

复旦大学

博士学位论文

东亚地区大气气溶胶的微观特怀及表面化学反应对其影响

姓名：于兴娜

申请学位级别：博士

专业：环境科学

指导教师：陈建民；成天涛

20080412

摘要

与温室气体相比,大气气溶胶辐射强迫的估算更加复杂和不确定,主要原因在于气溶胶的辐射强迫机制非常复杂以及缺乏对其微观特性的系统观测。东亚作为世界沙尘天气的多发区之一,而我国沙尘气溶胶的研究还处于起始阶段。鉴于东亚地区气溶胶在气候变化中的重要地位,本论文利用 AERONET 资料和前人研究结果对东亚地区大气气溶胶的物理、化学及光学特性进行了详细分析,从气候学的角度对比分析了沙尘天气发生期间沙尘源区与下游地区气溶胶的微物理特性差异,对中国北方气溶胶的微物理特性做了详细的研究,同时对矿尘气溶胶在远程传输过程中光学特性的变化进行了实验模拟和初步探讨。本论文主要包括以下五部分内容。

第一部分主要利用前人研究结果系统分析比较了东亚地区大气气溶胶粒子的物理、化学及光学特性。中国北方地区 $PM_{2.5}$ 、水溶性离子、有机物(如 PAHs、OC、EC)以及部分元素浓度冬季高于夏季,而且通常高于南方以及日韩地区。同时,沿海和污染地区的 $PM_{2.5}$ 、PAHs、OC、EC 浓度以及气溶胶光学厚度(AOT)和埃斯屈朗波长指数(α)都高于清洁地区;而沿海站点的 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 Mg^{2+} 和 Cl^- 浓度也较高。

第二部分利用前人研究结果总结了东亚地区沙尘气溶胶粒子的微观特性。沙尘气溶胶的质量浓度、水溶性 Ca^{2+} 和 Na^+ 、地壳元素 Al、Ca、Fe 等均呈现出自西向东递减的趋势;沙尘源区的气溶胶粒子通常具有高的 AOT 和 SSA 以及低 α ;而下游地区常表现为高的 AOT 和 α 以及低 SSA。污染城市和沿海地区 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Cl^- 具有较高的浓度。

第三部分利用 AERONET 观测资料从气候学的角度分析了东亚地区沙尘天气发生时沙尘源区与下游区气溶胶微物理特性的差异。与日韩站相比,中国站具有更高的 AOT 和更低的 α ,当沙尘暴出现时 α 会降到零甚至负值。体积尺度谱分布为三模态结构,中国站的积聚态半径集中在 $0.07 \mu m$,两个粗模态半径分别为 1.3 和 $2.9-3.8 \mu m$;日韩站的依次为 $0.09, 1.3-2.2$ 和 $2.9-3.8 \mu m$ 。在波长 $440-1020 nm$ 时中国站的 SSA 为 0.95 ,韩国和日本站分别为 0.92 和 0.95 ;中国站的复折射指数实部为 1.51 ,韩国和日本站分别为 1.45 和 1.39 ,中国和日韩站的虚部分别为 $0.0015-0.0044$ 和 $0.0018-0.0052$;所有站点的平均散射不对称因子可以看作 0.67 。

第四部分针对中国北方大气气溶胶的微物理特性进行了详细分析。春季沙尘

源区以及夏季污染严重的地区均具有较高的 AOT。气溶胶粒子谱分布为三模态结构, 即半径为 0.07-0.15 μm 的积聚态, 1.3-1.7 和 3.8-5.0 μm 的两个粗模态; 在波长 440-1020 nm 时, 冬半年粗粒子和细粒子的 SSA 分别为 0.85 和 0.94, 夏半年的为 0.73 和 0.86; 全年粗粒子和细粒子的散射不对称因子分别为 0.79 和 0.58; 沙尘源区和下游区的实部分别为 1.40-1.54 和 1.45-1.55; 另外, 散射相函数也随散射角度的不同而不同, 在 120° 时相函数通常达到最低。

第五部分通过红外漫反射 (DRIFTS) 实验模拟了铁氧化物在不同温度、与海盐不同比例混合、不同氧气和 SO_2 浓度条件下表面多相反应引起颗粒吸收与后向散射系数的变化情况。 SO_2 与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 发生多相反应后的吸收和后向散射系数明显高于其它氧化物的反应。反应温度不同吸收和后向散射系数的眼部情况也不同。对于 SO_2 与不同比例的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 NaCl 混合物多相反应引起的颗粒特性变化而言, 50-70%比例混合的混合物通常要高于其他混合比例的混合物; 不同 SO_2 和 O_2 浓度时反应前后混合物颗粒的吸收和后向散射系数也有差异。

关键词: 气溶胶; 沙尘; 微观特性; 东亚地区; 表面化学反应

Abstract

The estimation of radiative forcing to atmospheric aerosols is considered more complex and larger uncertainties than greenhouse gases. This situation is mainly due to the complexity of aerosol radiative forcing mechanism and the lack of detailed information of aerosol properties, such as size distribution, chemical composition, atmospheric transport and removal processes, etc. East Asia is one of the major sources of wind-blown dust in the world, however, up to date the studies on the dust aerosol from this region are far from completeness. The objective of this study is to characterize and compare the physical, chemical and optical properties of aerosols emitted from East Asia in different seasons, especially in dust events. Moreover, the optical properties of aging mineral particles which transported from source areas to remote downwind regions e.g. ocean etc., because of SO₂ uptake and thus heterogeneous reaction on the surfaces of dust and their mixture with sea salt, were simulated in a laboratory facility.

The content mainly includes 5 parts, as following:

Part I. The physical, chemical and optical characteristics of aerosols in East Asia were summarized and analyzed through the published data of previous researches. PM_{2.5}, water-soluble ion, organic compounds (such as PAHs, OC and EC) and chemical element concentrations in northern China were higher than southern China, Korea and Japan, commonly higher in winter than summer. PM_{2.5}, PAHs, OC and EC concentrations in polluted regions were larger than clean and coastal regions, and the Na⁺, SO₄²⁻, Mg²⁺ and Cl⁻ concentrations of coastal regions showed a higher value. Higher AOT and α occurred in polluted regions but clean regions.

Part II. The physical, chemical and optical properties of dust aerosols were analyzed by the published data of former researches. The concentrations of mass, Ca²⁺, Na⁺ and element components showed a decreasing trend from west to east in East Asia. The concentrations of SO₄²⁻, NO₃⁻ and Cl⁻ also showed a higher value in both polluted and coastal regions. Higher AOT and SSA occurred in dust source regions other than downwind regions, associated with lower α .

Part III. A comparison of dust properties was performed between Chinese continent as source regions and Korea, Japan as downwind regions during dust events. Higher AOT appeared at Chinese sites than Korean and Japanese sites associated with lower α . The value of α decreased with increasing AOTs, and decreased to zero or negative when heavy dust events occurred especially in source regions. The aerosol

volume size distributions showed a tri-modal structure, one accumulation mode with median radius 0.07 μm and two coarse modes with radii 1.3, 2.9-3.8 μm in source regions, and one accumulation mode with radius 0.09 μm and two coarse modes with radii 1.3-2.2 μm and 2.9-3.8 μm in downwind regions. In view of climate, SSA at 440, 670, 870 and 1020 nm was about 0.95 in source regions of China, and 0.92 in downwind regions of Korea and 0.95 of Japan. The real parts of refractive index were 1.51 in China, and 1.45 in Korea and 1.39 in Japan, but the imaginary parts had values of 0.0015-0.0044 in source regions and 0.0018-0.0052 in downwind regions. The asymmetry factors were about 0.67 over source and downwind regions.

Part IV. The climatology of aerosol microphysical properties in northern China was examined from 2001 to 2005. High AOTs occurred at dust source regions in spring or at serious polluted regions in summer. The aerosol size distributions showed a tri-modal structure, one accumulation mode with radius 0.07-0.15 μm and two coarse modes with radii 1.3-1.7 and 3.8-5.0 μm . SSA showed a low sensitivity to AOTs at the four wavelengths of 440, 670, 870 and 1020 nm, about 0.94 for fine particles ($r < 0.6 \mu\text{m}$) and 0.85 for coarse particles ($r > 0.6 \mu\text{m}$) in winter and spring, and 0.86 for fine particles and 0.73 for coarse particles in summer and autumn. The asymmetry factor was 0.58 for fine particles and 0.79 for coarse particles in all seasons. The scattering phase functions varied with scattering angles, with the minimum occurred at 120° .

Part V. The particle optical property variation for heterogeneous reaction of SO_2 on iron oxides and hematite-NaCl mixture was investigated using in situ diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS). After heterogeneous reactions, the absorption and backward scattering coefficients of hematite are higher than those of other iron oxides, and varied with reaction temperature. The absorption and backward scattering coefficients are commonly higher in hematite mixture with 50-70% NaCl than pure hematite and other mixtures, and larger magnitudes at high SO_2 concentration than low SO_2 concentration. Under reactions of 1-10% O_2 concentrations, the absorption and backward scattering coefficients are in a higher increase than those of 20-30% O_2 concentrations.

Keywords: Aerosols; Dust; Microcosmic properties; East Asia; Particle surface reaction

第一章 绪论

1.1 大气气溶胶

大气气溶胶是指大气与悬浮在其中的固体和液体微粒共同组成的多相体系，分散于其中的各种粒子被称为气溶胶粒子或大气颗粒物。气溶胶是一个非常复杂的混合体系，其粒子尺度范围从 10^{-3} μm 的分子团到100 μm 的尘埃、云滴，横跨5个量级，气溶胶的质量浓度变化达到15个量级，它的数浓度变化可以达到14个量级^[1]。气溶胶粒子的形状各异，大致可分为等轴状（如球形、规则多面体）、片状（两维长、一维短的质粒）和纤维状（一维尺度大、另两维尺度很小）三种类型，通常进行有关气溶胶的研究时都将气溶胶粒子看作近似的球形。

Whitby 等^[2]于1978年提出了气溶胶粒子粒径分布的三模态模型：

(1) 爱根核模 (Aitken mode)：粒径小于0.1 μm ，主要来源于燃烧过程所产生的一次颗粒物，以及气体分子通过化学反应均相成核而生成的二次颗粒物。由于其粒径小、数量多，表面积大而很不稳定，易于相互碰撞凝聚成大粒子而转入积聚模式，也可经大气湍流很快被其它物质或地面吸收而去除，因此寿命较短。

(2) 积聚模 (Accumulation mode)：粒径在0.1~2 μm 之间，主要由成核凝聚或通过热蒸汽冷凝凝聚而长大，这些颗粒物多为二次污染物，其中硫酸盐占80%以上，在大气中不易扩散或碰撞而去除，寿命较长。

(3) 粗粒子模 (Coarse particle mode)：粒径大于2 μm ，由机械过程所产生的扬尘、液滴蒸发、海盐溅沫、火山爆发和风沙等一次颗粒物所构成，因而它的组成与地面土壤十分接近，这些粒子主要靠干沉降和湿沉降过程去除，一般寿命较短。

大气气溶胶的来源复杂，按照产生的过程分为自然源和人为源。自然源气溶胶主要来自于洋面气泡的破裂、土壤的风蚀、生物的孢子花粉以及火山爆发、森林火灾等。人为源主要来自化石燃料燃烧、工农业生产活动等；人为排放气态污染物在一定条件下的气-粒转化过程也是大气气溶胶的一个重要来源。大气气溶胶主要是通过干、湿沉降的方式去除。

1.2 大气气溶胶的环境和气候影响

近些年，气候变化成为科学界的一个热点问题，也是当前各国政府和社会关注的重大问题。在诸多影响气候变化的因子中，气溶胶因其重要性和复杂性已引起全世界科学家的普遍重视。

1.2.1 气溶胶对大气能见度的影响

气溶胶能引起大气能见度的下降,给城市景观和城市交通带来不利影响。能见度的降低主要是由于气体分子和气溶胶对光的吸收和散射减弱了光信号,并且散射作用减小了目标物与天空背景之间的对比度而造成的^[3]。大量研究表明,PM₁₀和PM_{2.5}的性质与能见度降低密切相关。

根据光强减弱的机理,如果只考虑大气气溶胶粒子的消光效应,消光系数通常由吸收系数和散射系数组成。光散射效应是能见度降低的最主要因素,大气气溶胶的散射造成能见度减弱 60-95%^[4]。大粒径气溶胶粒子的散射效应不明显,只有那些大小与可见光波长(0.4-0.7 μm)相近的气溶胶粒子可明显改变光的传播路线^[3-6]。因此,通常认为散射效应主要同PM_{2.5}有关。不少学者认为细粒子中的SO₄²⁻是最重要的散射物质,其次为OC,而NO₃⁻也存在散射效应。Sisler等^[7]在科罗拉多高原的研究表明:细粒子的硫酸盐和有机物对消光贡献率均达20-30%,粗粒子中硫酸盐和有机物对消光贡献率为10-20%;硝酸盐的贡献率最低,但存在冬季高而夏季低的趋势,这可能是由于冬季燃煤较多以及逆温现象发生频率较高等原因造成。Pryor等^[8]认为硫酸盐和硝酸盐对散射的总贡献率为55-67%,并随相对湿度的增加而增加。

气溶胶对光的吸收在高纬度地区特别明显,且与其成分和粒径有关。极细粒径的气溶胶粒子对光的吸收比散射更有效^[4]。EC的吸收系数远远大于其它光吸收物质^[9]。因此,通常认为PM₁₀和PM_{2.5}对光的吸收主要是由EC引起。EC对能见度的减弱大约为硫酸盐、硝酸盐或其它有机物质的三倍多。Sisler等^[7]的研究表明气溶胶细粒子对光的吸收系数占总消光系数的20-30%。

1.2.2 气溶胶对气候的影响

气溶胶通过两个方面来影响全球地表及大气能量平衡。一方面是气溶胶直接辐射强迫作用,即大气中的气溶胶粒子散射和吸收太阳辐射和地面的长波辐射,从而增加全球的行星反照率,将部分太阳能量反射回宇宙空间,改变地-气系统的辐射收支平衡。气溶胶直接辐射强迫对大气的影 响主要表现在三个方面:1、气溶胶的散射作用将减少入射到地表的太阳辐射,起冷却作用;2、气溶胶吸收少量太阳辐射,对其所在大气层有加热作用;3、气溶胶不仅影响太阳短波辐射,而且还影响红外辐射的传输。气溶胶对地-气系统最终的冷却或增暖效果取决于气溶胶散射与吸收能量的相对大小,这与气溶胶特性(如单次散射反照率、前后向散射比等)、气溶胶载荷及分布高度、地表反射率等有关。另一方面是气溶胶的间接辐射强迫作用,即气溶胶作为云凝结核影响云的形成过程,或增加云滴数量,降低云滴大小,影响云微物理及光学特性;或影响云量和液态水含量改变反

照率，进而影响全球的辐射收支平衡。

在认识到气溶胶对气候变化重要性的同时，气溶胶不确定性更是研究的重点问题。气溶胶成分不同，对于全球能量和辐射平衡的影响也不同。IPCC^[10]估计全球平均气溶胶直接辐射强迫为 -0.5 W/m^2 ，其主要考虑了硫酸盐的影响。大气气溶胶作为云凝结核可使行星反照率提高2%，可以有效地补偿温室气体排放双倍增长而导致的全球变暖^[11]。近年的研究表明除了硫酸盐对太阳辐射的强迫作用以外，还需要考虑其它类型气溶胶的作用，如海盐、沙尘和有机气溶胶等，使得气溶胶直接和间接辐射强迫的复杂性及不确定性更大。大气光化学氧化过程、燃料燃烧和生物质燃烧等产生的有机气溶胶对于全球辐射平衡产生重要影响。为了更好的估算地-气辐射平衡，需要系统了解和评价大气气溶胶的浓度水平、时空分布及其物理、化学和辐射特征。

1.2.3 气溶胶对人体健康的影响

由于可吸入颗粒物粒径较小，可以直接通过呼吸道进入人体肺部并存留在肺部深处。 $\text{PM}_{2.5}$ 还会进入血液，并随血液循环转移到身体其它部位，因而随着 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 的浓度增加，其危害也就越大。大气气溶胶浓度与患有呼吸道疾病的人群病情加重之间存在密切的相关性。欧美国家的流行病学研究表明，哮喘病发病率、医院求诊人数以及死亡人数都会随大气中 PM_{10} 的浓度增加而增加。此外，由于可吸入颗粒物的比表面积较大，使得所吸附的重金属和有毒有害物质更多，对人体健康造成极大危害。许多对人体具有潜在危害的物质（如酸、重金属、PAHs等）主要集中于细粒子中，而较大粒子中的含量较少。因此，可以认为大气中 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度增加会导致发病率和死亡率增加^[12]。

1.3 沙尘气溶胶及其对环境和气候的影响

沙尘气溶胶是来自沙漠、沙地、沙化土壤及荒漠化地表的自然矿物气溶胶，是对流层气溶胶的主要组成成分。据估算，全球每年进入大气中的沙尘气溶胶约有 $1000\text{-}3000 \text{ Tg}$ ^[13-14]，约占对流层气溶胶总量的一半，其中来源于亚洲大陆的约 800 Tg ^[15]。组成沙尘气溶胶的化学成分中，以 SiO_2 含量最高，常超过50%以上；其次是 Al_2O_3 ，超过10%；其它成分如Fe、Mg、Ca、Na和K的氧化物，含量一般不超过5%。沙尘气溶胶的数密度约为 $1\text{-}100 \text{ cm}^{-3}$ ，粒径一般大于 $0.02 \mu\text{m}$ ，以 $0.1\text{-}50 \mu\text{m}$ 为最多。沙尘气溶胶在大气中的寿命与其粒径大小有关。根据IPCC^[16]报告，沙尘的平均寿命约为4天，平均大气柱垂直积分含量约 32.2 mg/m^2 ，在波长 550 nm 处质量消光系数为 $0.7 \text{ m}^2/\text{g}$ ，平均光学厚度为0.023。

1.3.1 沙尘天气的划分

沙尘天气是近年来引起人们普遍关注的一种灾害性天气,也是我国北方春季的主要灾害性天气。全球沙尘暴过程每年将大量沙尘释放进入大气,成为一种重要的全球性气候事件。根据中国气象局《沙尘天气预警业务服务暂行规定(修订)》对沙尘天气进行了如下定义:浮尘是指尘土、细沙均匀地浮游在空中,使水平能见度小于 10 km 的天气现象;扬沙:风将地面尘沙吹起,使空气相当混浊,水平能见度在 1~10 km 以内的天气现象;沙尘暴:强风将地面大量尘沙吹起,使空气很混浊,水平能见度小于 1 km 的天气现象;强沙尘暴:大风将地面尘沙吹起,使空气非常混浊,水平能见度小于 500 m 的天气现象。对应地将沙尘天气过程分为四类,浮尘(扬沙)天气过程:在同一次天气过程中,我国天气预报区域内 5 个或 5 个以上国家基本(准)站在同一观测时次出现了浮尘(扬沙)天气;(强)沙尘暴天气过程:同一次天气过程中,我国天气预报区域内 3 个或 3 个以上国家基本(准)站在同一观测时次出现了(强)沙尘暴天气。

1.3.2 沙尘源区的分布

沙尘天气主要发生在内陆沙漠及其边缘的干旱荒漠地区。目前全世界存在四大沙尘天气多发区,分别位于非洲、中亚、北美和澳大利亚。我国北方的准噶尔盆地、塔里木盆地、内蒙古高原、戈壁及黄土高原等地区属于上述的中亚沙尘天气多发区。东亚沙尘主要源地位于北纬 35° 以北,东经 125° 以西的中国西北和华北、蒙古一带,包括新疆、甘肃、河套、内蒙古、蒙古等干旱半干旱地区。此区域年降雨量都在 400 mm 以下,且季节分布相当不平均,为东亚沙尘暴天气的多发区。当然,除沙漠和干旱地区的风侵蚀及随风扬起过程外,人类活动引起的土地利用的变化、沙漠化及城市化以及各种自然或人为因子引起的地表特征和气候变化都可能改变沙尘暴天气发生的频率和强度。

