

福建九仙山大气 PM₁₀ 及部分化学组成的季节变化

魏雅¹, 林长城², 胡清华³, 吴水平^{1*}

(1. 厦门大学环境与生态学院, 厦门 361102; 2. 福建省气象科学研究所, 福州 350001; 3. 福建省环境监测中心站, 福州 350003)

摘要: 于 2011 年 3 月 ~ 2012 年 1 月期间在福建德化县九仙山气象站采集大气 PM₁₀ 样品, 分析了九仙山大气 PM₁₀ 中水溶性离子及二元羧酸, 对其季节分布与来源进行了探讨. 结果表明, 九仙山大气 PM₁₀、水溶性无机离子和有机二元羧酸的季节分布规律较为接近, 都表现为春季的浓度显著高于其它季节, 但 9 种二元羧酸对 PM₁₀ 的贡献(0.51% ± 0.41%) 显著低于水溶性离子(18.07% ± 8.73%). 其中, 水溶性离子组成以 NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 的浓度为最高, 其次为 Na⁺ 和 NH₄⁺; 阴离子与阳离子当量浓度、NH₄⁺ 与 SO₄²⁻ 当量浓度, 以及 NH₄⁺ 与 NO₃⁻ 当量浓度之间都存在显著正相关关系. 有机二元羧酸的组成以乙二酸的浓度为最高, 占测量二元羧酸总量的 75% 左右, 且随碳数增加呈逐渐递减趋势; 来源特征比值(丙二酸/丁二酸、己二酸/壬二酸)、MODIS 火点图及后向轨迹图显示, 有机二元羧酸主要来自大气二次化学反应过程, 生物质燃烧的直接贡献很小.

关键词: 九仙山; PM₁₀; 化学组成; 季节变化; 来源分析

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)10-4077-07 DOI: 10.13227/j.hjx.201702151

Seasonal Variations in PM₁₀ and Associated Chemical Species in Jiuxian Mountain in Fujian Province

WEI Ya¹, LIN Chang-cheng², HU Qing-hua³, WU Shui-ping^{1*}

(1. College of Environment and Ecology, Xiamen University, Xiamen 361102, China; 2. Meteorology Research Institute of Fujian Province, Fuzhou 350001, China; 3. Environmental Monitoring Central Station of Fujian Province, Fuzhou 350003, China)

Abstract: PM₁₀ samples were collected at the top of Jiuxian Mountain in Fujian Province from March 2011 to January 2012 and were analyzed for inorganic water-soluble ions and dicarboxylic acids to investigate their seasonal variations and sources. The results showed that PM₁₀ and its associated species exhibited much higher levels in the spring than those in other seasons but the total contribution of the nine species of dicarboxylic acids to PM₁₀(0.51% ± 0.41%) was significantly lower than that of the water-soluble ions (18.07% ± 8.73%). The water-soluble ions were characterized by the highest concentrations of SO₄²⁻ and NO₃⁻, followed by Na⁺ and NH₄⁺. Significant positive correlations were observed between cation and anion equivalents, as well as between NH₄⁺ and SO₄²⁻ or NO₃⁻ equivalents. Individual dicarboxylic acid showed a monotonically decreasing trend with increasing carbon number in which oxalic acid accounted for approximately 75% of the total dicarboxylic acids. Characteristic ratios of malonic acid to succinic acid and adipic acid to azelaic acid, MODIS fire spots, and backward trajectories showed that dicarboxylic acids mainly originated from secondary reactions in the atmosphere and that the direct contributions of open biomass burning to dicarboxylic acid concentrations were negligible.

Key words: Jiuxian Mountain; PM₁₀; chemical composition; seasonal variation; source identification

在我国城市化进程中, 随着经济的快速发展, 大量能源消耗排放的大气污染物所造成的空气污染, 已对人体健康和生态环境产生了严重影响^[1-3]. 在空气颗粒物研究中, 绝大部分工作都是在城市区域开展的, 而远离城市的高山地区由于采样和交通等条件限制, 相关的研究报道相对较少. 高山站点由于海拔高(>1000 m)、距离城市较远, 受城市和局地污染源的影响相对较小, 其大气污染物的分布特征很大程度上可以反映较大区域的大气环境特征^[4].

近年来, 我国学者对不同区域高山大气气溶胶的理化性质进行了研究, 如徐宏辉等^[5]研究了泰山顶夏季大气气溶胶中水溶性离子的浓度及其粒

径分布; 苏彬彬等^[4]对武夷山春季大气中 PM_{2.5} 和 PM_{2.5-10} 中水溶性无机离子进行研究; 赵亚楠等^[6]对长白山冬季 PM_{2.5} 中水溶性无机离子进行观测; Chen 等^[7]研究了黄山夏季大气气溶胶中水溶性离子的组成分布特征. 由于采样条件的限制, 多数研究工作的监测样品数偏少, 且未涵盖不同的季节, 因此对高山气溶胶的季节变化规律缺乏系统分析.

