成特征及来源分析 [J]. 环境科学, 2017,38(5):1799–1806.
- [26] 黄辉军, 刘红年, 蒋维楣, 等. 南京市 PM_{2.5} 物理化学特性及来源解析 [J]. 气候与环境研究, 2006,11(6):713–722.
- [27] 黄世鸿, 李如祥, 沈恒华, 等. 常州市大气气溶胶颗粒来源解析 [J]. 气象科学, 1995,15(2):92–100.
- [28] Taylor S R, Mclennan S M. The geochemical evolution of the continental crust [J]. Reviews of Geophysics, 1995,33(2):293–301.
- [29] Hsu S C, Liu S C, Kao S J, et al. Water-soluble species in the marine aerosol from the northern South China Sea: High chloride depletion related to air pollution [J]. Journal of Geophysical Research Atmospheres, 2007,112(D19):216–229.
- [30] Savoie D L, Prospero J M. Water-soluble potassium, calcium, and magnesium in the aerosols over the tropical North Atlantic [J]. Journal of Geophysical Research Atmospheres, 1980,85(C1):385–392.
- [31] Koçak M, Kubilay N, Mihalopoulos N. Ionic composition of lower tropospheric aerosols at a Northeastern Mediterranean site: implications regarding sources and long-range transport [J]. Atmospheric Environment, 2004,38(14):2067–2077.
- [32] 孙 婧, 张洪海, 张升辉, 等. 夏季东海生源硫的分布、通量及其对非海盐硫酸盐的贡献 [J]. 中国环境科学, 2016,36(11):3456–3464.
- [33] Bates T S, Calhoun J A, Quinn P K. Variations in the methanesulfonate to sulfate molar ratio in marine aerosol particles over the South Pacific Ocean [J]. Journal of Geophysical Research, 1992,97(D9):9859–9865.
- [34] 张洪海, 杨桂朋. 北黄海二甲基硫(DMS)的海-气释放及其对气溶胶中非海盐硫酸盐的贡献 [J]. 中国海洋大学学报自然科学版, 2009,39(4):750–756.
- [35] Zhang R, Jing J, Tao J, et al. Chemical characterization and source apportionment of PM_{2.5} in Beijing: seasonal perspective [J]. Atmospheric Chemistry & Physics, 2013,13(4):9953–10007.
- [36] Zhao Y, Wang S, Duan L, et al. Primary air pollutant emissions of coal-fired power plants in China: Current status and future prediction [J]. Atmospheric Environment, 2008,42(36):8442–8452.
- [37] Shi Y, Xia Y F, Lu B H, et al. Emission inventory and trends of NO_x for China, 2000–2020 [J]. Journal of Zhejiang University Science A, 2014,15(6):454–464.
- [38] Yao X, Hu Q, Zhang L, et al. Is vehicular emission a significant contributor to ammonia in the urban atmosphere? [J]. Atmospheric Environment, 2013,80(6):499–506.
- 致谢:** 感谢台湾“中央”研究院许世杰研究员提供 TSP 样本和数据。许世杰研究员在 2014 年 10 月 10 日海研 5 号船难中不幸罹难。
- 作者简介:** 罗 笠(1982–), 男, 湖北天门人, 讲师, 博士, 主要从事气溶胶化学与同位素地球化学研究。发表论文 11 篇。