1.3.3 沙尘气溶胶的危害

沙尘天气的发生虽然是一种局地现象,但其影响却具有一种大尺度效应,不仅影响源地环境,对当地生产生活造成危害性影响,而且还可以通过气溶胶粒子的长距离输送对下游地区大气环境造成危害。每年春季大量的沙尘气溶胶随垂直气流进入到自由大气中,并且在适宜的大气环流背景下输送到上千公里以外的人口密集地区。例如,我国北方沙尘气溶胶可到达中国南部的香港海域和台湾地区^[17],韩国和日本^[18],甚至跨越太平洋到达北美大陆^[19]。

沙尘暴的直接危害往往发生在很短的瞬间,由静风或小风突然转为 10 m/s 以上甚至 30 m/s 以上的大风,将大量沙尘卷入空中,水平能见度急剧减小,环境质量下降,造成机场关闭、铁路中断、交通事故及人畜伤亡。大风能够刮断、刮倒电力设施,引起火灾,甚至把大树连根拔起,刮倒墙壁,毁坏房屋,造成人员伤亡^[20]。大量的沙尘落到地面,将农田、工矿、水渠、防护工程、道路、水源和草场等掩埋,造成很大的经济损失^[21]。风蚀起沙所产生的风沙流通过沙埋、风蚀沙割、狂风袭击、降温霜冻等方式致使有的农作物大幅度减产,甚至基本绝收^[22-23]。浮尘对精密机械、精密化工、航空交通等设施都有严重的破坏性影响;沙尘加速了机械设备运转部件的磨损^[24];沙尘暴天气引起的“风沙电”经常干扰通讯及控制设备;“电晕”现象也可造成严重的人身伤亡和设备事故。

沙尘气溶胶在全球生物化学循环中起着十分重要的作用,既是各种物理化学过程的反应界面,又是积聚各种污染物的载体。沙尘不仅对源区,而且通过大气远距离输送对下游广大地区的生态系统、大气环境和大气化学等产生重大的影响,沉降矿质颗粒携带的大量陆地污染物和海洋生物可利用的铁等微量营养元素直接影响海洋表层初级生产力,进而影响全球环境变化。

同时,沙尘气溶胶可以将入射大气层太阳辐射反射回外太空,直接影响地-气辐射收支产生直接辐射强迫效应;也可以作为云凝结核而影响云滴数浓度,进而改变云的微物理特性和降水效率等,通过对云的改变来间接影响大气辐射传输,对地-气系统辐射收支平衡具有重要作用。

1.4 大气气溶胶的光学和辐射特性

除地面和空中直接观测外,遥感反演也是探测大气气溶胶光学和辐射特性的重要手段,即直接或间接通过遥感非接触的方式进行观测,主要包括利用太阳光度计、雷达飞机、卫星探测以及利用气象和辐射相关资料反演。1、太阳光度计:是目前获取对流层气溶胶特征资料的重要地面观测手段,其测量结果精度高而且可靠,常用来验证卫星遥感的产物数据。利用不同波长的太阳光度计对不同地区的大气气溶胶进行观测,可以反演出大气透过率、气溶胶光学厚度、大气水汽柱总量和臭氧总量等,其天空扫描数据可以反演大气气溶胶粒子尺度谱分布及气溶胶相函数。1998年,美国国家航空宇航局(NASA)组建的气溶胶自动观测网络(AERONET)计划中,把CIMEL CE-318太阳光度计作为获取自动观测气溶胶特征资料的常规手段,在大气光学参数测量甚至沙尘暴监测中发挥重要作用。2、雷达探测:运用雷达探测技术可以更好的探测平流层和对流层中气溶胶光学特性的垂直分布特征。3、卫星遥感:当前卫星搭载的应用于气溶胶观测较多的是AVHRR、MODIS、TOMS、SeaWiFS及GLI等传感器。4、气象资料:地表的太

阳总辐射和漫射太阳辐射对大气气溶胶散射光学特性具有敏感性,利用宽带谱辐射信息可以反演大气气溶胶散射光学厚度。全球有大量的宽带太阳辐射观测台站,积累了长期的辐射观测资料,从这些辐射资料可靠地反演出气溶胶光学厚度,无疑是对气溶胶光学性质研究的一个重要贡献,也为全球气候变化提供了有价值的气溶胶光学厚度资料。

1.4.1 大气气溶胶的消光

气溶胶消光系数是描述太阳直接辐射通过大气时受到消弱程度的物理量,在某一波长条件下其大小与气溶胶种类、浓度、粒子大小和形状等有关。

太阳辐射在大气介质中传输引起的消光,通常包含空气分子和气溶胶的消光作用。气溶胶粒子和光相互作用时,能够发生两种不同的过程。散射过程指粒子以同样波长向散射方向再辐射已经接受的入射光,而且粒子越大散射光在不同方向上的分布越趋向不同。吸收过程指粒子吸收辐射能并转变成其它形式的能,如热能、化学反应能或较长波长的辐射。气溶胶来源不同往往决定了气溶胶化学成分的不同,不同化学成分的气溶胶粒子具有不同的光学性质。在远离人为污染的海洋区域,气溶胶主要是海盐,其对光的散射作用远远大于吸收;在陆地上,气溶胶的来源非常广泛,有着丰富的人为源和自然源,对于煤烟而言,消光作用以吸收为主,而对于硫酸盐、硝酸盐等气溶胶,消光作用以散射为主。

气溶胶对太阳辐射的消光作用遵循 Bouguer-Lambert 定律:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp[-\delta_c(\lambda, z)L]$$

这是辐射传输和遥感应用的一个基本定律,描述辐射在介质中传输时,因与介质相互作用而受到削弱,其中, $I_0(\lambda)$ 为太阳辐射的初始强度, $I(\lambda)$ 为经过距离 L 介质后的太阳辐射强度,消光系数 δ_c 的量纲为 $[L^{-1}]$,指数中的乘积 $\delta_c(\lambda, z)L$ 为介质的光学厚度。对于气溶胶而言,消光系数包括气溶胶的散射系数 δ_{sp} 和吸收系数 δ_{ap} ,气溶胶通过散射和吸收作用减少到达地面的太阳辐射通量。

(1) 散射作用

太阳辐射在大气中传输受到气溶胶颗粒的散射作用,一部分向下到达地表,而另一部分则向上进入大气上层,这使得到达地球表面的太阳辐射减少。气溶胶的散射作用取决于颗粒物的大小、形状、数浓度、谱分布、相对湿度以及复折射指数等。对于粒径远小于可见光波长的超细粒子 ($r \leq 0.05 \mu\text{m}$) 遵循瑞利(Rayleigh)散射理论,粒子对光源在所有方向上产生均匀辐射。但由于超细粒子在大气中的寿命很短,很容易因布朗运动碰并成较大的粒子,因此,大气中气溶胶的散射主要运用米(Mie)散射理论来解释。

(2) 吸收作用

不同化学组分的气溶胶对太阳辐射的吸收能力不同,黑碳气溶胶是太阳辐射的吸收主体,在吸收消光中起主要作用,其质量吸收系数比其他的气溶胶组分要大2-3个数量级。黑碳气溶胶一词来源于元素碳成分,属于含碳气溶胶,具有较宽的光学吸收波段和较强的光学吸收特性。黑碳气溶胶主要是含碳物质不完全燃烧产生的不定型碳质,它从紫外波段到红外波段范围内对太阳辐射均有强烈吸收。

1.4.2 气溶胶光学厚度

大气气溶胶的光学厚度(Aerosol Optical Thickness, τ_a)是衡量气溶胶粒子对太阳辐射衰减强弱能力的一个重要参数,能够反映不同大气层或整个大气柱的气溶胶含量,是评价大气颗粒污染和气溶胶辐射气候效应的一个关键指标。

大气总的光学厚度是由分子 Rayleigh 散射光学厚度,吸收气体(如 O_3 、 NO_2 等)光学厚度和气溶胶光学厚度组成。

$$\tau = \tau_r + \tau_a + \tau_g$$

式中: τ_r 为空气分子散射光学厚度; τ_a 为气溶胶光学厚度; τ_g 为均匀气体吸收光学厚度。

1.4.3 埃斯屈朗波长指数

埃斯屈朗波长指数(Ångström 波长指数, α)是定性衡量气溶胶粒子大小的一个重要光学参数,其值越小说明粒子越大,反之亦然。对于分子而言, α 可以达到最大值4;而粗粒子或超粗粒子的 α 可以低至零甚至负值。Ångström 波长指数的大小可用于初步区别气溶胶的类型,比如沙尘、城市工业和生物质燃烧气溶胶等。

气溶胶光学厚度随着波长按照一定的规律变化,其光谱依赖关系在 0.4-1.0 μm 波长范围内满足下式

$$\tau_a(\lambda) = \beta \lambda^{-\alpha}$$

其中 β 是 Ångström 大气浑浊度系数,是波长 1 μm 处整层大气的气溶胶光学厚度,主要反映气溶胶浓度的大小, β 值越大表明气溶胶的浓度越高,两者成正比关系。 $\beta < 0.1$, 表示大气非常清洁, $\beta > 0.2$ 属于明显混浊。一般来说,沙尘气溶胶对应于较小的波长指数值,而气-粒转换形成的气溶胶具有较大的波长指数。这两个参数均可以通过拟合多个波段测量的气溶胶光学厚度结果得到。

α 范围一般为 $0 < \alpha < 2$, 平均值大约为 1.3; 当 α 接近于 0 时,说明气溶胶主

合多个波段测量的气溶胶光学厚度结果得到。

α 范围一般为 $0 < \alpha < 2$ ，平均值大约为 1.3；当 α 接近于 0 时，说明气溶胶主控粒子是大粒径的沙尘粒子，当 α 接近于 2 时，气溶胶主控粒子是小粒径的烟雾粒子；城市工业气溶胶一般为 $1.1 \leq \alpha \leq 2.4$ ，生物质燃烧气溶胶为 $1.2 \leq \alpha \leq 2.3$ ，沙尘气溶胶一般为 $-1 \leq \alpha \leq 0.5$ ，海盐气溶胶为 $1.1 \leq \alpha \leq 1.8$ 。

1.4.4 气溶胶粒子谱分布

大气气溶胶是由许多尺度不同的粒子组成的，称之为多谱气溶胶。描述多谱气溶胶的最重要物理量是它的浓度随粒子尺度的分布，简称为粒度谱分布。粒度谱分布是大气中气溶胶的输运特性、寿命及其光学特性的决定因素之一。大气气溶胶的粒度谱分布有两种形式，第一种是离散谱，粒子只具有某些特定的不连续尺度，分子团尺度的极小粒子谱分布属于这一类。第二种是连续谱，粒子可以取任何连续变化的尺度。实际大气气溶胶的粒度谱都可以近似地看成是连续谱。对于形状不规则的粒子，体积是最能确切表征粒子大小的物理量，所以在粒度谱分布函数中常用体积来作特征尺度参数。

1.4.5 单次散射反照率

在气候变化研究中，为了更直观的表征大气气溶胶的散射和吸收作用，通常使用单次散射反照率 (Single Scattering Albedo, ω)，气溶胶的单次散射反照率 ω 定义为散射消光占总消光的百分比，即

$$\omega = \delta_{sp} / (\delta_{sp} + \delta_{ap})$$

其中， δ_{sp} 为气溶胶的散射系数， δ_{ap} 为气溶胶的吸收系数。

单次散射反照率是反映气溶胶粒子散射作用强弱的一个重要光学参数，是评估气溶胶气候效应的关键变量之一。单次散射反照率的大小主要取决于气溶胶粒子的成份、形状、面积谱和浓度。黑碳的 ω 值在可见光波段约为 0.2，而硫酸盐气溶胶的 ω 值约为 1。

ω 表征气溶胶总消光中散射消光的比例，它的改变会引起辐射强迫的重要变化。Bergstrom 和 Russell 的研究表明在光学厚度不变的情况下，海洋上空 ω 改变 0.07 将引起对流层顶气溶胶所产生的辐射通量改变 21%，而这种辐射通量随 ω 变化的特征在陆地更为显著^[25]。大多数北半球气溶胶的 ω 值在 0.85-0.95 的范围内^[26]。当单次散射反照率 ω 超过 0.85 时，气溶胶在大气层顶的辐射强迫为净负值，而其值小于 0.85 时大气层顶的辐射强迫为净正值。气溶胶辐射强迫随单次散射反照率 ω 从负值到正值的改变，取决于气溶胶载荷、气溶胶层高度、气溶胶垂直分布以及地表反照率等等。单次反照率随波长的变化较小，从可见光到

近红外谱段，其值由 0.6 到 1.0。D'Almeida^[13]认为：可见光波段占据了总太阳辐射能的很大部分，大气沙尘粒子单次散射反照率在可见光波段甚至近红外波段接近中性，即单次散射反照率随波长的变化很小。

1.4.6 气溶胶的复折射指数

折射指数 n 定义为真空中的光速 C 与在气溶胶物质中光速 V_p 的比值，它随波长稍有变化，对于非吸收物质：

$$n = C/V_p$$

称为绝对折射指数（折射率）。对于具有吸收性物质，其折射指数表示为复数：

$$n = n_r + n_i$$

n_r , n_i 分别为复折射指数的实部和虚部。气溶胶复折射指数的实部和虚部分别表示气溶胶对辐射散射与吸收作用的强弱。在两相系统中的质粒，常用相对折射指数（折射率）表示，可定义为在悬浮介质中的光速 V_m 与在质粒中的光速之比

$$n' = V_m/V_p = n_p/n_m$$

其中， n_p , n_m 分别为质粒和介质的绝对折射指数（折射率）。由于空气的绝对折射指数实际上与真空相差无几，所以对于大气气溶胶质粒，其绝对折射指数与相对折射指数相同。复折射指数是气溶胶光学性质的重要参数，不同化学组分的气溶胶有着不同的复折射指数。

1.4.7 散射不对称因子

米散射最突出的特征是“前向峰值”效应，主要散射能量集中在接近于入射辐射的方向上，实际上它是由不通过质粒的光子衍射引起的。这种前向和后向散射的不对称性，即米散射相函数的不对称性，可用一不对称因子 g 来表示，它定义成

$$g = (1/4\pi) * \int_{4\pi} p(\theta, n, \lambda) \cos\theta d\Omega$$

其中 Ω 为立体角元量， $p(\theta, n, \lambda)$ 为散射相函数，满足归一化关系

$$(1/4\pi) * \int_{4\pi} p(\theta, n, \lambda) d\Omega = 1$$

气溶胶粒子的不对称因子是反映粒子前向散射能力相对大小的一个参数。如果 $g=0$ ，说明粒子为球形的各向同性散射； $g=1$ 说明粒子完全前向散射； $g=-1$ 说明粒子完全后向散射。一般 g 值随颗粒尺度参数值增加而增大，对于大的颗粒

尺度参数值, g 的极限值约 0.87。大气中干气溶胶 g 接近 0.7, 云和雾的典型 g 值在 0.8-0.87 之间。负值出现在后向散射瓣大于前向散射瓣的情况下。因此, g 能够在总体上描述前向散射或后向散射在总散射能量中所占的比例。

1.4.8 散射相函数

由于粒子对光的散射常常在空间是各向异性分布, 为了描述粒子对光散射的这种各向异性的空间角分布, 引入相函数 $P_1(\cos\Theta)$, 它是散射角的函数。其物理意义为: 某方向的散射辐射能量与各向同性散射时该方向的散射辐射能量的比值。

1.5 大气气溶胶微观特性的国内外研究进展

1.5.1 国外研究进展

随着科学和电子技术的飞速发展, 一批用于测量气溶胶光学性质的仪器纷纷诞生, 例如, 太阳光度计、浊度计和黑碳仪等。近十几年来, 有关气溶胶光学性质和辐射特性的研究取得了大量的成果。国外学者对气溶胶光学性质的研究涉及几个重要光学参数的观测与计算, 这些光学参数包括: 散射系数、后向散射系数、吸收系数、单次散射反照率、光学厚度以及埃斯屈朗波长指数等。

目前很多国外学者利用AERONET站点资料分析研究了各地的气溶胶光学或辐射特性。例如 Pinker等^[27]对尼日利亚Ilorin站点的气溶胶光学特性进行了分析; Thulasiraman等^[28]分析了2001春季亚洲沙尘暴经过北美和加拿大南部7个站点的的光学厚度、埃斯屈朗波长指数以及粒子谱分布等特性; Dubovik等^[29]对全球共12个站点不同类型气溶胶的光学特性进行了比较分析; Smirnov等^[30]对不同气溶胶类型的全球38个站点的气溶胶光学厚度进行了日变化分析; 同年, 分析了巴林站在沙尘影响和无沙尘影响情况下的气溶胶光学厚度^[31]; 在太平洋、大西洋和印度洋三个海洋环境中大气气溶胶光学特性比较的报道^[32]。Kubilay等^[33]分析了地中海东北部Erdemli站点(土耳其)的光学特性; Masmoudi等^[34]分析了三个非洲站和两个欧洲站的气溶胶时空变化并比较了气溶胶的光学特性与粒子谱分布; Singh等^[35]研究了印度北部坎普尔的气溶胶光学厚度、埃斯屈朗波长指数、粒子谱分布、单次散射反照率和复折射指数的日变化和季节变化; Eck等^[36]研究了东亚中部以及传输到中太平洋的气溶胶光学特性; Perrone等^[37]对以莱切大学为代表分析了意大利东南地区气溶胶的微物理特性; Prospero等^[38]分析了非洲沙尘对美国东南部造成的环境影响; Tafuro等^[39]分析了在撒哈拉沙漠爆发时发生的两次沙尘事件过程中, 经过地中海中部沙尘粒子的光学和物理特性。

除此之外,还有许多针对气溶胶光学特性的观测研究在世界各地展开。Victoria等^[40]在西班牙中部和北部地区利用对太阳直接辐射的观测研究了当地大气的光学厚度、埃斯屈朗波长指数等大气物理量;Mori等^[41]分析了亚洲沙尘长距离运输过程期间面积谱与化学组分的变化;Francesco等^[42]使用高分辨率光谱辐射计研究了意大利北部气溶胶光学特性的季节变化;Ogunjobi等^[43]在韩国Kwangju地区利用太阳分光光度计进行了气溶胶的观测;Zakey等^[44]对从1989-1995年期间在埃及阿斯旺和开罗地区的气溶胶光学厚度和混浊度进行了观测研究;Kim等^[45]分析了在沙尘事件和污染事件两种天气条件下,韩国Gosan站气溶胶光学、化学和物理特性;Lyamani等^[46]利用MS-120分析了撒哈拉沙漠爆发时两次沙尘事件对西班牙东南城市—格拉那达的气溶胶光学特性影响。

1.5.2 国内研究进展

在大气气溶胶观测方面,我国学者也做出了很多的贡献。

在多年或多站点观测实验方面,邱金桓等^[47]对1980-1994年14年长时间序列内的中国北方5个站(乌鲁木齐、格尔木、哈密、北京、哈尔滨)的大气气溶胶与能见度之间的关系做了比较;章文星等^[48]利用中国科学院大气物理所研制的中分辨率太阳一天光光谱观测系统(MORSAS)对北京进行了太阳直射光谱和天空散射光谱的连续观测,得到了1998-2001年大气气溶胶光学厚度和Ångström波长指数变化情况;宗雪梅等^[49]利用宽带消光法从1993-2002年中国16个辐射观测站小时累积太阳直接辐射资料,反演了逐时气溶胶光学厚度值;罗云峰等^[50]利用北京等46个甲种日射站1961-1990年逐日太阳直接辐射日总量和日照时数等资料,反演了30年来各站逐年、逐月大气气溶胶光学厚度,分析了我国大气气溶胶光学厚度的年、季空间分布特征和年代际之间的变化;王跃思等^[51]利用2004年秋冬季全国联网资料分析了中国19个典型区域大气气溶胶的光学厚度、Ångström混浊度系数和Ångström波长指数及其变化特征;Zhang等^[52]利用BB型十波段太阳光度计观测分析了中国北京、广东、青海和西藏四个点的气溶胶光学厚度和埃斯屈朗波长指数。利用CE-318太阳光度计,刘生杰等^[53]研究了银川地区气溶胶光学厚度并分析了其季节变化;麻金继等^[54]分析了厦门海域气溶胶的光学厚度;张玉香等分析了北京地区2000-2001年大气气溶胶光学厚度和埃斯屈朗波长指数。此外,牛生杰等^[55]利用M-120型太阳光度表观测分析了贺兰山地区大气气溶胶的光学特征,并讨论了在各类天气条件下,大气气溶胶光学厚度以及Ångström混浊度指数和波长指数的变化规律;利用APS-3310A型激光空气动力学粒子谱仪分析了贺兰山地区春季沙尘气溶胶粒子谱的分布规律^[56]。姚济敏等^[57]利用L97型10波段太阳光度计观测资料分析了典型干旱区—沙坡头沙漠试验研