收稿日期: 2017-02-23; 修订日期: 2017-04-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(41471390); 国家重点研发计划项目(2016YFC0502901); 福建省自然科学基金项目(2017J01079)

作者简介: 魏雅(1993~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气颗粒物的有机组成, E-mail: 397518370@qq.com

* 通信作者, E-mail: wsp@xmu.edu.cn

福建省德化九仙山气象站是国家基本气象站, 海拔高度1 650 m, 全年大部分时间处于云雾之中. 林长城等^[8]在 2003 年对九仙山云雾水进行了 1a 的监测, 显示云雾水处于严重酸化状态(pH = 3.93), 且 Na⁺ 和 Cl⁻ 对阳、阴离子当量的贡献均偏高(分别为 31.78% 和 62.74%), 分析认为高空云团有受到海洋因素的影响. 鉴于此, 本研究选择九仙山气象站进行大气 PM₁₀ 的采样及对水溶性离子和二元羧酸的组成进行分析, 并在季节变化的基础上结合后向轨迹聚类分析、特征比值等对其来源进行了探讨. 选择九仙山气象站进行大气 PM₁₀ 的组成与来源研究, 有助于增进对我国东南山区的大气背景状况的了解, 以期为进一步开展大气污染物的区域传输提供基础数据.

1 材料与方法

1.1 样品采集

福建德化九仙山气象站(E 118.10°, N 25.71°) 地处“闽中屋脊”的戴云山自然保护区的九

仙山顶, 海拔高度1 653 m, 是国家基本气象站和福建省唯一的高山气象站. 该站点周围森林覆盖率高, 远离城市污染. 于 2011 年 4 月~2012 年 1 月, 采用大流量采样器采集 PM₁₀ 颗粒物(TH-1000, 流量 1.05 m³·min⁻¹, 武汉天虹), 将颗粒物收集在石英滤膜上(Pallflex 2500QAT-UP, 8 × 10 inch), 用于水溶性无机离子和二元羧酸的分析. 采样分春、夏、秋、冬 4 个季节进行采集, 每次采样开始时间为上午 10:00, 每次采样时间设定为 23 h, 全年共采集 89 个样品(表 1). 采样前, 将石英滤膜在马弗炉中于 600℃ 焙烧 6 h 以上, 以去除可能的有机污染. 采样结束后, 将滤膜对折放回密封袋, 避光冷冻保存. 完成一个季度的采样后, 统一运回实验室进行恒重(温度 20~23℃, 湿度 20%~30%, DEA-98D, 厦门德仪设备有限公司) 与称重(SARTORIUS BT125D, 精度 0.01 mg) 处理. 根据滤膜采样前后质量差值及采样体积(标况体积), 计算 PM₁₀ 质量浓度(表 1). 采样期间的气象参数来自网站: http://rp5.ru/Weather_in_Jiuxian_Shan(表 1).

表 1 九仙山气象站不同季节 PM₁₀ 浓度及主要气象参数的统计

Table 1 PM₁₀ and major meteorological factors at the Jiuxian Mountain Meteorological Station in different sampling seasons

季节	采样时间	样品数	PM ₁₀ 浓度 /μg·m ⁻³	温度 /℃	气压 /Pa	相对湿度 /%	风速 /m·s ⁻¹	雨量 /mm	能见度 /km
春	2011-04-07 ~ 2011-04-30	21	81.95 ± 29.13	14.20	83 557.13	74.89	5.67	37.00	13.84
夏	2011-06-08 ~ 2011-07-04	25	51.64 ± 18.57	18.61	83 234.49	93.90	8.72	84.30	9.26
秋	2011-10-21 ~ 2011-11-29	22	30.70 ± 14.72	11.48	83 826.44	90.31	6.31	37.70	10.34
冬	2011-12-29 ~ 2012-01-20	21	33.55 ± 13.32	5.90	83 723.78	92.58	5.61	111.00	8.17

1.2 水溶性离子分析

采用内径为 25 mm 的自制不锈钢打孔器, 截取样品滤膜置于干净 PP 管中, 加入 20 mL 纯水(电阻率 18.20 MΩ·cm) 浸泡过夜, 再超声萃取 30 min, 用 0.22 μm 的水相针式过滤器过滤, 定容至 25.00 mL 进行离子色谱分析(PIC-10, 青岛普仁仪器有限公司), 分析主要阴离子(F⁻、Cl⁻、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻) 和阳离子(Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺ 和 Ca²⁺). 阳离子柱(100 mm × 4.60 mm, Universal Cation 7 μm, GRACE) 和阴离子柱(150 mm × 4.60 mm, Allsep Anion 7 μm, GRACE) 的流动相分别为 3 mmol·L⁻¹ 的甲烷磺酸和 1.92 mmol·L⁻¹ Na₂CO₃ + 1.80 mmol·L⁻¹ NaHCO₃ 混合液. 配制不同浓度的阴、阳离子标准液(IC-MAN-01/02-1, AccuStandard), 建立工作曲线, 外标法定量, 定量结果经空白和回收率校正.

1.3 二元羧酸分析

二元羧酸采用 BF₃-Butanol 酯化法进行测定^[9]. 采用内径为 75 mm 的打孔器, 截取样品滤膜, 剪碎置于干净的玻璃萃取管中, 加入 20 μL 的 C₂₄D₅₀ (浓度 10 mg·L⁻¹) 作回收率指示物, 再加入 20 mL 甲醇: 水(9:1, 体积比) 浸泡过夜, 超声萃取 45 min, 用 0.22 μm 疏水一次性过滤头过滤至梨形瓶中. 萃取液减压蒸发浓缩至 1 mL 左右, 全量转移至衍生管中, N₂ 吹干溶剂, 快速加入 0.30 mL 的 10% 的 BF₃-butanol(SUPELCO, USA), 封口, 置于 100℃ 烘箱衍生 30 min(烘箱温度预先加热至 100℃). 衍生结束后, 向衍生管内加入 3 mL 纯水, 0.20 mL 乙腈和 1 mL 正己烷, 振荡 1 min, 静置分层, 取少量上层有机相进行二丁酯衍生产物测定. 使用 Agilent 6890 GC-5973 MSD 配 HP-5 MS 柱进行乙酸至癸二酸(C₂~C₁₀) 及邻苯二甲酸(Ph) 的定

性和定量分析. 升温程序、二丁酯衍生物的定性和定量离子参照杨冰玉等的方法^[9], 最后结果经空白和回收率校正.