究站各月平均大气气溶胶光学厚度,并对该地气溶胶光学厚度的季节变化进行了比较。另外,马光明等^[58]对合肥地区、李霞等^[59]对乌鲁木齐、宋磊等^[60]对上海、胡波等^[61]对兰州地区均进行了大气气溶胶光学特性的研究分析。

王宏等^[62]对中国西北沙漠的沙尘气溶胶进行采样、成分分析和理论计算,得出中国沙漠地区沙尘气溶胶的主要光学特性及东亚—北太平洋地区大气顶和地面的辐射强迫的分布。牛生杰等^[63]应用飞机装载气溶胶粒子谱仪对中国西北沙漠地区上空气溶胶进行了观测,得到了沙尘源区气溶胶的数浓度等物理特性。成天涛等^[64]采用激光粒谱仪对我国浑善达克沙地上空沙尘气溶胶进行了观测,得到浑善达克沙地在不同天气条件下近地面沙尘气溶胶的粒谱分布规律。全建农等^[65]对兰州市2001年沙尘气溶胶质量浓度进行了特征分析,奚晓霞等^[66]对兰州市春季沙尘气溶胶质量浓度作了若干研究,得到了不同天气条件下大气气溶胶粒径分布。另外,李铁锁等^[67]利用激光雷达的距离分辨能力来探测黄沙的垂直分布,对黄沙的观测从二维空间扩展到三维空间。

在AERONET站点中,中国目前有17个站点被列入其中,分别为北京、敦煌、榆林、内蒙、香河、辽宁、香港、合肥、太湖、东沙群岛、广州等站。在利用AERONET站点资料分析中,车慧正等^[68]比较分析了榆林站在沙尘和灰霾两种天气条件下毛乌素沙漠地区大气气溶胶的光学和物理特性;夏祥鳌等^[69]利用中国北方5个站点的资料分析了2001年春季气溶胶的光学特性;使用敦煌站的资料分析了1999-2000年中国半干旱地区沙尘气溶胶光学厚度、埃斯屈朗波长指数和粒子谱分布等^[70];利用AERONET和SEPA(Chinese State Environment Protection Administration)资料详细研究了北京地区大气气溶胶特性的日变化和季节变化^[71]。

1.6 颗粒表面化学反应对气溶胶特性的影响

1.6.1 SO₂的多相反应

SO₂是无色、有刺激性气味的气体,其本身毒性不大,动物连续接触30 ppm SO₂后无明显的生理影响。但是SO₂在大气中、尤其在污染大气中易被氧化形成SO₃,再与水分子结合生成硫酸分子,经均相或非均相成核作用,形成酸雨和硫酸盐气溶胶,对区域环境和全球气候有着重要的影响。

SO₂是大气对流层中最主要的人为源含硫污染物,其主要来源于人类排放(68%),火山喷发(9.7%),生物质燃烧(2.4%)及DMS氧化(22.5%)。其中人为排放中煤燃烧占60%,石油及其产品燃烧占28%,非铁矿石及合金冶炼过程占2%。排放到大气中的SO₂有一部分被建筑物、森林、草地、地面吸收,或直接被雨水冲

刷到地面,还有一部分氧化成 SO_3^{2-} 或 SO_4^{2-} ,最后通过干沉降或湿沉降到达地面。

在对流层中 SO_2 主要通过云层液滴中的 O_3 和 H_2O_2 多相氧化,次要通过OH自由基的均相氧化转化成 H_2SO_4 或者 SO_4^{2-} [72]。大气中的主要气相还原性含硫化合物有羰基硫(OCS)、二硫化碳(CS_2)、硫化氢(H_2S)、二甲基硫($(\text{CH}_3)_2\text{S}$, DMS)等均能反应形成 SO_2 。

大气 SO_2 在对流层中转化成硫酸有多种途径,包括均相和多相反应。其中,几乎有一半的 SO_2 通过各种反应转化成硫酸盐粒子,而这些二次硫酸盐气溶胶粒子的形成往往和大气中已有的气溶胶粒子相关,比如海洋区域的海盐和陆地的矿尘粒子。 SO_2 在海盐气溶胶上转化为 SO_4^{2-} 的多相氧化反应约占海洋对流层氧化的60%,矿尘也被证明参与了对流层中硫酸盐气溶胶粒子的形成[73]。

1.6.2 含铁矿尘气溶胶

沙尘粒子在大气中的寿命长短不一,一些小颗粒的含铁气溶胶在大气中停留约一周的时间,因此能够达到并沉降在几千公里以外的海洋地区。研究显示,矿尘气溶胶在长距离传输过程中,在近海岸或海洋上空会与海盐气溶胶混合[74-75],并且作为多相反应界面加速二氧化硫向硫酸盐的转化,使硫酸盐大约增加20-40%,从而对硫酸盐气溶胶的分布产生重要影响。

铁元素占地壳组成的3.089%,氧化铁占地壳氧化物的6.28%。铁是地壳中的第三丰度元素,是含量最高的过渡金属元素[73]。在大气中,铁也是含量最高的元素之一[76]。铁的氧化物和氢氧化物主要包括赤铁矿(Hematite)、针铁矿(Goethite)、磁铁矿(Magnetite)、磁赤铁矿(Maghemite)和四方纤铁矿(Akaganeite)。其中赤铁矿和针铁矿最为常见,且较为稳定的铁氧化物。含铁物质常通过土壤,发电厂的飞灰,燃烧引擎的废气以及工业制造过程产生的废气排入大气中。大气中铁的含量变化很大,它在空气中的浓度为10-1900 ng/m^3 ,在气溶胶中的浓度为10-560 mg/g 。

1.7 本论文的研究内容和现实意义

1.7.1 现实意义

由于气溶胶在气候变化中的重要作用,气溶胶的辐射特性及其辐射强迫与气候效应是当前大气科学的一大研究热点。然而气溶胶的辐射强迫问题至今并未得到很好解决,原因主要有两个方面,一方面在于气溶胶辐射强迫机制的复杂性,其物理过程远比 CO_2 等微量气体的温室效应复杂。由于不同的物理光学特性,有的类型气溶胶对地气系统起加热作用,有的反而起冷却作用,气溶胶既能直接

散射和吸收太阳辐射,产生直接的辐射强迫,又可作为凝结核,影响云的微物理特性和宏观云量等,影响大气水循环,产生更加复杂和不确定的间接辐射强迫。另一原因在于缺乏气溶胶物理化学特性与光学特性的系统资料。由于气溶胶辐射强迫作用的大小与其含量的时空变化和本身的光学性质有关,后者又依赖于气溶胶粒子的尺度、谱分布、化学成分及与环境相对湿度的关系。气溶胶时空变化比较大,而且气溶胶的一些参数(单次散射反照率)的定量化探测技术还没有很好解决,更增加了气溶胶辐射强迫作用估计的不确定性以及加大了气候模拟和预测的难度。

综上国内外研究所述,我们不难发现大多数观测研究仅局限于相对较短的采样时间或较少采样站点,观测仪器及反演方法也存在较大的差异,难以获得较系统的观测资料。同时,东亚作为世界沙尘天气的多发区之一,春季沙尘可以长距离传输到数千公里外的地区,对途经下游地区的大气环境产生重大影响。与撒哈拉沙尘的研究相比,目前亚洲沙尘气溶胶的研究还处于起始阶段,尤其是缺乏系统的观测资料。因此,我们有必要对气溶胶的物理化学性质及其辐射特性进行详细而系统的分析,通过在一些典型地区建立地面监测站获取气溶胶的微观特性,加强东亚地区尤其沙尘源区的长期监测,了解其时空分布规律,对于数值模式模拟和评估大气气溶胶的辐射强迫和气候效应,以及卫星资料的校正和反演机制的完善具有重要作用。

1.7.2 研究内容

本文利用前人研究资料系统分析比较了东亚地区大气气溶胶粒子物理特性、化学组成及光学特性的差异;利用全球气溶胶观测网络 AERONET 2001-2005 年东亚地区沙尘天气发生期间的观测资料,从气候学的角度分析比较了沙尘源区与下游区沙尘气溶胶的微物理特性;针对中国北方大气气溶胶的微物理特性也进行了详细的分析,如气溶胶光学厚度、粒子谱分布、相函数、散射不对称因子、单次散射反照率等特性。这些工作对于数值模式模拟和评估大气气溶胶的辐射强迫和气候效应,以及卫星资料的校正和反演机制的完善具有重要作用,对于研究全球气候变化并对未来的气候变化作出合理的预测奠定良好的基础。

同时,通过红外漫反射(DRIFTS)实验模拟研究了波长 $8.6 \mu\text{m}$ 处铁氧化物在不同温度、与海盐不同比例混合、不同氧气和 SO_2 浓度时多相反应的吸收与后向散射系数的变化情况。这些实验对研究矿尘气溶胶在远程传输过程中因大气化学过程引起的光学特性变化提供更多的参考信息。

第二章 东亚地区大气气溶胶的 物理化学及光学特性

随着城市化的迅猛发展,我国城市的空气污染已从二十世纪八十年代末的燃煤和风起扬尘污染^[77]转为燃煤、机动车尾气、风起扬尘及垃圾焚烧等各种污染源的混合型污染^[78]。对颗粒物的研究重点也已从以前的总悬浮颗粒物 (Total suspended particle, TSP) 逐渐转向较小粒子如 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 。由于粒径小于 $10\ \mu\text{m}$ 的气溶胶粒子可以进入呼吸道并沉积到肺部,对人体健康影响很大,因而受到越来越多的关注。

同时,由于人类活动越来越频繁,以致人为源气溶胶的比例逐年增加,使得大气气溶胶粒子的形态和组成相当复杂。这些气溶胶颗粒不仅能粘附 SO_2 及气态有机有毒物质 (如 PAHs、PCBs 等),而且富集很多重金属元素如 Pb、Cd、Cr 等,极易通过呼吸进入呼吸道及深部肺泡内,严重危害人类健康。

大气气溶胶对地球气候系统也具有重要的影响。气溶胶的气候效应可以分为两类:一是气溶胶的直接气候效应,即气溶胶粒子可以通过吸收、散射、反射太阳短波辐射以及大气长波辐射影响地-气系统的辐射收支平衡;二是气溶胶的间接气候效应,由于气溶胶粒子在云的形成过程中可以起到凝结核的作用,所以气溶胶粒子可以通过影响云凝结核对云的形成、云滴大小、云的寿命产生重要影响,进而间接地影响地球气候系统。

东亚地区由于自然和人为因素释放出大量的矿物气溶胶和人为气溶胶,其中沙尘、黑碳以及硫酸盐气溶胶已经被认为具有明显的气候效应。鉴于气溶胶在人类健康、大气能见度、酸沉降及全球或区域气候变化中所起的重要作用,有关气溶胶的研究多年来一直受到高度重视,但这些观测研究的采样时间通常较短,采样站点相对也比较分散,对于研究气溶胶的气候效应非常不利。为了更准确估算东亚地区对全球气溶胶辐射强迫和气候效应的贡献,首先必须详细了解东亚地区大气气溶胶的物理化学和光学特性,为此,本章利用前人近几年来有关大气颗粒物的粒径、浓度、水溶性离子、有机物、化学元素组成及光学特性等资料分析总结了东亚地区气溶胶粒子的微观特性。

2.1 大气气溶胶的物理特性

大气气溶胶粒子的形状极不规则,有球状体、粒状、片状、柱状、絮状体等,科学界往往依据其光学、电学或空气动力学性质采用简单的有效直径来表示颗粒

物的粒径。目前最常用的是空气动力学直径 (D_p)，即如果所研究的粒子在气流中与一个有相似单位密度的球形粒子的空气动力学效应相同，则这个球形粒子的直径就被定义为该粒子的空气动力学直径。 D_p 能够反映颗粒物大小与其沉降速率的关系，因此可以直接反映出颗粒物的某些特性，如颗粒物在空气中的动力学行为和不同粒径大小的颗粒物在呼吸道中沉积的不同部位等。

按照颗粒物的粒径大小可分为总悬浮颗粒物即 TSP ($D_p \leq 100 \mu\text{m}$)、 PM_{10} ($D_p \leq 10 \mu\text{m}$)、 $\text{PM}_{2.5}$ ($D_p \leq 2.5 \mu\text{m}$)、 $\text{PM}_{1.0}$ ($D_p \leq 1.0 \mu\text{m}$) 等。颗粒物的粒径大小是粒子最重要的性质，其光学和辐射特性均与粒径有关。与 TSP 和 PM_{10} 相比， $\text{PM}_{2.5}$ 颗粒表面上富集有害物质更多；且随着粒径的变小， $\text{PM}_{2.5}$ 在空气中的存留时间和在呼吸系统的吸收率也随之增加，因此对人体健康的影响也越大。目前，国内外对颗粒物的研究重点已从 TSP、 PM_{10} 逐渐向 $\text{PM}_{2.5}$ 甚至 $\text{PM}_{1.0}$ 转移。

粒子浓度是描述大气气溶胶特性的另一个重要物理量。表示粒子浓度的方法主要有数浓度、质量浓度和化学成分质量浓度等等。气溶胶的质量浓度定义为单位体积空气中气溶胶物质的质量，常用单位为 mg/m^3 和 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

由于气溶胶对大气环境和人体健康等有较大的影响，特别是粒径小于 $10 \mu\text{m}$ 的气溶胶粒子可进入呼吸道并沉积到肺部，因而其受到越来越多的关注。为了控制大气环境质量，许多国家均制定了 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 的标准。美国环保局于 1985 年将美国国家大气质量标准(National Ambient Air Quality Standard, NAAQS)中原始颗粒物指示物 TSP 修改为 PM_{10} 。随着人们对 $\text{PM}_{2.5}$ 的深入认识，美国环保局又于 1997 年规定了 $\text{PM}_{2.5}$ 的最高限制值，目的就是为了降低气溶胶细粒子对人体健康和大气环境的影响。中国环境保护总局^[79]也于 1996 年修改了《环境空气质量标准》，在该标准中加入了 PM_{10} 的标准（见表 2-1），但我国至今没有规定 $\text{PM}_{2.5}$ 的标准。其中一类区如自然保护区、风景名胜区和其它需要特殊保护的地区执行一级标准；二类区如城镇规划中确定的居住区、商业交通居民混合区、文化区、一般工业区和农村地区执行二级标准；三类区如特定的工业区执行三级标准。美国国家大气环境质量标准^[80]中规定 $\text{PM}_{2.5}$ 的一级和二级标准的日平均值均为 $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，年平均值为 $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

表 2-1 中国环境空气质量标准中 PM_{10} 的相关标准

取值时间	浓度限值 (mg/m^3)		
	一级标准	二级标准	三级标准
年平均值	0.04	0.10	0.15
日平均值	0.05	0.15	0.25

表 2-2 给出了东亚地区部分城市不同观测时段 $PM_{2.5}$ 的平均质量浓度。从表中可以得出：中国大陆城市通常要比日本韩国的平均质量浓度高很多，比如，北京（2001-2003 年）和南京（2001 年）分别达到了 154.3 和 $149.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，均比韩国 Seoul ($42.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 2003-2005 年) 高出 3.5 倍左右。北京 1999-2000 年夏季 $PM_{2.5}$ 的平均质量浓度 ($76 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 比韩国 Gosan、Kwangju 和日本的 Kyoto 高出约 2~5 倍。从而也看出了 1999-2003 年左右北京城市的大气颗粒污染状况。

 表 2-2 东亚地区部分城市 $PM_{2.5}$ 的平均质量浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

地点	观测时间	质量浓度	参考文献
北京	1999.7-2000.9 夏季	76	He et al. (2001) ^[81]
北京	1999.7-2000.9 冬季	176	He et al. (2001) ^[81]
北京	2001-2003	154.3	Wang et al. (2005) ^[82]
北京	1999-2000	129.0	Yao et al. (2002) ^[83]
太原	2005.12	216.7	Meng et al. (2007) ^[84]
南京	2001	149.0	王荟等. (2003) ^[85]
上海	2003.9-2005.1	94.64	Wang et al. (2006) ^[86]
广州	2002.1-2	105.9	Cao et al. (2005) ^[87]
青岛	1997-2000	43.6	Hu et al. (2002) ^[88]
青岛	2001-2002	54.9	Takami et al. (2006) ^[89]
厦门	1993	40.0	Gao et al. (1996) ^[90]
大连	2002	67.5	Takami et al. (2006) ^[89]
香港	2002.1-2	54.5	Cao et al. (2005) ^[87]
深圳	2002.1-2	60.8	Cao et al. (2005) ^[87]
珠海	2002.1-2	59.3	Cao et al. (2005) ^[87]
高雄	2001.11-2003.1	45.7	Tsai et al. (2006) ^[91]
Seoul	2003.3-2005.2	42.8	Kim et al. (2007) ^[92]
Gosan	1994.7.20-8.10	20.61	Kim et al. (1998) ^[93]
Kwangju	2002.7.23-8.2	17.1	He et al. (2004) ^[94]
Kyoto	2002.7.23-8.1	37.9	He et al. (2004) ^[94]

从表 2-2 中还可以看出, 中国内陆城市 $PM_{2.5}$ 的平均质量浓度高出沿海城市, 如北京 (1999-2000 年) 和南京 (2001 年) $PM_{2.5}$ 的质量浓度分别为 129 和 $149.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 是大连、青岛和厦门的 $1.9\sim 3.4$ 倍左右。由于北方冬季燃煤取暖以及不利于污染物扩散等气象条件的原因, 通常处于大气污染严重状态, 因此冬季 $PM_{2.5}$ 的质量浓度通常要比夏季高, 如北京冬季 $PM_{2.5}$ 的浓度达到了 $176 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 是夏季 ($76 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 的 2.3 倍。北方 $PM_{2.5}$ 的质量浓度比南方城市的高, 如太原 $PM_{2.5}$ 的浓度为 $216.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 是广州的 2 倍左右, 比香港、深圳和珠海高出 $3.6\sim 4$ 倍。

表 2-3 为东亚地区部分城市 PM_{10} 的平均质量浓度。从表中我们可以看出, 中国北方城市 PM_{10} 的质量浓度与其它城市相比处于较高水平, 均高于 $110 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。例如, 太原 PM_{10} 的浓度达到了 $186 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 敦煌的达到了 $157.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 乌鲁木齐的为 $141 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。这些城市的 PM_{10} 水平均超出了国家环保总局制订的环境空气质量二级标准 ($100 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 甚至有些地区 (如敦煌和太原) 的年均值超出环境空气质量的三级标准 ($150 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 然而 Seoul 冬季 PM_{10} 的质量浓度才达到 $77 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 左右。我国临安本底站的空气质量浓度与韩国 Kwangju 的相似, 分别为 64 和 $69 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

 表 2-3 东亚地区部分城市 PM_{10} 的平均质量浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

地点	观测时间	平均质量浓度	参考文献
敦煌	2004	157.6	Yan et al. (2007) ^[95]
东胜	2004	119	Yan et al. (2007) ^[95]
乌鲁木齐	2002.1-7	141	Bi et al. (2007) ^[96]
银川	2002.1-10	133	Bi et al. (2007) ^[96]
太原	2001.4-2002.1	186	Bi et al. (2007) ^[96]
安阳	2001.4-12	145	Bi et al. (2007) ^[96]
天津	2000.12-2001.10	123	Bi et al. (2007) ^[96]
济南	1999.12-2000.9	115	Bi et al. (2007) ^[96]
临安	2003.7.20-8.1	63.95	杨东贞等. (2006) ^[97]
台北	2004.2.11-4.7	56.6	Chang et al. (2006) ^[98]
Seoul	1999.11.27-12.9	76.7	Park et al. (2002) ^[99]
Kwangju	2000.6.7-20	68.7	Park et al. (2002) ^[99]

2.2 大气气溶胶的化学特性

气溶胶的化学组成十分复杂,受其来源、形成方式、粒径和所处气候条件等因素的影响较大。对于大陆型气溶胶与人类活动密切相关的化学成分可分为无机组分和有机组分,其中无机组分包括水溶性离子组分(以 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 等二次离子为代表)和水不溶性组分(地壳物质和微量元素等),而有机组分包括有机碳(脂溶性和水溶性有机物)和元素碳。

2.2.1 离子成分

水溶性离子是气溶胶粒子的重要化学组分,国内外学者对气溶胶中水溶性离子的研究非常重视, Na^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等离子浓度是大气气溶胶理化特性研究的必测项目。已有研究表明大气气溶胶中主要的无机水溶性离子成分有 Na^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等。其中, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 和 Cl^- 等是大气气溶胶中含量较高的水溶性离子。

水溶性离子来源于不同的污染源。例如, Ca^{2+} 的主要来源是地壳粒子,包括地表扬尘、建筑来源等; Cl^- 和 Na^+ 则主要来源于海盐粒子; SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 主要来自由直接排放在大气中的 SO_2 、 NO_x 和 NH_3 等气体发生化学反应而形成的污染颗粒物,所以也被称为二次离子。

由于我国是一个燃煤大国,2003年 SO_2 排放量达2159万吨,占世界总排放量的1/4强。仅仅我国东南地区,年排放 SO_2 占全球人为源的11.6%,其形成的硫酸盐气溶胶占全球9%^[100]。另外,快速城市化和机动车急剧增加,机动车废气的排放产生了大量的二次硝酸盐气溶胶。各个地区硫酸盐和硝酸盐气溶胶的时空分布不尽相同,对于大陆气溶胶粒子中 SO_4^{2-} 的含量平均在15-25%,而海洋气溶胶中 SO_4^{2-} 可高达30-60%。取暖地区硫酸盐和硝酸盐的浓度冬季明显大于夏季,如中国内陆城市因冬季燃料燃烧和交通汽车尾气的排放使硫酸盐和硝酸盐气溶胶的浓度高达几十 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,对香港、台湾、韩国、日本乃至太平洋等地产生重要的影响。

对于大多数的水溶性离子主要集中在积聚态,它们能对太阳光产生散射和吸收作用,使大气能见度降低,为大气污染的标志之一。这些水溶性离子不仅能够影响气候变化,还可以控制大气气溶胶粒子的酸化和传导特征。研究水溶性离子成分的浓度、时空分布以及粒径分布等基本性质有利于研究大气气溶胶的形成机制并预测大气气溶胶的来源。

表2-4给出了东亚地区部分城市大气气溶胶中水溶性离子的浓度特征。从表中我们可以看出,中国北方城市的水溶性离子浓度普遍较高,例如, $\text{PM}_{2.5}$ 中北

京的 SO_4^{2-} 浓度均高于上海、南京、Seoul 等城市, 其中 2001-2004 年北京 SO_4^{2-} 浓度达到了 $19.88 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 比上海 (2003-2005 年, $10.39 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 的高 1.9 倍, 比 2003-2005 年 Seoul 的 ($7.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 高出 2.6 倍。2004-2007 年乌鲁木齐冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 中的 NH_4^+ 浓度达到了 $23.86 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 占 TSP 的 81%, 比香港 2000 年冬季 ($3.16 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 高 58 倍, 这主要与北方地区冬季大量燃煤有关。

在北京、上海、南京、广州和乌鲁木齐等大城市中, $\text{PM}_{2.5}$ 中多数离子均表现出了较高的浓度。如北京 2001-2004 年 NO_3^- 平均浓度达到了 $22.83 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的高值, 而 2003 年地壳组分 Ca^{2+} 的平均浓度也上升至 $11.35 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 两者分别可以归因于城市大量的汽车尾气排放及城市建设引起的扬尘。从各离子的 $\text{PM}_{2.5}/\text{TSP}$ 比值分析, 广州 1993 年 NH_4^+ 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的比值均达到 0.66 左右, 乌鲁木齐 2004-2007 年冬季 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的 $\text{PM}_{2.5}/\text{TSP}$ 比值均为 0.77, Na^+ 的为 0.61, NH_4^+ 的高达 0.80 以上; 从以上数据可以看出这些离子在 $\text{PM}_{2.5}$ 中均占了很高的比例, 说明多集中在细粒子中; 这可以归因为冬季燃煤取暖造成大量化石燃料的燃烧引起。而乌鲁木齐 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 的比值较低, 分别为 0.39 和 0.20; 说明 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 主要集中在粗粒子中。

对于沿海站点来说, 香港、大连和 Kosan TSP 中的 Na^+ 浓度明显高于其它内陆城市, 尤其香港可以达到 $11.13 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 是上海的 6 倍左右, 乌鲁木齐的 3 倍, 比北京高出 7.4 倍; Kosan TSP 中的浓度为 $4.95 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 而 $\text{PM}_{2.5}$ 中的仅为 $0.54 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 占 TSP 的 11%。对于 SO_4^{2-} 来说, 厦门和 Kosan 的 SO_4^{2-} 均表现出了较高的浓度, 和北京、上海等城市具有相似的高值出现。如厦门地区 TSP 中 SO_4^{2-} 的浓度达到 $18.19 \mu\text{g}/\text{m}^3$; Kosan 的为 $12.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。另外, 香港的 Mg^{2+} 也明显高于其它站点, 达到了 $1.38 \mu\text{g}/\text{m}^3$; Cl^- 的浓度达到了 $16.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的高值。这些沿海地区出现高的离子浓度主要为海盐气溶胶的贡献, 而且多数主要存在于粗粒子模态中。

从数据分析中我们还可以得出, 不同离子具有不同的来源, 即使同一离子在不同环境中也会表现出不同的来源及粒径分布。有些离子 (如 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ 等) 可能来自于人为源, 如机动车尾气排放、燃煤等; 有些 (如 SO_4^{2-} , NO_3^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ 和 Cl^- 等) 可能来自于海洋源, 即海盐粒子的贡献; 有些 (如 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 等) 可能来自于地壳源, 如道路扬尘和建筑尘等。一般来说, 来自人为源的离子主要分布在细粒子中, 来自地壳源和海洋源的离子主要分别在粗粒子中。

表 2-4 东亚地区大气气溶胶中的离子浓度特征 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

类型	地区	观测时间	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	参考文献
TSP	上海	2003.9-2005.1	8.06	14.19	17.83	1.90	5.68	0.67	6.98	Wang et al. (2006) ^[86]
	乌鲁木齐	2004-2007 年冬季	9.66	12.28	63.08	3.74	29.43	0.93	10.08	Li et al. (2008) ^[101]
	北京	2003	2.74	9.86	19.69	1.51	5.2	0.9	11.35	陈永桥等. (2005) ^[102]
	北京	2001-2004	—	22.83	28.28	—	13.66	—	—	Han et al. (2007) ^[103]
	广州	1993	5.13	9.59	43.68	1.65	8.49	0.58	6.71	高金和等. (1996) ^[90]
	贵阳	2003	0.89	3.03	22.34	—	3.81	0.6	5.29	Xiao et al. (2004) ^[104]
	厦门	1993	1.78	3.87	18.19	0.87	1.34	0.5	8.11	高金和等. (1996) ^[90]
	大连	1994-1995	3.14	9.14	11.7	2.2	3.01	0.37	—	李连科等. (1997) ^[105]
	香港	1995-1996	16.8	4.21	10.77	11.13	1.39	1.38	0.91	Cheng et al. (2000) ^[106]
	台中	2001-2003	3.73	6.0	12.6	2.79	5.82	0.82	1.83	Fang et al. (2002) ^[107]
PM _{2.5}	Kosan	1994.7-8	3.16	1.78	12.1	4.95	0.89	0.36	0.54	Kim et al. (1998) ^[93]
	Okinawa	2004.10-2005.1	4.3	1.4	6.9	4.6	0.19	0.5	0.9	Arakaki et al. (2006) ^[108]
	乌鲁木齐	2004-2007 年冬季	7.46	9.45	48.51	2.28	23.86	0.36	1.99	Li et al. (2008) ^[101]
	上海	2003.9-2005.1	3.0	6.23	10.39	0.57	3.78	0.28	1.25	Wang et al. (2006) ^[86]
	上海	1999-2000	1.70	6.5	15.2	0.7	6.2	0.3	0.3	Yao et al. (2002) ^[83]
北京	2001-2003	3.07	11.52	17.07	0.55	8.72	0.17	1.63	Wang et al. (2005) ^[82]	

北京	2001-2004	—	16.10	19.88	—	8.07	—	—	Han et al. (2007) ^[103]
北京	1999-2000	1.8	9.9	16.9	0.7	6.5	0.4	0.8	Yao et al. (2002) ^[83]
南京	2001	1.08	7.46	16.34	0.94	9.49	0.16	1.72	王荃等. (2003) ^[85]
广州	1993	3.77	6.3	29.02	0.93	5.68	0.12	1.92	高金和等. (1996) ^[90]
青岛	1997-2000	0.83	3.4	11.94	1.48	5.79	0.52	0.52	Hu et al. (2002) ^[88]
厦门	1993	0.86	2.17	7.4	0.34	0.57	0.01	0.38	高金和等. (1996) ^[90]
香港	2000年冬季	0.29	2.27	12.76	—	3.16	—	—	Ho et al. (2003) ^[109]
香港	2002.10-2003.6	—	1.0	9.3	—	2.5	—	—	Hagler et al. (2006) ^[110]
深圳	2002.10-2003.6	—	2.3	10.0	—	3.2	—	—	Hagler et al. (2006) ^[110]
广州	2002.10-2003.6	—	4.0	14.7	—	4.5	—	—	Hagler et al. (2006) ^[110]
台中	2001-2003	1.37	1.93	9.45	1.44	4.49	0.35	0.64	Fang et al. (2002) ^[107]
Kosan	1994.7-8	1.04	0.89	8.4	0.54	2.81	<0.03	0.07	Kim et al. (1998) ^[93]
Seoul	2003.3-2005.2	—	7.1	7.5	—	5.5	—	—	Kim et al. (2007) ^[92]
Fukue	2003.3-4	0.07	0.56	4.8	—	1.57	—	—	Takami et al. (2005) ^[111]

注：“—”表示没有资料。

2.2.2 有机物含量

(1) 多环芳烃

多环芳烃 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) 是指两个或两个以上苯环连在一起的碳氢化合物, 其性质稳定, 数量大, 种类多, 广泛存在于大气环境中。

多环芳烃的来源可以分为天然来源和人为来源。天然来源主要是火山爆发、森林火灾和生物合成等, 占大气中 PAHs 的一小部分; 而大部分 PAHs 来自人为来源, 主要是由煤、石油、木材以及有机高分子化合物的不完全燃烧和热解产生, 大多数来自于化学工业、交通运输和日常生活等。全世界每年排放到大气中的多环芳烃约为几十万吨, 主要以气相和吸附在颗粒物表面两种形式存在, 2~3 个苯环数的 PAHs 主要存在于气相中, 4 个苯环数的 PAHs 则在气相和颗粒物相均有显著分布, 5~6 个苯环数的 PAHs 则主要存在于颗粒物中^[112]。

PAHs 普遍存在于环境中, 其水溶性差使得对微生物的生长具有抑制作用; 同时又具有较好的脂溶性, 能被生物富集放大。美国环境保护署 (Environmental Protection Agency, EPA) 列出了 16 种优先控制的 PAHs, 其名称、分子式、分子量、环数、致癌等性质列于表 2-5。PAHs 在大气中不断的生成、迁移、转化和降解, 并通过呼吸道、皮肤、消化道进入人体, 威胁着人类的健康。

近年来, 国内外学者对多环芳烃在不同粒径颗粒物上分布规律的研究表明, 有 70~90% 的 PAHs 分布在 $D_p < 3.5 \mu\text{m}$ 的颗粒中, 通过呼吸极易进入肺部并沉积, 严重危害人体健康^[5, 113-114]。因此, 大气气溶胶中 PAHs 的研究是大气化学研究领域一项非常重要的内容。

表 2-5 16 种优控多环芳烃的结构及性质

中文名称	英文缩写	分子式	环数	分子量	沸点 (°C)	致癌性
萘	Nap	C ₁₀ H ₈	2	128	217	—
蒽	Ace	C ₁₂ H ₈	3	152	275	—
二氢蒽	Ac	C ₁₂ H ₁₀	3	154	279	—
芴	Fl	C ₁₃ H ₁₀	3	166	298	—
菲	Phe	C ₁₄ H ₁₀	3	178	340	—
蒽	An	C ₁₄ H ₁₀	3	178	341	—
荧蒽	Flur	C ₁₆ H ₁₀	4	202	384	—
芘	Pyr	C ₁₀ H ₈	4	202	384	—
蒽	Chr	C ₁₈ H ₁₂	4	228	448	弱致癌
苯并[a]蒽	BaA	C ₁₈ H ₁₂	4	228	438	致癌
苯并[b]荧蒽	BbF	C ₂₀ H ₁₂	5	252	481	强致癌
苯并[k]荧蒽	BkF	C ₂₀ H ₁₂	5	252	481	强致癌
苯并[a]芘	BaP	C ₂₀ H ₁₂	5	252	500	特强致癌
二苯并[a,h]蒽	DA	C ₂₂ H ₁₄	5	278	升华	特强致癌
苯并[g,h,i]芘	BP	C ₂₂ H ₁₂	6	276	542	助癌
茚并[1,2,3-cd]芘	IP	C ₂₂ H ₁₂	6	276		特强致癌

表 2-6 总结了东亚部分地区大气气溶胶中 PAHs 的浓度。从表中可以看出, 东亚地区萘 (Nap)、蒎 (Ace) 和蒽 (An) 在空气中的含量比较低, 基本低于检测限。从季节上分析, 冬春季节各地区的 16 种优控 PAHs 浓度均高于夏季。如沈阳 2001 年冬季强致癌物质苯并[k]荧蒽 (BkF) 的浓度达到 9.58 ng/m^3 , 比夏季 (0.86 ng/m^3) 高出 11 倍; 特强致癌物质苯并[a]芘 (BaP) 的冬季浓度 (19.66 ng/m^3) 比夏季 (0.78 ng/m^3) 高出 25 倍, 严重超出国内标准 (10 ng/m^3) 和国际标准 (1 ng/m^3)。日本首都 Tokyo (1997 年冬季) 苯并[k]荧蒽 (BkF) 的浓度为 0.45 ng/m^3 , 比夏季浓度高出 2 倍多。根据冬季南京、香港、大连和长岛四个地区 $\text{PM}_{2.5}$ 中各 PAHs 浓度分析比较, 大连和长岛的浓度通常要高于南京和香港。尽管大连和长岛是临海城市, 空气相对清洁, 但是冬季同样因为燃煤取暖造成了 PAHs 浓度的大量增加。

从地区上来看, 中国北方地区 (如沈阳) 的 16 种优控 PAHs 浓度明显高于南方地区以及日韩的部分城市。沈阳 2001 年冬季荧蒽 (Flur) 和芘 (Pyr) 的浓度均超过 50 ng/m^3 , 而韩国 Seoul 1999 年冬季两者的浓度分别为 1.0 ng/m^3 和 0.67 ng/m^3 左右, 均比沈阳低 51 倍和 76 倍左右; 1994-1995 年冬季粤港地区的芘 (Pyr) 浓度均低于 2.2 ng/m^3 , 荧蒽 (Flur) 均低于检测限。另外, 沿海城市的 PAHs 含量通常低于内陆地区。如 1999 年夏季日本 Kanazawa 的茚并[1,2,3-cd]芘 (IP) 和苯并[b]荧蒽 (BbF) 平均浓度分别为 0.17 ng/m^3 和 0.25 ng/m^3 , 而 Tokyo 可以达到 0.41 ng/m^3 和 0.50 ng/m^3 , 均高出 Kanazawa 的两倍多。

对于不同功能区来说, 工业区、交通密集区和商业区的 PAHs 种类通常较多, 含量也较高, 而清洁区明显减少。如无污染源的 Wajima 在非采暖期间的茚并[1,2,3-cd]芘 (IP) 浓度为 0.01 ng/m^3 , 苯并[b]荧蒽 (BbF) 的浓度为 0.02 ng/m^3 , 分别比 Tokyo 商业区的浓度低 40 和 25 倍。由于广东贵屿是国内乃至世界最大的电子废物拆解处理集散地, 当地人们为了获取更多的利益将电子垃圾进行不科学的拆解焚烧或酸洗, 使得该地的污染物严重超标, TSP 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中的某些 PAHs 浓度通常要比其它城市高。如 2004 年夏季 TSP 中茚并[1,2,3-cd]芘 (IP) 的浓度为 30.1 ng/m^3 , 是沈阳 (2001 年夏季) 的 19 倍, Tokyo (1997 年夏季) 的 73 倍。 $\text{PM}_{2.5}$ 中苯并[a]芘 (BaP) 和苯并[g,h,i]芘 (BP) 的浓度分别达到 8.85 和 19.4 ng/m^3 , 分别占 TSP 的 57 和 70% 左右, 说明了 PAHs 通常分布在小粒径的粒子中。

表 2-6 东亚地区大气气溶胶中 PAHs 的浓度 (ng/m³)

类型	地点	NaP	Ace	An	Flur	BbF	BkF	IP	DA	Phe	Pyr	BaA	Chr	BaP	BP	观测时间	参考文献
TSP	沈阳	—	—	—	0.71	2.77	0.86	1.55	—	—	0.65	0.32	0.84	0.78	2.21	2001 年夏季	[115]
	沈阳	—	—	—	51.51	19.91	9.58	9.38	—	—	50.90	25.08	32.38	19.66	13.25	2001 年冬季	[115]
	广州	nd	nd	nd	nd	7.22	6.1	9.03	1.64	1.27	2.15	4.32	4.16	7.07	10.08	1994-1995 年冬春	[116]
	香港	0.41	nd	nd	nd	nd	4.39	1.43	0.13	nd	1.25	1.46	1.49	1.53	1.75	1994-1995 年冬春	[116]
	贵屿	4.29	—	1.0	4.54	—	—	30.1	2.77	4.30	10.2	5.03	11.4	15.4	27.9	2004.8.16-9.17	[117]
	Kanazawa	—	—	—	0.45	0.69	0.29	0.44	—	—	0.44	0.41	0.63	0.42	0.83	1998.12.31-1999.2.1	[118]
	Kanazawa	—	—	—	0.14	0.25	0.10	0.17	—	—	0.18	0.09	0.14	0.18	0.36	1999 年夏季	[115]
	Tokyo	—	—	—	0.26	0.50	0.20	0.41	—	—	0.38	0.21	0.32	0.35	0.66	1997 年夏季	[115]
	Seoul	—	—	—	1.01	0.83	0.30	0.61	—	—	0.67	0.66	0.55	0.33	0.66	1999 年冬季	[115]
	Tokyo	—	—	—	1.07	1.01	0.45	0.86	—	—	1.07	0.82	1.19	0.86	1.13	1997 年冬季	[115]
PM _{2.5}	Wajima	—	—	—	0.14	0.07	0.03	0.04	—	—	0.10	0.02	0.05	0.03	0.05	2004.10.15-2005.4.15	[119]
	Wajima	—	—	—	0.03	0.02	0.01	0.01	—	—	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	2004.9.17-10.8 2005.4.22-9.9	[119]
	贵屿	3.30	—	0.48	2.8	—	—	21.9	1.5	2.48	6.81	2.82	8.54	8.85	19.4	2004.8.16-9.17	[117]
	南京	—	—	0.3	3.2	35	—	6.3	1.2	0.3	7.9	5.9	8.4	5.4	4.2	2004.2.15-3.1	[120]
	香港	nd	nd	0.01	0.27	9.38	0.28	3.18	3.94	0.55	6.39	0.88	3.05	2.65	2.04	2000.11.23-2001.3.1	[121]
	长岛	—	2.62	—	12.88	—	—	8.23	1.59	—	11.28	6.12	12.74	6.06	9.97	2003.12.24-2004.1.15	[122]
大连	—	—	0.9	13.1	26.5	—	13.7	—	6.4	11.9	28.6	24.9	13.4	14.7	1998.1	[123]	