2 结果与讨论

2.1 水溶性离子与二元羧酸的分布特征

九仙山气象站大气 PM₁₀ 的浓度呈现春季显著高于其它季节的特征(表 1), 原因可能是春季采样期间雨量偏少, 大气颗粒物较少被雨水冲刷; 另外, 周围农田春耕期间田间地头杂草或庄稼茬露天燃烧排放的烟尘, 以及较强的区域传输也可能影响该站点的大气颗粒物浓度. 所测水溶性离子中, 由于 F⁻ 的浓度很低, 大多低于检测限, 只对其它 8 种水溶性离子的结果进行讨论. 监测结果显示, PM₁₀ 中不同水溶性离子的浓度均值差异较大, 其中 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 的浓度最高, 分别为 (3.05 ± 3.52) μg·m⁻³ 和 (2.26 ± 2.30) μg·m⁻³, 两者对总离子质量的贡献率为 57.5%; Na⁺ 和 NH₄⁺ 的浓度居其次, 两者对离子总量的贡献为 23.6%; Ca²⁺、K⁺、Cl⁻ 和 Mg²⁺ 等只占离子总量的 19.1% (表 2). 图 1(a) 给出了阴、阳离子当量浓度的比较, 两者之间存在显著的正相关关系 ($r = 0.906$, $P < 0.001$), 但拟合曲线的斜率 < 1 (0.85), 表明九仙山站点大气 PM₁₀ 颗粒对降水的酸度有缓冲作用^[10]. 由于 (NH₄)₂SO₄ 的稳定性高于 NH₄NO₃, 大气环境中 NH₄⁺ 首先与 SO₄²⁻ 结合, 多余的 NH₄⁺ 再与 NO₃⁻ 结合形成 NH₄NO₃, 因此可以根据 NH₄⁺ 与 SO₄²⁻ 离子当量浓度的关系判断 NH₄⁺ 的存在形态或可能的形成途径. 从图 1(b) 可以看出, SO₄²⁻ 与 NH₄⁺ 离子当量浓度之间存在显著的正相关关系 ($R^2 = 0.9317$, $P < 0.001$), 两者当量浓度比 < 1 ($[NH_4^+]/[SO_4^{2-}] =$

0.9), 表明 SO₄²⁻ 并未完全被 NH₄⁺ 中和, 多余的 SO₄²⁻ 可能与 Na⁺、Mg²⁺ 或 Ca²⁺ 结合. 但是, NH₄⁺ 与 NO₃⁻ 离子当量浓度之间也存在显著的正相关关系 ($R^2 = 0.72$, $P < 0.001$) [图 1(c)], 表明 NH₄⁺、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 这 3 种二次无机离子(SNA) 可能来自同一区域的污染或经历了相似的大气化学过程^[11], NH₄⁺ 在 PM₁₀ 中可能同时以 (NH₄)₂SO₄ 和 NH₄NO₃ 的形式存在, 而 NO₃⁻ 还可能与 Ca²⁺、Mg²⁺ 或 Na⁺ 结合^[12]. 另外, K⁺ 与 SNA 之间也存在显著的正相关关系 (R^2 为 0.75 ~ 0.80, $P < 0.001$), 但 K⁺ 除来自生物质燃烧的贡献外, 矿物粉尘也是来源之一^[13]. 将 K⁺ 与 Ca²⁺、Mg²⁺ 之间进行相关性分析发现, 其可决系数 R^2 值分别为 0.16 和 0.21 ($P > 0.05$), 不存在显著相关关系, 说明九仙山气象站 PM₁₀ 中 K⁺ 来自矿物粉尘的影响很小, 更多来自生物质燃烧的贡献.

从表 2 中列举的数据可以看出, 高山站点气溶胶中 $[NH_4^+]/[SO_4^{2-}]$ 当量浓度比都显著低于临近城市站点, 表明高山地区相比于城市地区, 本地 NH₄⁺ 的来源相对较少. 值得注意的是, 九仙山 PM₁₀ 中 NO₃⁻ 与 SO₄²⁻ 的浓度比值 (0.74) 明显高于临近泉州和厦门城市站点 PM_{2.5} 中的比值 (0.49 ~ 0.52), 可能与 NO₃⁻ 存在粗、细模态两个峰值 (0.44 ~ 1.0 μm 和 2.5 ~ 10 μm), 而 SO₄²⁻ 只存在细模态峰值 (0.44 ~ 1.0 μm) 有关^[14]. Na⁺ 浓度显著高于其它高山站点, 且 Na⁺ 与 Cl⁻ 离子当量浓度比明显偏高 ($[Na^+]/[Cl^-] = 9.0 \pm 8.4$), 两者之间也不存在明显的相关关系, 推测可能由于海洋气溶胶传输过程中的氯亏损影响所致^[15]. 整体上看, 九仙山 PM₁₀ 中水溶性离子浓度与贡嘎山、长白山、武夷山和华山站点的测量结果相当, 不同离