注：“nd”代表未检出；“—”代表未检测。

表 2-7 给出了中国部分城市大气气溶胶中的 PAHs 总浓度。从表中可以看出，北方城市的 PAHs 浓度通常高于南方城市，内陆发达城市高于沿海城市，冬季高于春夏季节。从 $PM_{2.5}/PM_{10}$ 的比率来看，南京的比值达到 0.83，表明 PAHs 多存在于粒径较小的粒子中。

表 2-7 中国部分城市大气气溶胶中 PAHs 的浓度 (ng/m^3)

粒径	地点	观测时间	数目	浓度	参考文献
PM _{2.5}	北京	2001.8-2002.7	16	66.2	Huang et al. (2006) ^[124]
	南京	2004.4.18-5.1	17	40	Wang et al. (2007) ^[120]
	南京	2004.2.15-3.1	17	86.5	Wang et al. (2007) ^[120]
	南京	2002.7.9-18	16	49.4	牛红云等. (2005) ^[125]
	香港	1996.10-1997.9	15	3.4	Zheng et al. (2000) ^[126]
PM ₁₀	上海	2003.4-2004.1	16	87.4	郭红连等. (2004) ^[127]
	南京	2002.7.9-18	16	59.7	牛红云等. (2005) ^[125]
	广州	2001.4, 7	37	58.7	Bi et al. (2002) ^[128]
	厦门	2004.12-2005.10	15	16.1	Hong et al. (2007) ^[129]

(2) 有机碳和元素碳

碳元素是大气气溶胶的重要化学元素组成，气溶胶中的含碳物质分为有机碳 (Organic Carbon, OC) 和无机碳 (Elemental Carbon, EC)。EC 又称碳黑或石墨碳，主要是含碳物质在燃烧过程中产生的不定型碳质，其表面具有很好的吸附活性，可以吸附很多气态污染物成为富集中心和反应床，使颗粒表面的物理化学形态发生改变，成为亲水性的云凝结核，对云的形成和微物理结构产生影响；并且对可见光和红外光均有强烈吸收，单就直接驱动因子而言，已成为全球大气系统中仅次于 CO_2 的增温组分^[130]。OC 既可以为由燃烧等过程直接排放的原生有机碳，又可在大气中由气体物质通过物理/化学吸附或化学/光化学反应形成次生有机碳，它可能为大气化学反应提供氧化剂，且对光产生散射作用。OC 和 EC 均主要存在于细粒子中，这也就意味着它们能进入人体的肺泡中，对人体健康产生很大的威胁。

EC 直接来自于含碳燃料的不完全燃烧, 是表征一次性人为大气污染的一项指标, 且与人类活动密切相关; 而 OC 的来源则分为一次性和二次性来源。因此, EC 可以被用来评价含碳颗粒物的一次来源。OC/EC 浓度比值可研究碳气溶胶的排放和转化特征, 一般认为, $OC/EC > 2$ 时, 即表明有二次有机气溶胶 (Second Organic Aerosol, SOA) 的生成。因此, 可以被用来评价颗粒物的二次来源, 这对于控制气溶胶中的有机物污染具有重要的意义。

表 2-8 给出了东亚地区部分城市 $PM_{2.5}$ 中 OC、EC 的浓度分布及 OC/EC。从表中可以看出, 中国北方城市的 OC 和 EC 浓度通常高于南方以及日韩城市。如西安、太原和北京三大城市冬季 OC 的浓度均超过了 $28 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 其中北京 (2001-2002 年) 和西安 (2003 年) 的浓度分别达到了 37 和 $62 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的高值, 分别比上海 2002 年冬季 ($15.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 高出 2~3 倍多, 比韩国首都 Seoul 1999 年冬季 ($15.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 高出 2~4 倍。北京和西安的 EC 浓度也均达到 14.8 和 $12.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 比上海和 Seoul 高出 1~3 倍。

从季节上划分, 冬季的 OC 和 EC 浓度明显要高于夏季。如北京 2001-2002 年冬季 OC ($36.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 和 EC ($14.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 的浓度比 2002 年夏季均高出 3 倍左右; 长岛冬季 OC 的浓度为 $14.79 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 是夏季的 4.2 倍; 上海冬季的 OC 浓度 ($15.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 也高于夏季, 是夏季 ($3.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 的 4.1 倍。

另外, 内陆城市的 OC 和 EC 浓度通常也高于沿海及清洁城市, 说明人为活动是 OC 和 EC 的主要来源。如北京 (2003 年 8 月) 的 OC 和 EC 浓度均比沿海城市长岛的 (2003 年 8 月) 高出 5.4 和 6.7 倍; 广州 OC 和 EC 的浓度分别达到了 22.6 和 $8.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 是珠海的 1.7~1.9 倍; 韩国 Seoul (1994 年夏季) 的 OC 和 EC 浓度分别为 9.97 和 $7.57 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 比背景站 Kosan 分别高出 2.7 倍和 28 倍。

从 OC/EC 的比值来看, 几乎所有城市的比值均高于 2, 这说明这些城市中的污染来源广泛, 大气颗粒物的成分复杂, 来自大气化学过程形成的二次有机碳含量较高。因此, 城市中普遍存在着二次有机气溶胶的污染。

表 2-8 东亚地区部分城市 PM_{2.5} 中 OC、EC 的浓度分布及其比值 (μg/m³)

地点	观测时间	OC	EC	OC/EC	参考文献
西安	2003.12-2004.02	61.9	12.3	5.1	Cao et al. (2005) ^[131]
太原	2005.12-2006.02	28.9	4.8	7.0	Meng et al. (2007) ^[84]
北京	2001.12-2002.1;2002.12	36.7	15.2	3.5	Dan et al. (2004) ^[132]
北京	2001.7-8; 2002.6-7	10.7	5.7	2.2	Dan et al. (2004) ^[132]
北京	2002.7.23-8.2	12.4	5.4	2.4	He et al. (2004) ^[94]
北京	2003.8	19.2	7.0	2.9	Chan et al. (2005) ^[133]
北京	1999.7-2000.9	13.42	6.27	2.1	He et al. (2001) ^[81]
上海	2003.8.15-21	3.9	1.8	2.2	Feng et al. (2006) ^[134]
上海	2002.11.22-28	15.8	4.0	3.9	Feng et al. (2006) ^[134]
香港	2002.1.8-2.8	9.6	4.7	2.3	Cao et al. (2003) ^[87]
深圳	2002.1.8-2.8	13.2	6.1	2.2	Cao et al. (2003) ^[87]
广州	2002.1.8-2.8	22.6	8.3	2.7	Cao et al. (2003) ^[87]
珠海	2002.1.8-2.8	12.2	5.0	2.5	Cao et al. (2003) ^[87]
长岛	2003.7.29-9.1	3.53	1.05	3.69	Feng et al. (2007) ^[122]
长岛	2003.12.24-2004.1.15	14.79	2.88	5.17	Feng et al. (2007) ^[122]
高雄	1998.11-1999.04	10.4	4.0	2.6	Lin et al. (2001) ^[135]
Seoul	1999.11.27-12.09	15.2	7.3	2.4	Park et al. (2002) ^[99]
Seoul	1994.6	9.97	7.57	1.3	Kim et al. (1999) ^[136]
Kwangju	2000.6.7-20	7.6	4.9	1.5	Park et al. (2002) ^[99]
Kosan	1994.7.20-8.10	3.74	0.27	13.8	Kim et al. (1999) ^[136]
Chongju	1995.10-1996.08	5.6	4.4	1.1	Lee et al. (2001) ^[137]
Kyoto	2002.7.23-8.1	5.0	1.3	3.85	He et al. (2004) ^[94]

2.2.3 化学元素组成

存在于气溶胶粒子中的金属元素种类有 70 余种^[5]。地壳元素如 Si, Fe, Sc, Al, Na, Mg, Ca 和 Ti 等一般以氧化物的形式存在于粗模态中；污染元素如 Zn, K, Cd, Ni, Cu 和 Pb 等元素则大部分分布在细粒子中。

对于不同类型的污染源所排放出颗粒物所含的主要化学元素是不一样的。如土壤中主要有 Si, Al 和 Fe 等, 汽车尾气中含 Pb, Br 和 Ba 等元素, 海盐中主要含 Na, Cl 和 K 等, 水泥和石灰中主要是 Ca 和 Al 等, 钢铁工业主要含 Fe, Mn 和 Cu 等, 燃料油燃烧会排放 Ni, V, Pb 和 Na 等, 煤和焦炭燃烧会排放 Al, Se 和 As 等, 垃圾焚烧炉排放 Zn, Sb 和 Cd 等, 冶金工业的排放物中主要含有 Cu, Pb 和 Fe 等元素。因此可以从这些元素的富集情况来鉴别污染源的类型和分布情况。

表 2-9 总结了东亚地区部分城市大气气溶胶中金属元素的平均浓度。从表中我们可以看出, 气溶胶中金属元素随城市以及季节的不同, 各种元素的种类和浓度也不相同。其中冬季元素浓度通常要高于夏季, 如青岛冬季 Mn、Cd 和 Pb 的浓度 (133.5、5.1 和 314.5 ng/m³) 比夏季 (44.4、1.3 和 63.9 ng/m³) 分别高出 3 倍、4 倍和 5 倍。由于大城市较多的使用化石燃料, 使得燃烧排放出的 Ni, V 和 Pb 元素浓度处于较高的浓度水平。如 TSP 中乌鲁木齐的 V 达到了 520 ng/m³ 的高值, 比北京、广州、青岛和香港高出 11~50 倍; Taejon PM₁₀ 中的 Ni 含量也达到了 33.6 ng/m³ 的高值, 是北京地区的 1.3 倍, 比青岛冬季 TSP 中的高出近 4 倍。台中和香港的 Pb 含量分别达到了 574 和 1421 ng/m³, 分别是北京的 1.3 和 3.3 倍, 是广州的 2.1 和 5.3 倍。而 Lee 等 (2007 年) 对香港 2003 年 12 月至 2005 年 1 月期间的气溶胶元素的数据分析表明, Pb 浓度近达到了 56.5 ng/m³, 比 1995 年 (1421 ng/m³) 的低 25 倍。从中我们可以推断出随着无铅汽油的推广使用 Pb 环境污染明显减弱。

从乌鲁木齐、北京和贵屿的 As 浓度可以看出, 北方 As 的污染程度通常要高于南方, 如乌鲁木齐 TSP 中和北京冬季 PM₁₀ 中的 As 浓度分别达到了 70 和 77 ng/m³, 均比贵屿夏季 TSP 中的浓度 (10 ng/m³) 高出 7 倍多。这主要归于北方冬季燃煤排放的贡献。另外, 贵屿由于进行大量的电子垃圾焚烧及冶炼使得该地区 Cd、Cr、Cu 和 Zn 等元素的含量非常高, 分别达到 7.3、1161、483 和 1038 ng/m³。

表 2.9 大气气溶胶中的元素浓度 (ng/m³)

类型	城市	观测时间	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn	Mn	As	Ni	V	参考文献
TSP	乌鲁木齐	2004-2007	—	30	130	450	590	150	70	20	520	Li et al. (2008) ^[101]
	北京	2001.3-2003.8	6.8	19	110	430	770	—	—	—	13	Okuda et al. (2004) ^[138]
	广州	2003.12-2005.1	7.85	20.9	82.3	269	1190	84.7	—	—	44.8	Lee et al. (2007) ^[139]
	贵屿	2004.8.16-9.17	7.3	1161	483	444	1038	60.6	10.2	10.0	—	Deng et al. (2006) ^[117]
	青岛	2001.6-8	1.3	—	14.2	63.9	204.1	44.4	—	6.3	10.4	Hao et al. (2007) ^[140]
	青岛	2001.11-12;2002.1-2	5.1	—	38.2	314.5	451.9	133.5	—	8.6	16.2	Hao et al. (2007) ^[140]
	台中	2001.7-2002.4	8.5	29.3	199	574	395	83.7	—	15.8	—	Fang et al. (2003) ^[141]
	香港	2003.12-2005.1	1.61	15.3	70.8	56.5	298	48.3	—	—	14.3	Lee et al. (2007) ^[139]
	香港	1995	—	—	79	1421	88	140	—	—	—	Lau et al. (2001) ^[142]
PM ₁₀	北京	2004.1.1-12	—	169.3	105.5	264.6	502.7	102.7	77.1	26.3	35.6	王开燕等. (2006) ^[143]
	Taejon	1997	2.05	31.8	54.9	260	220	66.1	2.37	33.6	13.9	Kim et al. (2002) ^[144]
PM _{2.5}	乌鲁木齐	2004-2007	—	30	80	360	470	70	40	10	80	Li et al. (2008) ^[101]
	南京	2002.12	—	—	—	260	600	50	140	—	—	樊曙先等. (2005) ^[145]
	南京	2003.7	—	—	—	170	200	—	—	—	—	樊曙先等. (2005) ^[145]
	上海	1999.3.20-2000.3.27	—	—	—	270	—	—	—	—	—	Ye et al. (2003) ^[146]
	贵屿	2004.8.16-9.17	7.3	1152	126	392	924	25.4	6.0	7.2	—	Deng et al. (2006) ^[117]
	台中	2002.1-2002.4	4.3	33.5	11.5	37.9	283	19.1	—	11.8	—	Fang et al. (2003) ^[141]
	Seoul	2001年春季	—	13.7	27.8	96.4	163	39	—	19.6	—	Kim et al. (2003) ^[147]

注：“—”代表未检测。

2.3 大气气溶胶的光学特性

2.3.1 光学厚度和埃斯屈朗波长指数

大气气溶胶光学厚度 (Aerosol Optical Thickness, AOT) 是目前人们在大气气溶胶研究中最感兴趣的的光学特性参数之一。大气气溶胶光学厚度是表征大气气溶胶状况的一个重要物理参量, 是评价大气环境污染、研究气溶胶辐射强迫和气候效应的一个很关键的因子, 大气气溶胶的浓度、化学成分和粒子粒径等物理化学特性的变化均可直接反映在气溶胶光学厚度的变化上。对于可见光和近红外波长而言, 气溶胶光学厚度随地区和气象条件的不同则表现出明显的变化。

埃斯屈朗波长指数 (Ångström 波长指数, α) 通常反映了气溶胶的粒子谱分布, 当大气中含有较多的大粒子时, 波长指数就比较小; 反之, 波长指数比较大。Ångström 波长指数的大小可用于初步区别气溶胶的类型, 比如沙尘、城市工业和生物质燃烧气溶胶。当 α 接近于 2 时, 气溶胶主控粒子是小粒径的烟雾粒子; 城市工业气溶胶的波长指数一般在 $1.1 \leq \alpha \leq 2.4$, 生物质燃烧气溶胶的为 $1.2 \leq \alpha \leq 2.3$, 沙尘气溶胶的一般为 $-1 \leq \alpha \leq 0.5$, 海盐气溶胶为 $1.1 \leq \alpha \leq 1.8$ 。

表 2-10 总结出了东亚地区大气气溶胶的光学厚度和埃斯屈朗波长指数。从表中数据可以看出, 城市地区的 AOT 通常比郊区和沿海城市要高, 如乌鲁木齐、上海、北京、新丰、合肥、Tokyo、Niigata 和 Anmyondo 等均比密云、厦门海域、本底站瓦里关、藏北五道梁地区、韩国本底站 Gosan 等浓度高。其中, 北京 2001-2002 年 AOT 达到了 0.85 (500 nm), 比其郊区密云、Sapporo 和 Tsukuba 的 AOT 均高出 3 倍多; 比 Gosan 2001 年污染事件时的 AOT (0.17, 500 nm) 高出 5 倍左右。上海地区 AOT (0.45, 550 nm) 是厦门海域冬季 AOT (0.26, 550 nm) 的 1.7 倍, 比新疆博斯腾湖地区 AOT (0.17, 550 nm) 高出 2.6 倍。中国两大城市北京和上海的 AOT 值均高于日本的 Tokyo 和 Kyoto, 其中, 北京 AOT (0.85, 500 nm) 是 Tokyo 的 (0.27, 500 nm) 3 倍左右, 从中也体现出了中国城市污染的严重性。结合 Ångström 波长指数来看, 乌鲁木齐、Tokyo、Niigata 和 Anmyondo 的 α 均超过了 1.0, 说明这些大中城市的气溶胶类型主要是以小粒子为主的污染气溶胶。

在波长为 500 nm 情况下, 韩国背景站 Gosan (2001 年 4-6 月) 和 Kwangju (1999-2001 年春季) 的 AOT 分别达到了 0.49 和 0.41 的高值, 这是由于春季沙尘源区地表解冻, 冷空气活动频繁导致沙尘天气发生频繁, 大量的沙尘被输入到大气中, 使得沙尘传输过境中的下游地区 AOT 偏大。而敦煌和银川地区的 α 均小于 0.2, 尤其 1998-2000 年的观测中, 银川的 α 几乎为零 (0.015), 敦煌的甚至达到了负值 (-0.054)。这种低值的出现与以上两个地区接近于沙尘源区的关系密不可分。

表 2-10 东亚地区大气气溶胶的光学厚度和埃斯屈朗波长指数

站点	观测时间	AOT (波长, nm)	α	参考文献
敦煌	1999.1-2000.11	0.24 (500)	0.20	Xia et al. (2004) ^[70]
敦煌	1998-2000	—	-0.054	Kim et al. (2004) ^[148]
银川	1998-2000	—	0.015	Kim et al. (2004) ^[148]
乌鲁木齐	2002.4.23-2003.3.15	0.35 (550)	1.01	李霞等. (2005) ^[59]
博斯腾湖	2005.7-8	0.17 (550)	1.19	张玉平等. (2007) ^[149]
上海	2000.6-2002.12	0.45 (550)	—	宋磊等. (2006) ^[60]
北京	2001-2002	0.85 (500)	—	Ogunjobi et al. (2004) ^[43]
密云	1998.2-1999.1	0.28 (550)	0.76	Zhang et al. (2002) ^[52]
合肥	2005.11-2006.1	0.39 (550)	—	马光明等. (2006) ^[58]
厦门	2003.12	0.26 (550)	—	麻金继等. (2005) ^[54]
瓦里关	1998.2-1999.1	0.15 (550)	0.63	Zhang et al. (2002) ^[52]
五道梁	1993.9-1999.12	0.12 (550)	—	李韧等. (2004) ^[150]
Gosan	2001.11.21-24	0.17 (500)	1.4	Kim et al. (2005) ^[45]
Kosan	2001.4-6	0.49 (500)	—	Ogunjobi et al. (2004) ^[43]
Kwangju	1999-2001 春季	0.41 (500)	—	Ogunjobi et al. (2004) ^[43]
Kwangju	1999.1-2001.8	0.33 (500)	0.85	Ogunjobi et al. (2004) ^[43]
Anmyondo	1999-2002	0.38 (500)	1.2	Ogunjobi et al. (2004) ^[43]
Tokyo	1996.11-2000.11	0.33 (500)	1.24	Aoki et al. (2003) ^[152]
Tsukuba	1995.7-2000.4	0.28 (500)	1.12	Aoki et al. (2003) ^[152]
Sapporo	1997.6-2001.8	0.28 (500)	1.15	Aoki et al. (2003) ^[152]
Niigata	1994.12-1997.6	0.35 (500)	1.12	Aoki et al. (2003) ^[152]
Kyoto	1998.9-2001.12	0.27 (500)	1.64	Yabe et al. (2003) ^[153]

注：“—”表示没有资料。

2.3.2 吸收、散射系数和单次散射反照率

吸收系数 (Absorption Coefficient, σ_{ap}) 和散射系数 (Scattering Coefficient, σ_{sp}) 是气溶胶光学性质的重要参数。单个粒子的光散射效率由粒子的粒径大小、折射指数、形状及入射光波长决定。吸收是指粒子将接收的辐射能转变成其他形式的能, 如热能、化学能的过程。而单次散射反照率 (Single Scattering Albedo, SSA) 是反映气溶胶粒子总消光中散射所占的比例, 表示气溶胶散射和吸收相对重要性的参数, 是评估气溶胶气候效应的关键变量之一。单次散射反照率的大小主要取决于气溶胶粒子的成份、形状、面积谱和浓度。

表 2-11 给出了东亚地区大气气溶胶中的吸收、散射系数和单次散射反照率。从表中可以看出, 敦煌和东胜冬季的散射系数均超过了 300 Mm^{-1} , 分别比春季的高出 2.4 和 1.7 倍。发达城市的吸收系数比清洁地区的高, 如北京的 σ_{ap} 达到了 83 Mm^{-1} , 是临安 (23 Mm^{-1}) 的 3.6 倍。相应地, 北京的 SSA 通常比郊区及偏远地区的低, 如北京 2003 年的 SSA 为 0.85, 1999 年夏季时 SSA 为 0.81; 而在敦煌、兰州、银川和本底站临安地区的 SSA 均超过 0.90。这也表明了在城市地区的气溶胶中含有更多以吸收为主的煤烟或黑碳气溶胶。

表 2-11 东亚地区大气气溶胶中的吸收、散射系数与单次散射反照率

站点	观测时段	波长 (nm)	σ_{ap} (Mm^{-1})	σ_{sp} (Mm^{-1})	SSA	参考文献
敦煌	2004 春季	525	—	126.3	—	[95]
敦煌	2004 冬季	525	—	303.3	—	[95]
东胜	2004 春季	525	—	183.4	—	[95]
东胜	2004 冬季	525	—	304.4	—	[95]
北京	2003.10.1-12.30	525	—	179.9	—	[154]
敦煌	1998-2000	500	—	—	0.90	[148]
银川	1998-2000	500	—	—	0.91	[148]
兰州	2003.1,12	550	—	—	0.91	[61]
北京	2003.1.1-12.2	870	—	—	0.85	[155]
北京	1999.6.11-6.16	530	83	488	0.81	[156]
临安	1999.11	530	23	353	0.93	[157]

注：“—”表示没有资料。

2.4 小结

本章利用前人的研究资料对东亚地区大气颗粒物的浓度、化学组成及光学特性等进行了分析归纳。可以得到以下结论:

- (1) 中国内陆城市气溶胶粒子的平均质量浓度通常要高于沿海及日本韩国,如北京和南京 $PM_{2.5}$ 的质量浓度分别达到了 154.3 和 $149.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 是大连、青岛、厦门和 Seoul 的 $2.2\sim 4.0$ 倍。另外,冬季 $PM_{2.5}$ 的质量浓度通常高于夏季。
- (2) 中国北方城市的水溶性离子浓度普遍较高,如 $PM_{2.5}$ 中北京的 SO_4^{2-} 浓度均比上海、南京和 Seoul 的高出 $1.2\sim 2.6$ 倍;冬季乌鲁木齐的 NH_4^+ 浓度比同季节香港的高出 58 倍,这主要与北方地区冬季大量燃煤有关。北京 NO_3^- 的平均浓度比清洁地区 Kosan 和 Okinawa 高出 $13\sim 16$ 倍,可以归因于城市大量的汽车尾气排放。香港、厦门、大连和 Kosan 等沿海站点的 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 Mg^{2+} 和 Cl^- 也表现出了较高的浓度,且多数为粗粒子模态,这主要归因于海盐气溶胶的贡献。
- (3) 东亚地区气溶胶粒子中的萘 (Nap)、蒽 (Ace) 和葱 (An) 含量较低,基本低于检测限。从季节上分析,冬春季节各地区的 16 种优控 PAHs 浓度均高于夏季,如沈阳特强致癌物质苯并[a]芘 (BaP) 的冬季浓度比夏季高出 25 倍,分别超出国内标准 ($10 \text{ ng}/\text{m}^3$) 的 9.7 倍和国际标准 ($1 \text{ ng}/\text{m}^3$) 的 20 倍左右。从地区上来看,中国北方地区的 PAHs 浓度明显高于南方以及日韩的部分地区。如沈阳冬季荧蒽 (Flur) 和芘 (Pyr) 的浓度均超过 Seoul 的 51 和 76 倍左右。另外,工业区、交通密集区和商业区的 PAHs 种类通常较多,含量也较高,而清洁区明显减少。
- (4) 东亚地区气溶胶粒子中冬季的 OC 和 EC 浓度明显高于夏季,如北京冬季 OC 和 EC 的浓度均比夏季高出 3 倍左右。中国北方的 OC 和 EC 浓度通常高于南方以及日韩城市,如北京和西安的 OC 和 EC 浓度分别比上海和 Seoul 高出 $1\sim 4$ 倍。另外,内陆城市的 OC 和 EC 浓度通常也高于沿海及清洁城市,说明人为活动是 OC 和 EC 的主要来源。
- (5) 气溶胶中的金属元素随城市以及季节的不同,各种元素的种类和浓度也不相同。其中冬季元素浓度通常要高于夏季,如青岛冬季 Mn、Cd 和 Pb 的浓度比夏季高出 $3\sim 5$ 倍;北方 As 的污染程度通常要高于南方,如乌鲁木齐和北京冬季 As 浓度均比贵屿高出 7 倍多,这主要归于北方冬季燃煤排放的贡献。
- (6) 污染城市地区的气溶胶光学厚度通常高于郊区和沿海城市,如北京比其郊区密云、Sapporo 和 Tsukuba 的 AOT 均高出 3 倍多,比背景站 Gosan 高出 5 倍左右;同时 α 也均较高,表明大中城市的气溶胶类型主要是小粒子为主的污染气溶胶。而春季沙尘源区的高 AOT 与低 α 表明了春季沙尘天气的频繁发生。
- (7) 东亚地区污染城市气溶胶粒子的单次散射反照率通常低于郊区及偏远地区,如北京 2003 年和 1999 年夏季分别为 0.85 和 0.81 ,而敦煌、兰州、银川和临安的均超过 0.90 。表明了发达城市的气溶胶类型含有以吸收为主的煤烟或黑碳气溶胶。

第三章 东亚地区沙尘气溶胶的物理化学及光学特性

沙尘气溶胶又称矿物气溶胶,是对流层气溶胶的主要组成成分。据估算,全球每年进入大气中的沙尘气溶胶约有 1000-3000 Tg, 约占对流层气溶胶总量的一半,其中来源于亚洲大陆的约 800 Tg^[13-15]。中国是东亚沙尘气溶胶的重要源区,其主要来源于沙漠和干旱地区的风蚀及随风扬起过程,人类活动引起的土地利用方式变化、沙漠化及城市化以及各种自然或人为因子引起的地表特征和气候变化都可能改变沙尘天气发生的频率和强度。每年春季大量的沙尘气溶胶随垂直气流进入到自由大气,不但对途经地区的大气环境产生影响,而且在长距离传输尤其是穿越中国海和太平洋的过程中,沙尘气溶胶能够吸附痕量气态物质,并与这些污染气体发生化学反应,然后与海洋和污染气溶胶物质内或外混合在一起被携带传输,这一现象在韩国^[158-159],日本^[160-161]和百慕大群岛^[162]均有发现,这不但影响了区域环境,而且对全球地球生物循环产生深远影响。

另外,由于沙尘既能吸收又能反射太阳和红外辐射,因而沙尘与地球辐射系统的相互作用比其他气溶胶显得更为复杂,沙尘在不同条件下对气候产生加热或冷却作用。有关沙尘气溶胶辐射强迫的估计还存在较大不确定性,甚至其强迫的正负号还没有定论,其间接效应的不确定性相对更大^[163]。

因此,深入研究沙尘气溶胶的辐射强迫和气候效应意义重大,而系统全面的沙尘气溶胶观测资料是研究辐射强迫和气候效应的基础资料。到目前为止,沙尘的观测研究多表现为采样站点较少或分析指标不全面,为此,本章利用前人近几年的研究资料对东亚地区沙尘发生期间气溶胶物理特性、可溶性离子成分、化学元素组成、光学厚度、埃斯屈朗波长指数及单次散射反照率等微观特性进行了系统的分析比较。

3.1 沙尘气溶胶的物理特性

3.1.1 沙尘气溶胶的质量浓度

表 3-1 给出了东亚地区沙尘发生期间气溶胶的质量浓度。从表中可以看出,气溶胶的质量浓度呈现自西向东、向南递减的趋势,即中国西北和华北地区的沙尘期间气溶胶质量浓度通常要高于华东、华南及日韩地区。如 2001 年 3 月的一次沙尘事件中,张家口的 TSP 质量浓度达到 $4500 \mu\text{g}/\text{m}^3$,是途经地区北京 ($1500 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 的 3 倍和日本 Yamaguchi ($200 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 的 22.5 倍。Wang 等^[165]在 2004 年的沙尘事件研究中表明,榆林的 TSP 质量浓度达到 $1458 \mu\text{g}/\text{m}^3$,是上海 ($479 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 和青岛 ($680 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 的 2~3 倍左右,而且沙尘期间比非沙尘天气时的 TSP 质量浓度分别高出 5.4、2.1 和 1.7 倍。

表 3-1 东亚地区沙尘期间气溶胶的质量浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

类型	站点	观测时段	质量浓度	参考文献
TSP	敦煌	2002.4.7-21	1178	刘立超等. (2005) ^[164]
	沙坡头	2002.4.7-21	1128	刘立超等. (2005) ^[164]
	榆林	2004.3.9-10	1458	Wang et al. (2007) ^[165]
	张家口	2001.3.21-24	4500	Mori et al. (2003) ^[41]
	兰州	2001.4.6-8	3730	权建农等. (2005) ^[65]
	北京	2001.3.21-24	1500	Mori et al. (2003) ^[41]
	上海	2004.3.9-10	479	Wang et al. (2007) ^[165]
	青岛	2004.3.9-10	680	Wang et al. (2007) ^[165]
	青岛	2002.3.21-23	721	盛立芳等. (2003) ^[166]
	Yamaguchi	2001.3.21-24	200	Mori et al. (2003) ^[41]
PM ₁₀	兰州	2001.4.6-8	1640	权建农等. (2005) ^[65]
	北京	2000.4.6; 4.8-9	780	王玮等. (2002) ^[167]
	Pingtung	2000.3.24	232	Chen et al. (2004) ^[168]
	Chaochou	2000.3.24	260	Chen et al. (2004) ^[168]
	Incheon	2002.4.8-12	516	Lee et al. (2004) ^[169]
	Ulsan	2002.4.8-12	485	Lee et al. (2004) ^[169]
	Kwangju	2000.3.23-24; etc	159.2	Kim et al. (2001) ^[170]
PM _{2.5}	榆林	2004.3.9-10	236	Wang et al. (2007) ^[165]
	北京	2004.3.9-10	303	Wang et al. (2007) ^[165]
	青岛	2004.3.9-10	283	Wang et al. (2007) ^[165]
	上海	2004.3.9-10	161	Wang et al. (2007) ^[165]
	台北	2002.2.11-12; etc.	34	Lee et al. (2006) ^[171]
	Pingtung	2000.3.24	85.8	Chen et al. (2004) ^[168]
	Chaochou	2000.3.24	107	Chen et al. (2004) ^[168]

与中华人民共和国国家环境空气质量标准相比较, 所选中国地区站点的 TSP 质量浓度全部超过日均值的二级标准 (0.30 mg/m^3), 超标率为 100%, 其中张家口的超标倍数达到 15 倍; 与三级标准 (0.50 mg/m^3) 相比较, 则绝大多数地区的 TSP 质量浓度超标, 其中张家口和兰州的超标倍数分别为 9 倍和 7.5 倍。

同时, 兰州 PM_{10} 的沙尘期间气溶胶质量浓度达到了 $1640 \text{ }\mu\text{g/m}^3$, 是北京 2000 年沙尘事件 PM_{10} 的 2.1 倍, 是台南地区 Pingtung 和 Chaochou 的 6~7 倍, 韩国 Incheon 和 Ulsan 的 3 倍多。与国家环境空气质量标准相比较, 各地区浓度全部超过 PM_{10} 质量浓度日均值的二级标准 (0.15 mg/m^3), 超标率为 100%, 其中兰州的超标倍数达到 10.9 倍; 与三级标准 (0.25 mg/m^3) 相比较, 兰州和北京的超标倍数分别为 6.6 倍和 3.1 倍。另外, 台南两地区 PM_{10} 的质量浓度均超过了台湾环境空气质量标准 ($125 \text{ }\mu\text{g/m}^3$) 的 2 倍左右。

对于沙尘事件期间 $\text{PM}_{2.5}$ 的质量浓度来说, 榆林、北京和青岛地区 $\text{PM}_{2.5}$ 的质量浓度分别为 236、303 和 $283 \text{ }\mu\text{g/m}^3$, $\text{PM}_{2.5}/\text{TSP}$ 的比率分别为 0.16、0.61 和 0.42。这也表明西北沙尘源区春季大气气溶胶中粒径较小的粒子所占比重较小, 特别是发生沙尘暴时来自地表土壤等粒径较大的粒子对 TSP 贡献增加, 而经长距离传输到达内陆城市前粗粒子沉降导致细粒子的比例加大。

3.1.2 不同天气条件下的气溶胶质量浓度

图 3-1 和图 3-2 分别给出了我国 5 个站点不同天气条件下 PM_{10} 和 TSP 的质量浓度。贺兰山地区毗邻毛乌素沙漠、腾格里沙漠和巴丹吉林沙漠, 由于沙源充足, 加上冬、春两季降水偏少、气候干旱及大风偏多, 冬春季节沙尘暴天气频繁发生, 尤其是 4~5 月份。结合图 3-1 和 3-2 可以看出, 在 1996-1999 年 4-5 月期间, 贺兰山地区发生沙尘暴天气时 PM_{10} 的平均质量浓度达到 $1140 \text{ }\mu\text{g/m}^3$, 分别为背景天气的 11.4 倍, 浮尘天气的 3.6 倍以及扬沙天气的 2.7 倍^[172]。北京、西安、呼和浩特和兰州发生沙尘天气时 PM_{10} 的浓度比非沙尘天气的高 1.3-3.1 倍。对于不同沙尘天气条件下兰州和呼和浩特 PM_{10} 的质量浓度来说, 浮尘>沙尘暴>扬沙。位于沙尘过程下游地区的北京和西安, 扬沙时 PM_{10} 的平均浓度均比浮尘的高^[173]。

从图 3-2 可以看出, 在不同天气过程中, TSP 的质量浓度存在显著的差异。除兰州外, 其它各地区典型清洁大气条件下 TSP 的量级一般为 $10^1 \text{ }\mu\text{g/m}^3$, 浮尘为 $10^2 \text{ }\mu\text{g/m}^3$, 扬沙为 $10^3 \text{ }\mu\text{g/m}^3$, 沙尘暴为 $10^3\text{-}10^4 \text{ }\mu\text{g/m}^3$; 其中敦煌沙尘暴天气时 TSP 的平均质量浓度达到 $6951 \text{ }\mu\text{g/m}^3$, 分别为背景天气的 96.5 倍, 浮尘天气的 10.5 倍以及扬沙天气的 3.8 倍。而兰州在冬春季节非沙尘天气时 TSP 的质量浓度达到近 $500 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ 的高值, 这与兰州为甘肃省省会, 人口比较密集以及冬春季节燃煤引起的空气污染有关。

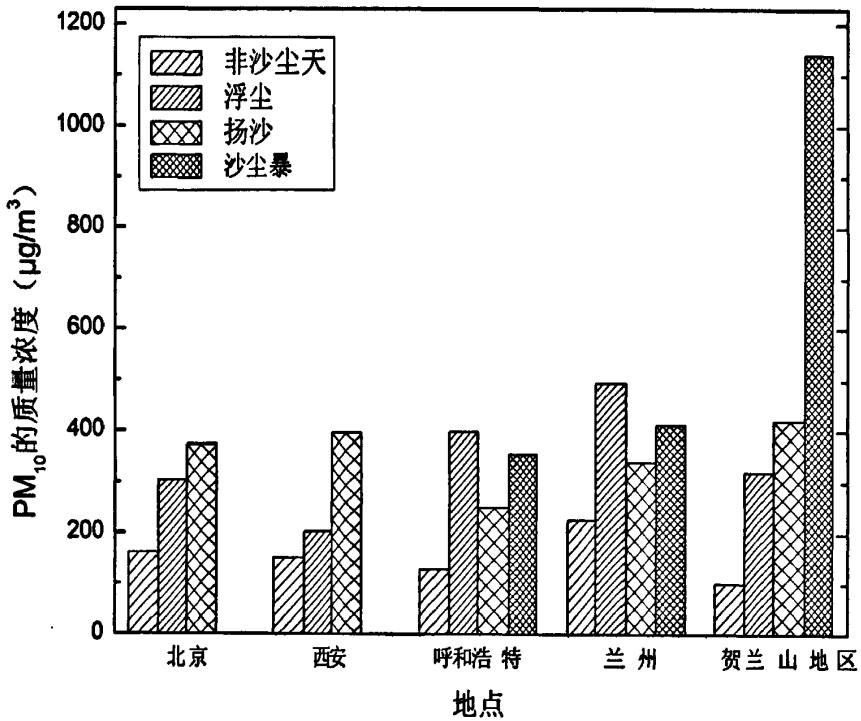


图 3-1 不同天气条件下北京、西安、呼和浩特、兰州和贺兰山的 PM₁₀ 质量浓度

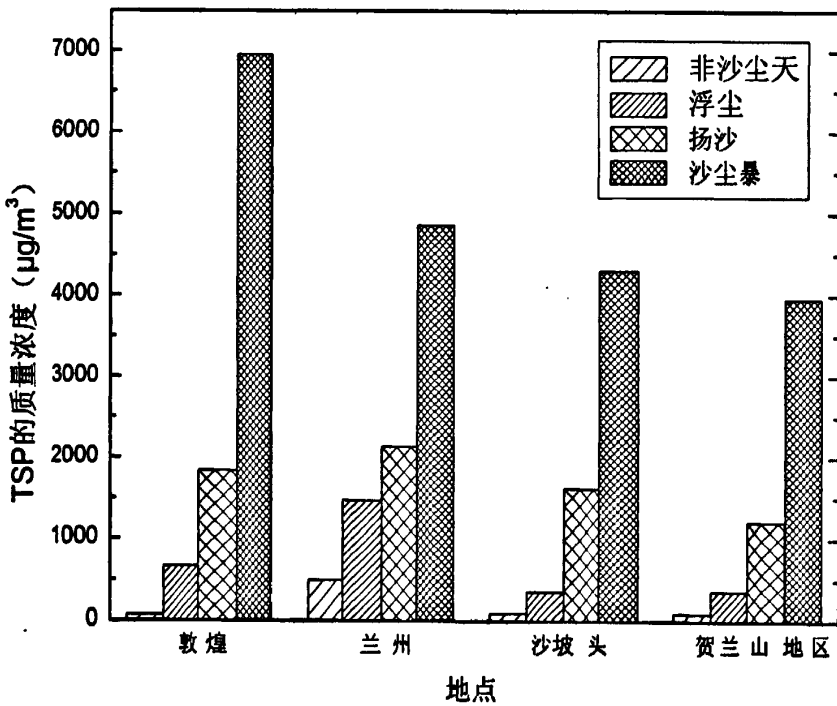


图 3-2 不同天气条件下 TSP 的质量浓度

3.2 沙尘气溶胶的化学特性

3.2.1 可溶性离子成分

表 3-2 总结了东亚地区沙尘天气时气溶胶的离子浓度特征。由于 Ca^{2+} 为土壤扬尘的标识元素, 从表中可以看出, 在沙尘事件期间 Ca^{2+} 的浓度表现出自西向东明显减小的趋势。如北京沙尘天气期间 Ca^{2+} 的浓度非常高, 在阳离子中占有主导地位, TSP 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中 Ca^{2+} 的浓度分别达到 19.74 和 $7.13 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 是韩国 Taean $\text{PM}_{2.5}$ 中 Ca^{2+} 浓度 ($1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 的 20 倍和 7 倍及 Seoul PM_{11} 中的 3.3 倍和 1.2 倍。从 $\text{PM}_{2.5}/\text{TSP}$ 的比值来看, 北京 2002 年沙尘期间 Ca^{2+} 的比值为 0.36, 也表明了 Ca^{2+} 主要存在于粗粒子中。另外, 沙尘期间 Taean $\text{PM}_{2.5}$ 和 Seoul PM_{11} 中 Ca^{2+} 的浓度均比非沙尘天时高出 10 倍和 19 倍左右^[Kim,2001]。