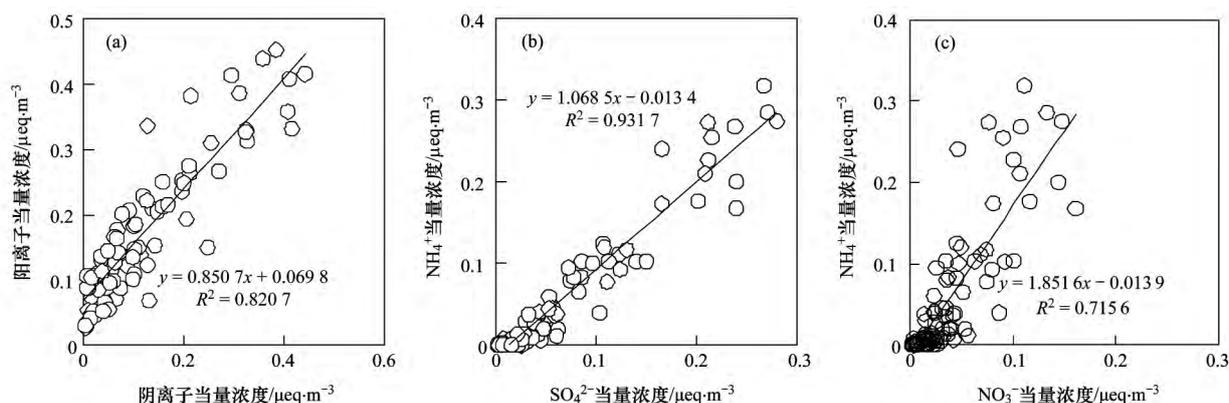


图 1 阴、阳离子当量浓度的相关性比较

Fig. 1 Scatter plots between cation and anion equivalent concentrations

子的相对分布也较为接近,但其浓度都显著低于泰山及厦门、泉州城区站点的测量值(表2).泰山顶 PM₁₀ 中水溶性离子显著偏高,主要是因为泰山相对孤立,受周围人为污染物传输的影响更为

显著^[16];而城市站点,则因人口和工业活动高度集中,存在大量 SNA 前体物(SO₂、NO_x和NH₃)的排放源,这些气态前体物可在大气环境中快速反应转化为 SNA^[17].

表2 不同高山站点及城区大气颗粒物中水溶性离子浓度的比较/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 2 Comparison of water-soluble ion concentrations in different alpine sites and urban atmospheric particulates/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

采样地点	采样时间	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	文献
九仙山, PM ₁₀ (1 653 m)	2011-03 ~ 2012-01	1.17	1.03	0.60	0.13	0.69	0.32	2.26	3.05	本研究
贡嘎山, PM ₁₀ (1 640 m)	2005-12 ~ 2006-11	0.1	1.7	0.31	0.08	0.68	0.26	0.88	4.74	[18]
泰山, PM ₁₀ (1 534 m)	2007-03 ~ 2007-04	0.69	5.22	1.05	0.37	3.48	0.95	8.4	13.08	[19]
	2007-06 ~ 2007-07	0.24	6.31	0.4	0.19	1.01	0.23	2.97	15.33	
长白山, PM _{2.5} (763 m)	2005-12 ~ 2006-11	0.20	1.30	0.30	0.05	0.40	0.34	1.30	3.60	[6]
武夷山, PM ₁₀ (1 139 m)	2014-03 ~ 2014-06	0.41	1.71	0.23	0.06	0.35	0.03	0.61	6.53	[4]
华山, PM ₁₀ (2 060 m)	2009-07 ~ 2009-08	0.3	4.3	0.3	0.1	0.4	—	1.4	21	[19]
	2009-01	0.2	1.6	0.3	0.1	1.5	—	2.7	7.3	
厦门城区, PM _{2.5}	2011-11 ~ 2013-07	—	6.26	—	—	—	—	5.5	11.29	[20]
泉州城区, PM _{2.5}	2011-11 ~ 2013-07	—	6.14	—	—	—	—	5.67	10.91	[20]

1) “—”表示文章中没有相关数据

九仙山 PM₁₀ 中二元羧酸的组成以乙二酸的浓度为最高(229 ng·m⁻³),占测量二元羧酸总量的75%左右,而癸二酸的浓度为最低(0.5 ng·m⁻³),只占二元羧酸总量的0.2%左右(表3). C₂ ~ C₁₀二元羧酸的浓度谱分布呈现随碳数增多而单调递减的趋势(图2),与其它高山和城市气溶胶中的分布规律一致.由于高碳数二元羧酸在大气迁移转换过程中,可经光化学氧化降解为乙二酸,因此乙二酸的浓度总是处于绝对优势^[21]. C₂ ~ C₁₀二元羧酸的总浓度为(306 ± 317) ng·m⁻³,与泰山夏季和喜马拉雅山夏季的测量结果相当,低于喜马拉雅山冬季、华山和城市站点,但略高于青海湖的测量值(表3).邻苯二甲酸的年均值为(8.7 ± 7.7) ng·m⁻³,与青海湖、泰山和华山夏季的测量值接近,但低于喜马拉雅山

和厦门城市站点的测值.大气中的邻苯二甲酸主要来自芳香烃前体物的光化学转化生成,而壬二酸则来自生物源不饱和脂肪酸(如油酸)的氧化降解,两者浓度的相对高低可以用于定性评估人为源和生物源的相对影响^[22].华山、泰山和青海湖的夏季测量结果中,邻苯二甲酸与壬二酸的比值(Ph/C₉)均较低(0.42 ~ 0.62),而在喜马拉雅山该比值为3.17(冬季)和9.43(夏季),九仙山、华山冬季及城市站点的比值介于上述比值之间(1.25 ~ 1.45),表明九仙山 PM₁₀ 中的二元羧酸受生物源的影响相对较弱. C₂ ~ C₁₀二元羧酸总量对 PM₁₀ 的质量贡献率的均值为(0.51% ± 0.41%),显著低于水溶性离子的质量贡献(18.07% ± 8.73%),表明 PM₁₀ 中的致酸物质主要来自无机酸,有机酸的影响可忽略.