张家口在 2001 年 3 月发生的沙尘事件中, TSP 中 SO_4^{2-} 浓度达到最高, 为 $40.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 是北京 ($18.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 的 2.2 倍。同时, 污染城市的 SO_4^{2-} 浓度通常要高于清洁地区。如北京 TSP 中的 SO_4^{2-} 浓度可以达到近 $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $\text{PM}_{2.5}$ 中达到 $15.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 明显高于台北 ($7 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 和 Taean ($5.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$)。日本城市站 Yamaguchi 和沿海站 Okinawa 的 SO_4^{2-} 也具有较高的浓度值, 分别达到了 $16.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $13.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。这表明了 SO_4^{2-} 可以来自于不同源, 即城市的人为污染源以及海洋地区的海盐贡献。

在 2001 年张家口沙尘事件中 Na^+ 浓度出现了惊人的高值, TSP 中达到了 $21.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$; 为同一观测期间北京的 3.8 倍, Yamaguchi 的 2.4 倍。而日本 Okinawa 两次沙尘事件 TSP 中 Na^+ 的浓度分别达到 7.3 和 $5.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 比日本城市 Yamaguchi TSP 中的高出 3.2 倍和 2.2 倍, 比北京 2002 年 $\text{PM}_{2.5}$ 中的 ($1.42 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 高出 5.1 倍和 3.6 倍。通过以上数据说明了 Na^+ 既有地壳源贡献, 又有海洋源贡献。从 Na^+ 的 $\text{PM}_{2.5}/\text{TSP}$ 比值来分析, 北京的比率为 0.35; 从 $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{2.5-10}$ 的比值来看, Taean 的为 0.16; 表明了 Na^+ 主要以粗粒子模态的形式存在。

城市中的 NH_4^+ 浓度通常也高于清洁地区及沿海地区。如北京地区的 NH_4^+ 浓度均高于 $1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 尤其在 2002 年 3 月 20-21 日沙尘事件中达到了 $4.06 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($\text{PM}_{2.5}$); 韩国 Seoul 也表现出了较高的 NH_4^+ 浓度 ($1.89 \mu\text{g}/\text{m}^3$)。说明 NH_4^+ 的存在主要来自于城市中的人为污染。从 $\text{PM}_{2.5}/\text{TSP}$ 的比值可以看出, 在污染较严重的北京城, 铵盐主要存在于细粒子中。

NO_3^- 在污染城市和沿海地区也具有较高的浓度。如北京 TSP 中 NO_3^- 的浓度达到 $7.63 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Yamaguchi 的为 $10.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以及 PM_{11} 中 Seoul 的为 $7.55 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 分别为 $\text{PM}_{2.5}$ 中台北的 ($1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 7.6 倍、10.8 倍以及 7.6 倍; 为 Taean ($1.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 的 6.4 倍、9 倍和 6.3 倍。Taean 的 NO_3^- 浓度在 $\text{PM}_{2.5-10}$ 中 ($2.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 比 $\text{PM}_{2.5}$ ($1.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 的低, 这主要归因于在沿海地区大气中, 硝酸盐主要以硝酸钠的形式存在于粗粒子中。

表 3-2 东亚地区沙尘期间气溶胶的离子浓度特征 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

类型	站点	观测时段	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	NH_4^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	参考文献
TSP	北京	2002.3.20-22	—	1.50	15.24	—	1.59	—	—	Han et al. (2007) ^[103]
	北京	2002.3.20-21; etc	6.31	7.63	19.17	4.02	3.19	19.74	1.3	Wang et al. (2006) ^[173]
	北京	2001.3.21-24	—	1.4	18.4	5.8	2.54	—	—	Mori et al. (2003) ^[41]
	张家口	2001.3.21-24	—	1.3	40.8	21.7	2.82	—	—	Mori et al. (2003) ^[41]
	Yamaguchi	2001.3.21-24	—	10.8	16.0	2.3	2.29	—	—	Mori et al. (2003) ^[41]
	Okinawa	2004.10.13-18	11.2	2.1	6.5	7.3	0.06	1.2	0.89	Arakaki et al. (2006) ^[108]
	Okinawa	2004.11.2-4	1.3	2.6	13.4	5.1	1.01	1.5	0.38	Arakaki et al. (2006) ^[108]
PM_{11}	Seoul	1999.1.25-27	3.11	7.55	10.2	4.21	1.89	5.9	—	Kim et al. (2001) ^[18]
$\text{PM}_{2.5-10}$	Tae'an	1999.1.25-27	5.3	2.2	3.8	3.7	0.01	2.9	0.5	Kim et al. (2001) ^[18]
$\text{PM}_{2.5}$	北京	2002.3.20-21; etc	2.4	4.79	15.61	1.42	4.06	7.13	0.53	Wang et al. (2006) ^[173]
	北京	2002.3.20-22	—	1.43	8.05	—	1.51	—	—	Han et al. (2007) ^[103]
	台北	2002.2.11-12; etc.	—	1.0	7	—	—	—	—	Lee et al. (2006) ^[171]
	Tae'an	1999.1.25-27	0.2	1.2	5.9	0.6	1.3	1.0	0.1	Kim et al. (2001) ^[18]

注：“—”代表未检测。

从 Cl⁻的数据来看,在不同粒径类型中北京、Seoul、Taeon 和 Okinawa 的 Cl⁻浓度分别达到了 6.3、3.1、5.3 和 11.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$;这也表明了城市中的 Cl⁻归因于城市化石燃料(如煤)的燃烧;沿海地区大气中的 Cl⁻主要是海盐粒子的贡献。

另外,沙尘期间 TSP 中北京和 Okinawa 的 Mg^{2+} 浓度分别为 1.3 和 0.89 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,说明大气颗粒物中的 Mg^{2+} 既有海洋源的贡献,又有土壤源的贡献。从 $\text{PM}_{2.5}/\text{TSP}$ 的比值也可以看出 Mg^{2+} 主要分布在粗粒子模态中。

3.2.2 化学元素组成

表 3-3 给出了沙尘发生期间气溶胶的化学元素浓度。从表中可以看出,在沙尘天气时地壳元素如 Al、Ca、Fe、Mg、Na、Ti、Ba 和 V 等元素均达到了很高的浓度值,通常表现为 $\text{TSP} > \text{PM}_{10} > \text{PM}_{2.5}$,如青岛 TSP 中 Fe 的含量达到 33.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$;是 $\text{PM}_{2.5}$ 中 (3.76 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) 的 8.8 倍;TSP 中的 Ti 含量 (4.29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) 是 $\text{PM}_{2.5}$ (0.36 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) 的 12 倍;Seoul PM_{10} 中 Al 的浓度达到 4.79 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,为 $\text{PM}_{2.5}$ (1.51 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) 的 3.2 倍。表明了上述元素主要存在于粗粒子模态中。

沙尘事件期间地壳元素浓度呈现出自西向东减弱的趋势。如张家口地壳元素的质量浓度均达到最高,其中元素 Fe 的浓度是北京的 1.9 倍,是 Yamaguchi 的 10.9 倍,是青岛的 3.0 倍以及大气本底站临安的 26.3 倍;张家口的 Al 浓度是北京的 1.9 倍和 Yamaguchi 的 11.4 倍;Na 是北京的 2.7 倍以及 Yamaguchi 的 26.8 倍。

对于沙尘天气时的地壳元素浓度要明显高于非沙尘天气^[147]。如沙尘时 Seoul PM_{10} 中 Al 和 Ca 的浓度约为非沙尘的 3.4 倍左右,Fe 和 Ti 为非沙尘时的 2.6 倍;Gwangju $\text{PM}_{2.5}$ 中 Ti 的浓度为非沙尘的 7.8 倍,Al 为非沙尘的 6.0 倍以及 Ca 为非沙尘的 5.2 倍。

从 $\text{PM}_{2.5}/\text{TSP}$ 的比值来看,污染元素 Pb 在青岛的比值分别为 0.94;从 $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ 的比值来看,Pb、Cd 和 Cr 在 Seoul 中的比值分别为 0.80、0.67 和 0.83。表明了这些污染元素主要存在于细粒子中。

表 3-3 沙尘期间气溶胶中的化学元素浓度 (ng/m³)

类型	地点	Pb	Cd	Cu	Cr	Ni	Zn	Ba	V	Mn	Fe	Al	Mg	Ca	Na	Ti	文献
TSP	张家口	207	—	—	—	—	372	1570	254	2250	98000	183000	41200	66900	40300	12100	[41]
	北京	46	—	—	—	—	274	870	130	1210	51000	95000	21500	43600	14700	6100	[41]
	北京	120	—	30	40	20	170	100	50	360	17500	33770	8850	26510	7870	1970	[167]
	青岛	185	1.4	57.3	—	43.6	341	—	105.4	910.1	33202	—	—	—	—	4291	[140]
	临安	215	—	—	—	—	455	—	—	72.5	3733	1107	525	2385	—	320	[175]
	Yamaguchi	173	—	—	—	—	309	150	33	210	9000	16000	4500	10300	1500	1100	[41]
PM ₁₀	Seoul	133	7.73	53.0	19.5	69.8	372	77.6	28.3	156	3960	4790	1523	3916	999	223	[147]
PM _{2.5}	青岛	174	—	—	—	—	213	—	13	110	3755	—	—	—	—	356	[174]
	Seoul	107	5.18	28.6	16.2	32.8	187	28.4	11.6	60.1	1310	1514	472	1117	381	64.4	[147]
	Gwangju	53	2.02	10.1	7.31	4.77	97	5.57	8.69	57.1	1538	2300	762	1467	490	64.2	[147]

注：“—”代表未检测。

3.3 沙尘气溶胶的光学特性

3.3.1 光学厚度与埃斯屈朗波长指数

图 3-3 和图 3-4 分别给出了中日韩部分地区沙尘期间大气气溶胶的光学厚度 (AOT) 和埃斯屈朗波长指数 (α)。从图 3-3 中我们可以看出, 接近于沙尘源区的中国西北地区 AOT 明显高于下游地区, 如沙坡头^[176] 2001 年沙尘暴过程中 AOT (550 nm) 达到了 2.0 的高值, 和田^[177] (550 nm)、塔中^[177] (550 nm) 和吉兰泰^[55] (575 nm) 沙尘事件时 AOT 也均在 1.2 左右, 分别比北京^[48] (550 nm, 0.53)、Kwangju^[43] (501 nm, 0.57) 和 Gosan^[45] (500 nm, 0.62) 高出 3.2~3.8 倍。与长期观测数据相比, 敦煌^[69]在 1999.1-2000.11 期间 (500 nm) AOT 的值为 0.24, 比沙坡头 AOT 的 (2.0) 低 8.3 倍; 而 Kwangju 在 1999.1-2001.8 期间 AOT 的值 (500 nm) 为 0.33, 比沙尘期间的值低 1.7 倍。

从图 3-4 可以看出, 接近于沙尘源区的埃斯屈朗波长指数明显低于下游地区。如和田的 α 为 0.15, 塔中的接近于零, 沙坡头的低至 -0.24; 而北京等其它下游站点均高于 0.5。结合图 3-3 和 3-4 可以发现, 西北沙尘源区通常表现为高 AOT 和低 α 的现象, 这均为西北地区沙尘天气时大量粗粒子的贡献; 对于遭受沙尘影响的下风向地区的 AOT 和 α 均表现出高值, 也说明了下游地区的颗粒物主要是以细粒子的形式存在于大气中。

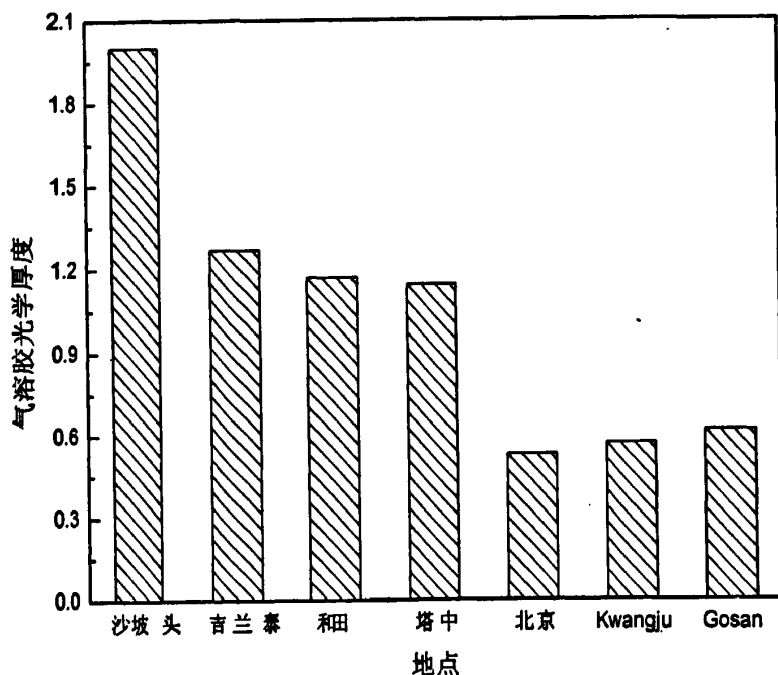


图 3-3 各站点沙尘期间的气溶胶光学厚度

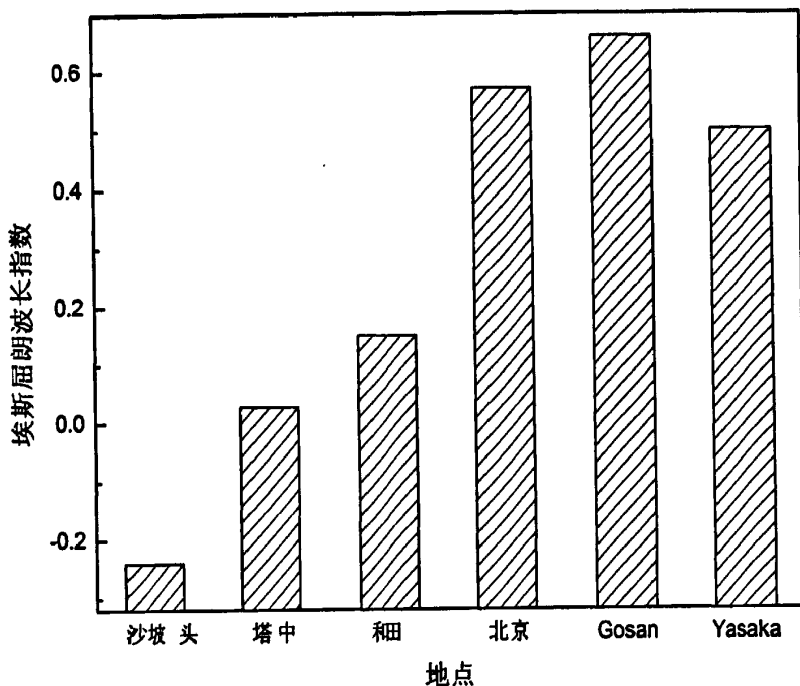


图 3-4 不同地区沙尘期间气溶胶的埃斯屈朗波长指数

3.3.2 单次散射反照率

图 3-5 为三个站点的沙尘期间气溶胶的单次散射反照率。其中，榆林和 Gosan 的两组数据为不同观测者、不同观测时间的数据。从中我们可以看出，沙尘事件发生期间两地的 SSA 变化不大。Xu 等^[178] (530 nm) 和车慧正等^[68] (670 nm) 反演榆林的 SSA 均达到了 0.96，夏祥鳌等^[69]反演敦煌(670 nm)的 SSA 也达到 0.96，比韩国大气背景站 Gosan 550 nm 时^[45,151](0.91)的高 0.05。北京沙尘期间 670 nm 时的 SSA 为 0.94，比北京冬季的 SSA (0.88) 低 0.06^[71]。这也从侧面暗示了北京冬季的大气气溶胶主要是以吸收为主的煤烟或黑碳气溶胶。

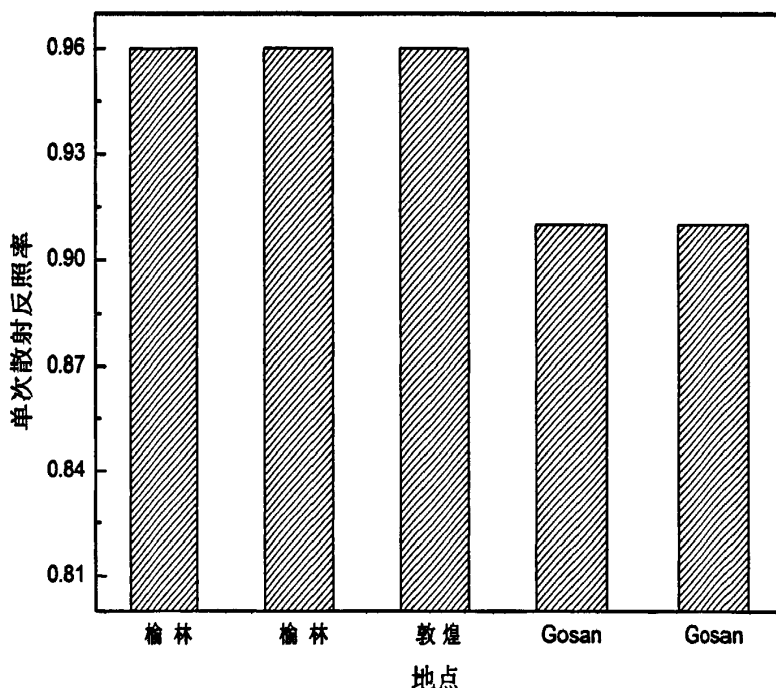


图 3-5 不同地区沙尘期间气溶胶的单次散射反照率

3.4 小结

本章利用前人的研究资料对东亚地区沙尘天气发生时气溶胶粒子的粒径、浓度、化学组成及光学特性等进行了归纳分析。可以得到以下结论：

- (1) 东亚地区沙尘天气发生时气溶胶质量浓度呈现出自西向东、向南递减的趋势，即中国西北和华北地区的浓度通常要高于华东、华南及日韩地区。从 $PM_{2.5}/TSP$ 的数据来分析，在西北沙尘源区春季大气气溶胶中多为粒径较大的粗粒子；而由于长距离传输粗粒子沉降导致下游地区主要以细粒子为主。
- (2) 在不同天气过程中，沙尘源区 TSP 的质量浓度存在显著的差异，典型清洁大气条件下的量级一般为 $10^1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，浮尘为 $10^2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，扬沙为 $10^3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，沙尘暴为 $10^3-10^4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。
- (3) 在沙尘事件期间 Ca^{2+} 和 Na^+ 的浓度均表现出自西向东减小的趋势。其中 Ca^{2+} 主要来自于地壳源， Na^+ 既有地壳源的贡献，又有海洋源的贡献，均以粗粒子模态的形式存在。 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Cl^- 在污染城市和沿海地区也具有较高的浓度，说明可以来自不同源即城市的人为污染以及海洋地区的海盐贡献。而 NH_4^+ 主要来自于城市中的人为污染，并以细粒子的形式存在。
- (4) 在沙尘天气时地壳元素如 Al、Ca、Fe、Mg、Na、Ti、Ba 和 V 等元素均具

有很高的浓度值，通常表现为 $TSP > PM_{10} > PM_{2.5}$ ，并且呈现出自西向东减弱的趋势。

(5) 东亚沙尘源区气溶胶粒子通常表现为高气溶胶光学厚度、低的埃斯屈朗波长指数以及高单次散射反照率，这主要为沙尘源区大量粗粒子的贡献；对于遭受沙尘影响的下游地区，气溶胶光学厚度和埃斯屈朗波长指数均具有较高的值，而单次散射反照率却较低，表明了下游地区的粒子主要是以细的污染粒子形式存在。