表3 不同高山站点及城区大气颗粒物中二元羧酸浓度的比较/ng·m⁻³

Table 3 Comparison of dicarboxylic acids levels in particulate matter at different mountain and urban sites/ng·m⁻³

地点	采样时间	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	Ph	文献
九仙山, PM ₁₀ (1 653 m)	2011-04 ~ 2012-03	229	30	29	6.1	2.1	1.1	1.9	6.4	0.5	8.7	本研究
喜马拉雅, TSP(1 958 m)	2006-09 ~ 2007-01	353	17	18	3.9	5.5	1.5	0.3	4.1	0.6	13	[23]
	2007-03 ~ 2007-06	216	30	20	7.5	7.8	2.9	0.9	8.7	1.9	82	[23]
青海湖, PM _{2.5} (3 200 m)	2010-08	139	25	13	2.7	1.1	1.2	0.3	10	1.6	6.2	[24]
泰山, PM _{2.5} (1 534 m)	2014-07 ~ 2014-08	231	42	21	4.7	1.7	1.7	0.9	17	2.6	9.3	[25]
华山, PM ₁₀ (2 060 m)	2009-07 ~ 2009-08	522	85	29	9	1.5	1.9	3.3	23	3	9.7	[26]
	2009-01 ~ 2009-10	399	82	48	6.6	3.8	5.4	3.3	15	1.6	21	[26]

2.2 季节分布与后向轨迹分析

图2展示了水溶性离子和二元羧酸中不同组分的季节分布.可以看出两者在春季的浓度都明显高于其他季节,与 PM₁₀ 的季节分布规律类似;

但是,乙二酸与 SNA 及 K⁺ 的相关性,只在春、秋和冬季存在显著相关($P < 0.01$),表明夏季二次有机和无机成分的来源或形成机制有所不同.大气环境条件下,丁二酸可通过光化学反应生成丙

二酸,故较高的丙二酸与丁二酸的比值(C_3/C_4)可以反映更高的大气光化学活性^[21]. 本研究中, C_3/C_4 比值在夏季最高(1.94 ± 0.66),而其它3个季节相差不大[(1.06 ± 0.30) ~ (1.12 ± 0.46)],类似规律在喜马拉雅山和华山气溶胶中

都有发现^[22,25],表明夏季更高的温度和更强的光照促进了有机酸的光氧化过程. 但是,厦门城市站点 PM₁₀ 中 C_3/C_4 比值的季节变化更为显著^[9],可能与九仙山气象站不同季节气温变化波动较小和常年云雾遮蔽的影响有关(表1).

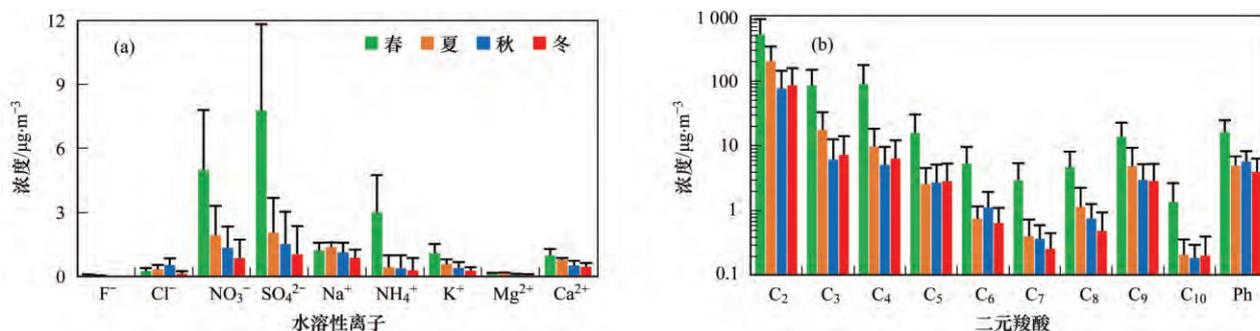


图2 九仙山气象站 PM₁₀ 中水溶性离子和二元羧酸的季节分布

Fig. 2 Seasonal distributions of water-soluble ions and dicarboxylic acids in PM₁₀ at the Jiuxian Mountain meteorological station

己二酸被认为主要来自环己烷的氧化生成,因此己二酸与壬二酸的比值(C_6/C_9)常被用于评估有机气溶胶的人为来源与生物来源的相对贡献^[9,21]. 生物质和化石燃料燃烧模拟显示,生物质燃烧颗粒中 C_6/C_9 比值介于(0.03 ~ 0.24)之间,显著低于化石燃料燃烧排放颗粒中的相应比值(0.96 ~ 1.21)^[9]. 本研究中, C_6/C_9 比值及变化幅度在春季最小(0.38 ± 0.14),低于冬季(0.47 ± 0.35)、秋季(0.61 ± 0.52)和夏季(0.44 ± 0.48),可以看出,九仙山春季 PM₁₀ 中的有机酸来源相对稳定;且除春季外,其它3个季节采样期间都出现 $C_6/C_9 > 1$ 的样品,表明其它3个季节存在更大的人为源影响. 图3给出了不同季节采样期间 MODIS 火点图(<https://firms.modaps.eosdis.nasa.gov/firemap/>)和后向轨迹聚类图. 以 HYSPLIT 轨迹模式(模拟起点为德化县九仙山大气观测点,模拟高度为1650 m,每隔6 h 分析一次)结合聚类分析方法,给出不同季节的气流轨迹聚类图. 可以看出,春季采样期间站点周围的火点图相对密集,主要是春耕播种期间,以燃烧方式清除田间地头的庄稼茬或杂草所致;另外,春季季风转向期大气动力条件较弱,生物质燃烧产生的烟尘及周边城市排放的污染物在近地层出现累积,可能是九仙山春季 PM₁₀ 及部分化学组成浓度偏高的主要原因. 夏季采样期间,东部及华北地区夏收后秸秆露天燃烧也导致上述区域 MODIS 火点图的密集度增加,但受西南季风的影响,华北地区生物质燃烧的烟尘对九仙山的影响可

忽略,而来自南海北部的洁净气团,则可对大气污染物产生稀释作用. 进入秋季后,季风转为偏东风和西南风,华南地区生物质的露天燃烧产生的烟尘,也无法对九仙山区域产生明显影响. 冬季影响九仙山顶的气流则以偏西方向为主,广东和湖南境内的火点相对密集,但冬季 K^+ 的浓度并未升高,说明影响生物质露天焚烧的影响较小. Gao 等^[27] 的实验表明,二次生成的气溶胶中, C_2 与 K^+ 的比值(C_2/K^+)明显增大. 本实验中, C_2/K^+ 比值在春季最高(0.47 ± 0.25),其次为夏季(0.38 ± 0.28)和冬季(0.35 ± 0.29),秋季最低(0.19 ± 0.15),这些比值均显著高于生物质燃烧排放颗粒物中该比值的上限(0.1)^[28],说明九仙山 PM₁₀ 中二元羧酸来自生物质燃烧的直接贡献小. 因为大气环境中的乙二酸和 SNA 主要来自大气二次化学反应的生成贡献,则两者之间的相关性分析则可进一步确认该来源途径. 相关性分析显示,乙二酸与 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 之间都存在显著的正相关关系(r 为 0.597 和 0.566, $P < 0.001$),显示二次化学对九仙山 PM₁₀ 中二元羧酸的影响明显. 但是,乙二酸与 K^+ 之间,同样存在显著的正相关关系($r = 0.525$, $P < 0.001$),则更多受两者之间相似的大气环境行为的影响,而非生物质燃烧的直接贡献. 前期研究显示,福建沿海城市(包括厦门和泉州)大气 PM_{2.5} 中的非海盐 K^+ 与左旋葡聚糖(来自于纤维素和半纤维素的高温热解生成)之间存在显著的正相关关系,说明在缺乏左旋葡聚糖的前提下,扣除海盐及矿尘来源的非海盐非矿

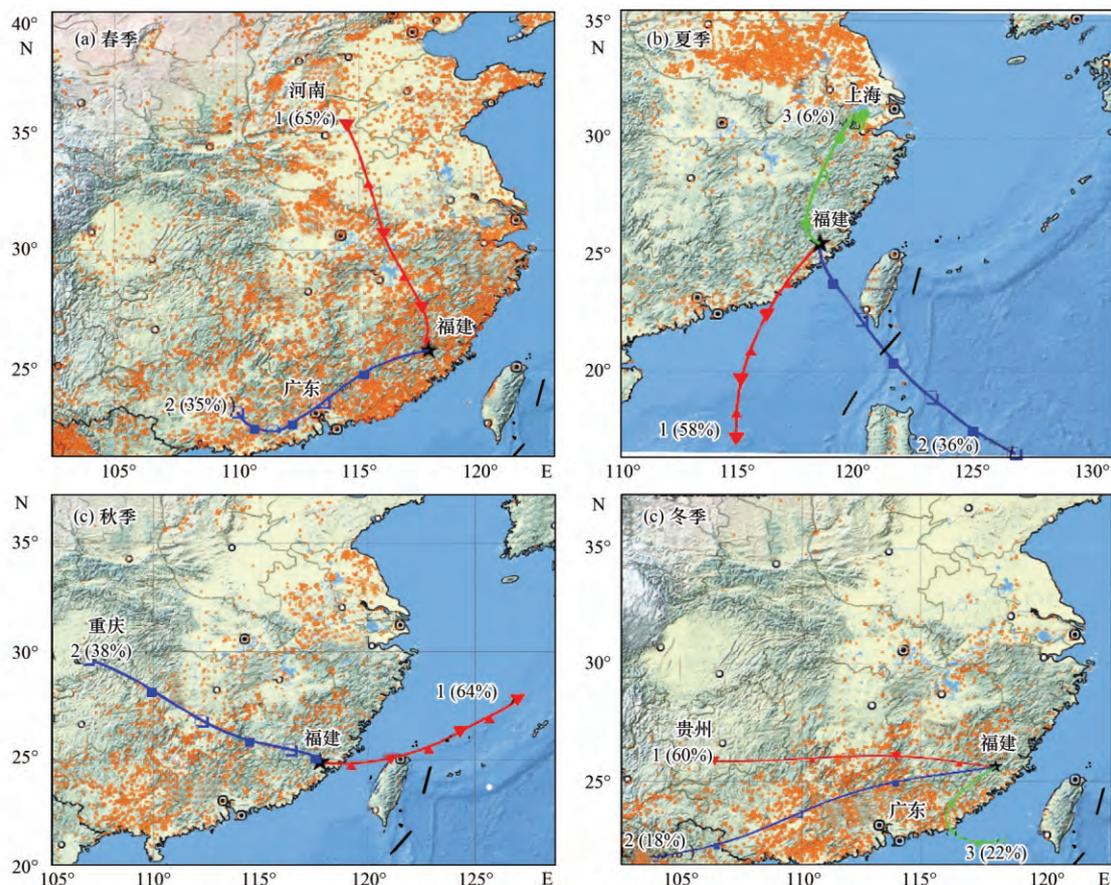


图3 不同季节采样期间火点图和后向轨迹聚类

Fig. 3 MODIS fire spots and backward trajectories during the four sampling seasons

尘 K^+ 仍可用作生物质燃烧的示踪物^[29]。

3 结论

(1) 九仙山气象站大气 PM_{10} 的浓度呈现春季显著高于其它季节的特征, 除与春季采样期间较少的降水冲刷有关外, 还可能与区域大气传输有关。

(2) 九仙山气象站 PM_{10} 中的阳离子当量浓度略高于阴离子, 表明 PM_{10} 对降水酸度有一定的缓冲作用; NH_4^+ 基本可以平衡 SO_4^{2-} 的酸度, 且两者之间的相关性强于 NH_4^+ 与 NO_3^- 之间的相关性, 表明 SO_4^{2-} 可能以 $(NH_4)_2SO_4$ 的形式存在, 而 NO_3^- 还可能与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 或 Na^+ 等结合。

(3) $C_2 \sim C_{10}$ 二元羧酸的组成特征与其它高山和城市气溶胶中的分布规律一致, 表明其主要来自大气光化学反应, 其中夏季具有更高的 C_3/C_4 比值显示其光氧化程度更高。

(4) 来源特征比值、MODIS 火点图及后向轨迹分析表明, 区域传输对大气 PM_{10} 存在影响, 但生物质露天燃烧的直接贡献影响较小。

致谢: 感谢张银菊在 ARC GIS 方面给予的

帮助。

参考文献:

- [1] Lohmann U, Feichter J. Global indirect aerosol effects: a review [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2005, **5**(3): 715–737.
- [2] Menon S, Hansen J, Nazarenko L, *et al.* Climate effects of black carbon aerosols in China and India [J]. *Science*, 2002, **297**(5590): 2250–2253.
- [3] Lin J J. Characterization of the major chemical species in $PM_{2.5}$ in the Kaohsiung City, Taiwan [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**(12): 1911–1920.
- [4] 苏彬彬, 刘心东, 陶俊. 华东区域高山背景点 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 背景值及污染特征 [J]. *环境科学*, 2013, **34**(2): 455–461.
Su B B, Liu X D, Tao J. Characteristics of PM_{10} and $PM_{2.5}$ Concentrations in mountain background region of East China [J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(2): 455–461.
- [5] 徐宏辉, 王跃思, 杨勇杰, 等. 泰山顶夏季大气气溶胶中水溶性离子的浓度及其粒径分布研究 [J]. *环境科学*, 2008, **29**(2): 305–309.
Xu H H, Wang Y S, Yang Y J, *et al.* Concentrations and size distributions of water soluble ions of atmospheric aerosol at the summit of Mount Tai [J]. *Environmental Science*, 2008, **29**(2): 305–309.
- [6] 赵亚南, 王跃思, 温天雪, 等. 长白山 $PM_{2.5}$ 中水溶性无机离子观测研究 [J]. *环境化学*, 2011, **30**(4): 812–815.
Zhao Y N, Wang Y S, Wen T X, *et al.* Observation and analysis

- of water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} from Mount Changbai [J]. *Environmental Chemistry*, 2011, **30**(4): 812-815.
- [7] Chen K, Yin Y, Kong S F, *et al.* Size-resolved chemical composition of atmospheric particles during a straw burning period at Mt. Huang (the Yellow Mountain) of China [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **84**: 380-389.
- [8] 林长城, 赵卫红, 蔡义勇, 等. 福建九仙山自然保护区云雾水、雨水的酸度分析 [J]. *福建农林大学学报(自然科学版)*, 2007, **36**(6): 622-626.
- Lin C C, Zhao W H, Cai Y Y, *et al.* Acidity analysis of both the cloud-fog water and rainwater of Jiuxian Mountain nature reserve in Fujian Province [J]. *Journal of Fujian Agriculture and Forestry University (Natural Science Edition)*, 2007, **36**(6): 622-626.
- [9] 杨冰玉, 黄星星, 郑桢, 等. 厦门城区大气颗粒物 PM₁₀ 中有机酸源谱特征分析 [J]. *环境科学*, 2013, **34**(1): 8-14.
- Yang B Y, Huang X X, Zhang A, *et al.* Compositions of organic acids in PM₁₀ emission sources in xiamen urban atmosphere [J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(1): 8-14.
- [10] 连东英, 李白良, 林长城, 等. 厦门市酸雨分布特征与气象条件的关系分析 [J]. *环境科学与技术*, 2009, **32**(5): 107-111.
- Lian D Y, Li B L, Lin C C, *et al.* Analysis of relationship of distributional characteristics of the acid rain and weather conditions in Xiamen city [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **32**(5): 107-111.
- [11] Lee C T, Chuang M T, Lin N H, *et al.* The enhancement of PM_{2.5} mass and water-soluble ions of biosmoke transported from Southeast Asia over the Mountain Lulin site in Taiwan [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(32): 5784-5794.
- [12] Zhang Y M, Zhang X Y, Sun J Y, *et al.* Chemical composition and mass size distribution of PM₁ at an elevated site in Central East China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, **14**(10): 15191-15218.
- [13] Yamasoe M A, Artaxo P, Miguel A H, *et al.* Chemical composition of aerosol particles from direct emissions of vegetation fires in the Amazon Basin: water-soluble species and trace elements [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, **34**(10): 1641-1653.
- [14] 刘元隆, 张银菊, 黄帅, 等. 典型海滨城市与海洋气溶胶中水溶性离子的粒径分布 [J]. *厦门大学学报(自然科学版)*, 2016, **55**(4): 531-539.
- Liu Y L, Zhang Y J, Huang S, *et al.* Size distributions of water-soluble ions in aerosols from a coastal urban site and the ocean [J]. *Journal of Xiamen University (Natural Science)*, 2016, **55**(4): 531-539.
- [15] Bo K L, Hong S H, Dong S L. Chemical composition of precipitation and wet deposition of major ions on the Korean peninsula [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, **34**(4): 563-575.
- [16] 高晓梅, 王韬, 周杨, 等. 泰山春、夏两季大气颗粒物及其水溶性无机离子的粒径分布特征 [J]. *环境化学*, 2011, **30**(3): 686-692.
- Gao X M, Wang T, Zhou Y, *et al.* Size distribution of atmospheric particles and water-soluble inorganic ions in spring and summer at Mount Tai [J]. *Environmental Chemistry*, 2011, **30**(3): 686-692.
- [17] Wu S P, Schwab J, Liu B L, *et al.* Seasonal variations and source identification of selected organic acids associated with PM₁₀ in the coastal area of Southeastern China [J]. *Atmospheric Research*, 2015, **155**: 37-51.
- [18] 赵亚南, 王跃思, 温天雪, 等. 贡嘎山大气气溶胶中水溶性无机离子的观测与分析研究 [J]. *环境科学*, 2009, **30**(1): 9-13.
- Zhao Y N, Wang Y S, Wen T X, *et al.* Observation and analysis on water-soluble inorganic chemical compositions of atmospheric aerosol in Gongga Mountain [J]. *Environmental Science*, 2009, **30**(1): 9-13.
- [19] Zhou Y, Wang T, Gao X M, *et al.* Continuous observations of water-soluble ions in PM_{2.5} at Mount Tai (1534 m a. s. l.) in central-eastern China [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2009, **64**(2-3): 107-127.
- [20] Wu S P, Schwab J, Yang B Y, *et al.* Two-years PM_{2.5} observations at four urban sites along the coast of Southeastern China [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2015, **15**(5): 1799-1812.
- [21] 牛红云, 陈洁, 王格慧, 等. 南京市大气气溶胶中二元羧酸昼夜变化研究 [J]. *环境科学研究*, 2005, **18**(6): 23-26.
- Niu H Y, Chen J, Wang G H, *et al.* Diurnal and nocturnal variations of dicarboxylic acids in fine atmospheric aerosols in Nanjing [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2005, **18**(6): 23-26.
- [22] Kawamura K, Ikushima K. Seasonal changes in the distribution of dicarboxylic acids in the urban atmosphere [J]. *Environmental Science & Technology*, 1993, **27**(10): 2227-2235.
- [23] Hegde P, Kawamura K. Seasonal variations of water-soluble organic carbon, dicarboxylic acids, ketoacids, and α -dicarbonyls in the Central Himalayan aerosols [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 2012, **12**(1): 935-982.
- [24] Li J J, Wang G H, Wang X M, *et al.* Abundance, composition and source of atmospheric PM_{2.5} at a remote site in the Tibetan Plateau, China [J]. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 2013, **65**(1): 20281.
- [25] 孟静静, 侯战方, 刘晓迪, 等. 泰山夏季 PM_{2.5} 中二元羧酸类 SOA 的分子组成及来源 [J]. *环境科学*, 2017, **38**(2): 445-452.
- Meng J J, Hou Z F, Liu X D, *et al.* Compositions and sources of summertime dicarboxylic acids and related SOA in PM_{2.5} from Mt. Taishan [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(2): 445-452.
- [26] Meng J J, Wang G H, Li J J, *et al.* Seasonal characteristics of oxalic acid and related SOA in the free troposphere of Mt. Hua, central China: implications for sources and formation mechanisms [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **493**: 1088-1097.
- [27] Gao S, Hegg D A, Hobbs P V, *et al.* Water-soluble organic components in aerosols associated with savanna fires in southern Africa: identification, evolution, and distribution [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2003, **108**(D13): 8491.
- [28] 曹国良, 郑方成, 王亚强. 中国大陆生物质燃烧排放的 TSP, PM₁₀, PM_{2.5} 清单 [A]. 见: 中国颗粒学会 2004 年年会暨海峡两岸颗粒技术研讨会会议文集 [C]. 烟台: 中国颗粒学会, 2004.
- [29] Wu S P, Zhang Y J, Schwab J J, *et al.* Biomass burning contributions to urban PM_{2.5} along the coastal lines of southeastern China [J]. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 2016, **68**(1): 30666, doi: 10.3402/tellusb.v68.30666.