第四章 东亚地区沙尘气溶胶微物理特性的气候学研究

与其它气溶胶相比,沙尘气溶胶的辐射强迫效应更为复杂。主要原因是它既能吸收又能反射太阳辐射,在不同条件下对大气产生加热或者冷却的作用^[179]。另外,它又可作为云的凝结核,影响云的微物理特性和宏观云量,从而影响地球-大气系统的水循环,产生更加复杂和不确定的间接辐射强迫。目前对沙尘气溶胶辐射强迫的估计存在很大的不确定性,甚至其强迫效果的正负号尚没有确切定论^[180]。

全球沙尘气溶胶主要来自撒哈拉沙漠地区、美国西南部沙漠区和亚洲地区。亚洲沙尘源区的地理位置及其形成沙尘暴的天气过程与其他沙尘源区不同,同时,亚洲的沙尘源区主要位于中国西北地区沙漠以及黄土高原,起沙后沙尘更容易被输送到很远的地区。东亚沙尘暴发生的主要季节为冬末春季,其中以3至5月发生频率最高,占全年的60%以上,且每年发生沙尘暴的次数不一。春季强烈的沙尘天气不仅会从我国北方广大地区扩张到南方一些城市甚至香港、台湾^[17],还会向东侵入到达韩国和日本^[18],最远可至北太平洋及北美大陆^[19]。它的存在不仅对沙尘源区,而且还对其途经下游地区的生态系统、人类健康、大气环境和气候变化等造成严重影响。据报道,每年进入大气中的沙尘气溶胶约有800 Tg来自于亚洲大陆,其中约有一半的沙尘气溶胶最后被输送到我国海区甚至遥远的北太平洋^[200-201],并为大洋表层提供可溶解于表层海水的生物营养元素铁,引起某些海区生产力的大幅度上升^[202-203],从而对全球生态系统平衡造成严重影响。

由于缺乏相应的长期观测资料,目前对于亚洲地区沙尘气溶胶的研究还处于起始阶段,沙尘气溶胶的物理、化学、光学特性以及影响沙尘输送的物理过程都还不清楚,与撒哈拉沙尘的研究相比显得相当匮乏。因此,我们选取了AERONET 2001-2005年的同步观测资料从气候学角度分析比较了沙尘天气发生时东亚沙尘源区与下游区域气溶胶的光学厚度、埃斯屈朗波长指数、体积尺度谱分布、单次散射反照率、散射不对称因子和复折射指数等微物理特性差异。

4.1 数据来源与选取

4.1.1 数据来源

本文中的数据来自 Aerosol Robotic Network (AERONET) 观测网站。AERONET 是美国国家航空宇航局 (NASA) 组建的全球地基观测气溶胶、自动化程度较高的网络系统, 该系统的观测部分是太阳-天空 CIMEL318A 光谱扫描仪, 由计算机控制观测瞄准仪对太阳、天空的自动准确定位实现全自动观测, 仪器在十秒钟内对太阳八个波长 (340, 380, 440, 500, 670, 870, 940, 1020 nm) 的直接辐射进行测量, 仪器平均每十五分钟观测一次, 八个波长的滤光器由滤光轮直接驱动。根据文献^[18]提供的方法对观测数据进行反演计算无云情况下的大气气溶胶的光学特性和粒子的粒度分布情况, 其中光学特性包括大气气溶胶光学厚度、单次散射反照率、散射不对称因子、埃斯屈朗波长指数、散射相函数和复折射指数以及气溶胶的谱分布等重要参数。这些参数都是计算气溶胶的辐射强迫所必须的输入参数。目前, 这些数据已经在 AERONET 网站 (<http://aeronet.gsfc.nasa.gov>) 共享。

目前, 气溶胶自动观测网络 AERONET 在全球陆地和海洋上分布着 400 多个观测站点, 是当前世界上正在业务运行的一个大型气溶胶观测网络, 其设备定标、数据传输、数据分级、质量保证和产品生成等都形成了统一的规范。

(1) 设备

气溶胶观测采用 Cimel 公司的标准太阳光度计 (型号为 CE318-I, 包括 5 个波段) 和极化太阳光度计 (CE318-II, 包括带偏振的 8 个波段), 包括探测气溶胶的波段是 440, 670, 870 和 1020 nm, 探测水汽波段为 936 nm, 所有通道的波段宽度为 10 nm。

CE-318 太阳光度计不仅是一种大气气溶胶环境监测仪器, 用于卫星遥感产品真实性检验和气溶胶气候研究, 也是一种在遥感卫星传感器辐射定标中用于大气光学参数测量的重要仪器, 同时在沙尘暴监测中发挥着重要作用。CE-318 为高精度野外太阳和天空辐射测量仪器, 具有易携带易安装、自动扫描、太阳能供电、可自动传输数据等特点。

(2) 定标

AERONET 定标参考设备安装在夏威夷冒纳罗亚山上, 每隔 3 个月使用 Langley 定标方法重新定标, 使得反演的气溶胶光学厚度误差在 0.002-0.005 之间。CE-318 太阳光度计在使用前和使用过程中与冒纳罗亚的参考设备进行交叉对

比, 这些交叉定标的太阳光度计反演的误差在 0.01 至 0.02 之间。Langley 定标方法要求在高海拔地区, 能见度在 50 km 以上的晴天早上进行。

(3) 数据处理

所有 AERONET 观测站点的数据每小时经由静止卫星(GOES, METEOSAT) 发送至专门的数据接收中心。随后, 根据每个设备的定标系数, 将原始数据处理为光学厚度、可降水量和其它反演产品。并且, 将每天的气溶胶光学厚度、谱分布、大气水汽和观测设备状况数据(如时钟精度、电压等) 反馈给相应观测站的管理员。

(4) 数据等级

数据等级共分为三级。1.0 级数据是未做去云处理的原始数据; 1.5 级数据是仅做去云处理的数据; 2.0 级数据是经过去云处理及人工检查的保证质量的数据。AERONET 通过协作提供全球不同气溶胶类型区域的气溶胶光学厚度、可降水量数据和反演产品。

(5) 反演产品

反演的产品主要包括气溶胶光学厚度、体积谱分布、散射相函数、有效半径、体积浓度、折射指数、单次散射反照率和散射不对称因子等。

4.1.2 数据选取

本文选取了观测期间 2001-2005 年东亚地区沙尘天气发生时中日韩十个站点的观测资料进行研究。沙尘天气的选取是建立在地面天气报告和卫星图片的基础上并通过媒体报道以及已发表文章中的信息来验证。所选取的十个观测站点中, 中国占 4 个, 韩国和日本各占 3 个。从所处的地理位置来看, 敦煌、榆林和内蒙主要以沙尘气溶胶为主, 代表沙尘源区; 其它观测站点有以污染气溶胶为主的(如北京), 有以海洋气溶胶为主的岛屿(如安眠) 以及背景站(高山) 等等, 均代表沙尘的下游区。具体观测站点的地理分布及相关信息如图 4-1 和表 4-1 所示。从表中的数据可以看出, 中国沙尘源区的沙尘天气出现频率明显高于韩国和日本地区。

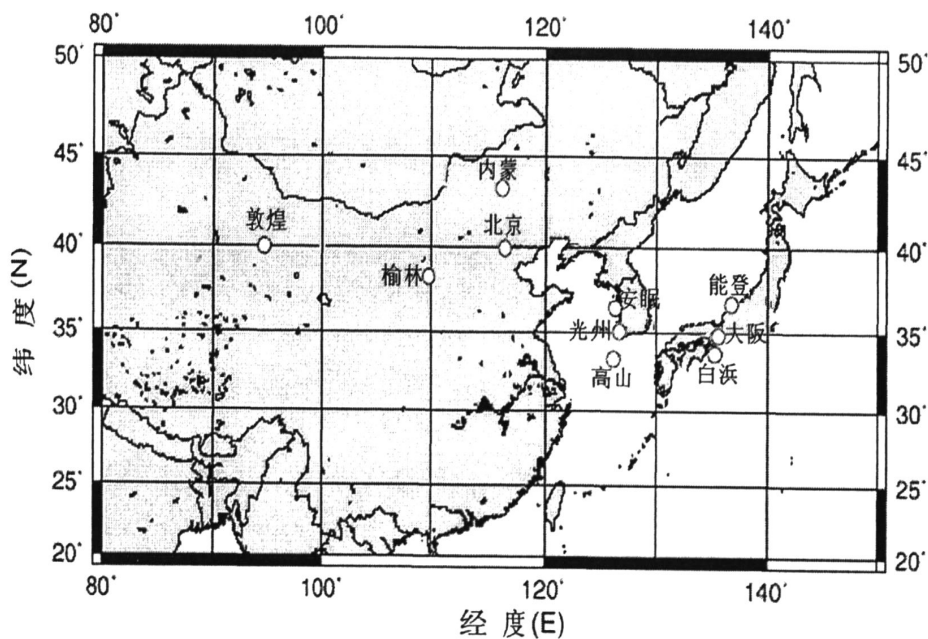


图 4-1 观测站点地理分布图

表 4-1 各观测站点的经纬度、海拔高度以及 2001-2005 年的沙尘天数

地区	站名	纬度	经度	海拔 (m)	沙尘天数
中国	敦煌	N 40.038°	E 94.794°	1300	10
	榆林	N 38.283°	E 109.72°	1080	12
	内蒙	N 42.683°	E 115.95°	1343	2
	北京	N 39.977°	E 116.38°	92	18
韩国	高山	N 33.283°	E 126.167°	0	5
	光州	N 35.13°	E 126.7°	60	4
	安眠	N 36.539°	E 126.33°	47	4
日本	大阪	N 34.651°	E 135.591°	50	8
	白浜	N 33.693°	E 135.357°	10	9
	能登	N 37.334°	E 137.137°	200	2

4.2 结果分析

4.2.1 气溶胶光学厚度

气溶胶光学厚度 (AOT) 是衡量气溶胶粒子对太阳辐射衰减强弱能力的一个重要参数, 能够反映不同大气层或整个大气柱的气溶胶含量。图 4-2 表明了东亚地区 10 个站点 2001-2005 年 670 nm 时沙尘期间气溶胶的年均光学厚度。从图中可以看出, 2001 到 2005 年中国站的平均 AOT 均高于韩国和日本站。对于中国站来说, 北京站的平均 AOT (1.47) 要大于敦煌 (1.16)、榆林 (0.86) 和内蒙站 (1.30), 比其郊区密云的平均值 (0.28, 550 nm) 高出 5.3 倍^[52]。同时, 最大年均 AOT (2001 年, 1.63) 也出现在北京站, 高出最小年均 AOT (安眠, 0.41) 的 3 倍多。北京 AOT 出现如此高值主要归因于沙尘天气含地壳元素的沙尘粒子急剧增加的贡献。但是, 最大日均 AOT (3.11) 却出现在敦煌站。Xin 等^[176]也报道了腾格尔沙漠东南部在一次沙尘暴期间 550 nm 时的日均 AOT 达到 2.0 左右。这可能归因于沙尘源区大量粗粒子对太阳消光的强烈贡献。

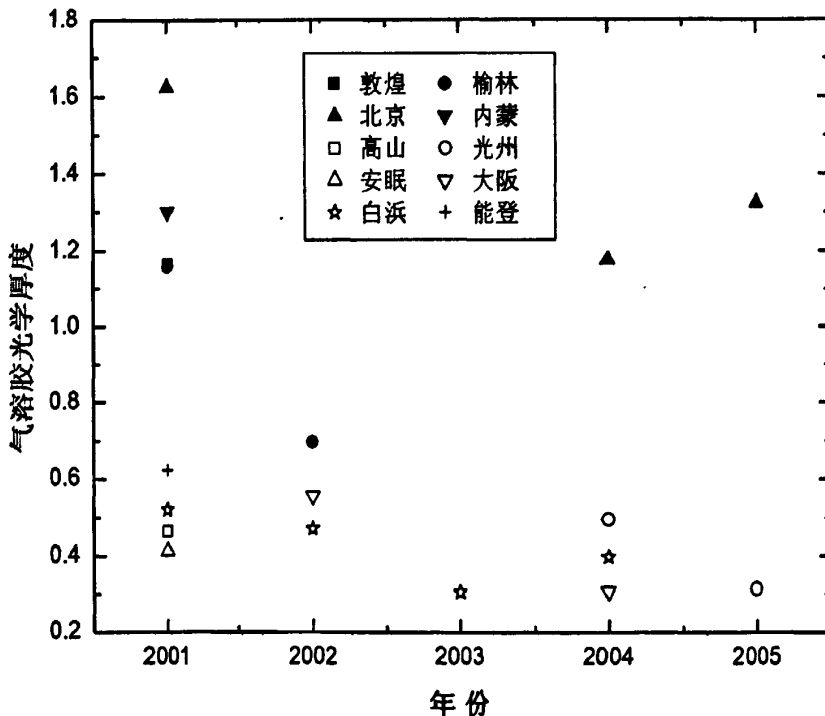


图4-2 各观测站点2001-2005年期间波长670 nm时的年平均气溶胶光学厚度

从图中也可以看出, 韩国和日本站的年均 AOT 通常低于 0.7。其中, 能登 2001 年的平均值达到了 0.62, 是高山 (0.46) 的 1.3 倍, 比 2003 年白浜 (0.31) 高出 2 倍, 但均低于 1999 年 3 月 29 日的亚洲沙尘暴发生时光州的最大 AOT (0.76)

[43]。2001 年安眠的年平均 AOT 达到 0.41，与韩国气象站给出的观测结果相似 (0.45, 500 nm) [151]。

4.2.2 埃斯屈朗波长指数

埃斯屈朗波长指数 (α) 反映了气溶胶粒子的大小，其值越小说明粒子越大，反之亦然。从数据资料中可以得出，敦煌站 α 的变化范围在 -0.05~0.16 之间，年平均值仅为 0.05，其中有 5.56% 的负值出现，低于 Xia 等^[70]报道的 1999-2000 年期间 8.5% 的负值。榆林 α 的范围在 -0.03~0.99 之间波动，其中负值占了 7.41%，年均值为 0.20；北京 α 在 0.04~1.06 之间，5 年平均值达到了 0.42。安眠 α 的变化范围为 0.5~1.1，年平均为 0.85；大阪的为 0.65~1.07 之间，年平均 α 为 0.81。对于其它站点来说，内蒙的总平均 α 为 0.21，高山和能登的为 0.65，白滨和光州也分别达到了 0.82 和 0.71。

图 4-2 表明了东亚地区十个站点 2001-2005 年的年均埃斯屈朗波长指数。从图中可以看出，中国站点的年均 α 通常低于 0.5，其中北京的 α 明显高于沙尘源区；而韩国和日本的年均 α 均高于 0.5。这可能归因于沙尘源区粒径较大的沙尘粒子为主控粒子，而在长距离传输过程中由于粗粒子沙尘的干、湿沉降作用下游地区粒子主要为细的沙尘粒子与污染气溶胶粒子共同存在。总的来说，中国站的总平均埃斯屈朗波长指数最低，仅为 0.27，韩国和日本站分别高达 0.75 和 0.80。

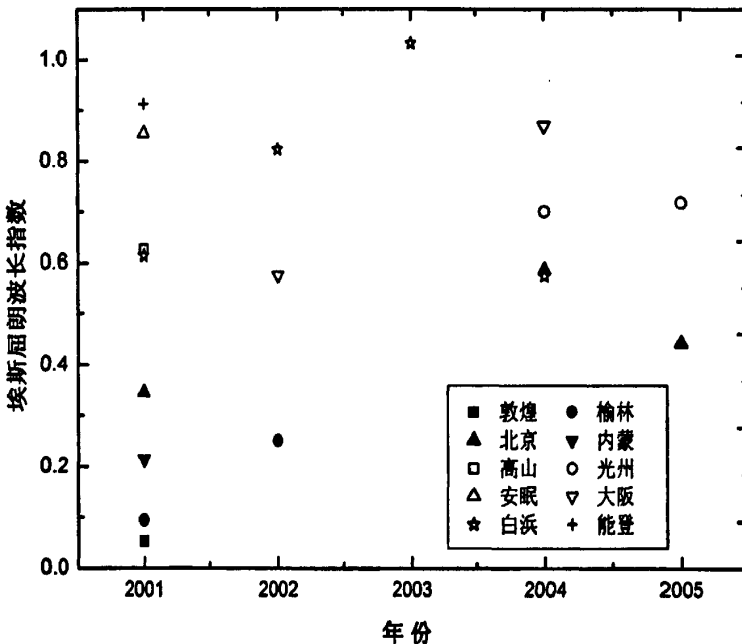


图4-2 各观测站点2001-2005年期间的平均埃斯屈朗波长指数

4.2.3 单次散射反照率

如果气溶胶光学厚度较低时，其反演单次散射反照率（SSA）的准确率会降低，本研究仅选取气溶胶光学厚度大于 0.3（1020 nm 时）的资料进行分析，所以大阪和光州站没有单次散射反照率的数据。

图4-3给出了十个站点沙尘期间四个波段条件下的气溶胶单次散射反照率。从图中我们可以看出，与中国站相比，韩国和日本站的SSA随波长变化并不明显，分别为0.92和0.95。对于中国站来说，SSA随着波长的增加表现出较小的上升趋势，其变化范围为0.89~0.98。在440-1020 nm波段下，敦煌和内蒙站的平均SSA变化范围为0.94~0.98；榆林和北京站的为0.90~0.94之间。在670-1020 nm时敦煌、榆林和内蒙三个源区站的平均SSA通常大于其它下游站点。Tanré等^[182]的结果也表明非洲沙尘源区的SSA具有较高的值，如Banizoumbou的SSA可以高达0.95~0.97；Kim等^[45]报道了榆林在2001年4月的SSA达到了0.95（550 nm），韩国高山站在2001年4月10-13日的沙尘事件期间SSA也达到了0.91，与本研究结果相似。通过对中国、韩国和日本站的SSA比较，下游站SSA下降可能与细的污染粒子参与有关。

从气候学角度来分析，440, 670, 870 和 1020 nm时2001-2005年沙尘期间气溶胶的单次散射反照率在中国地区可以达到0.94，韩国和日本地区分别为0.92和0.95。

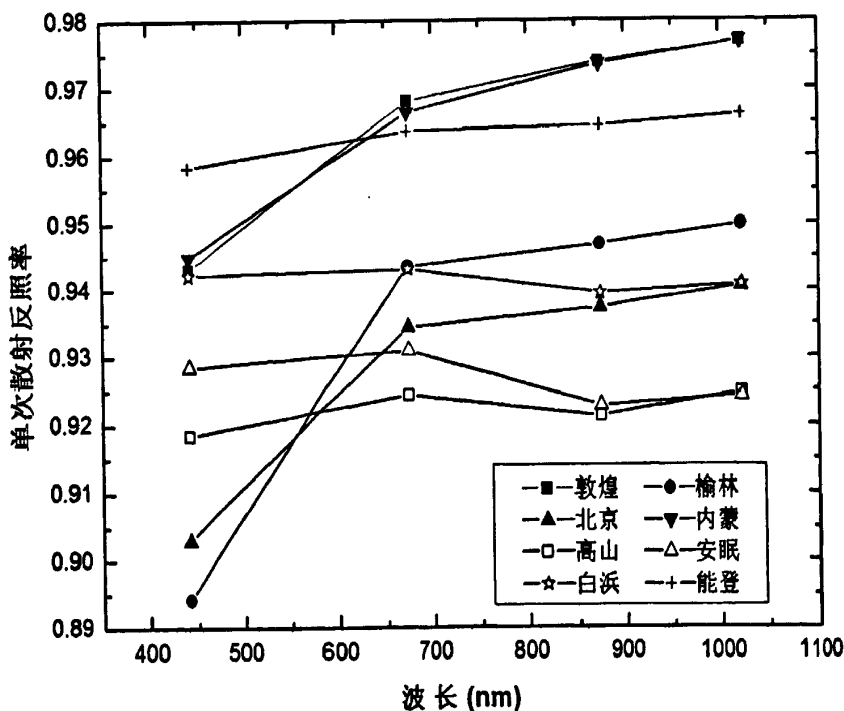


图 4-3 各观测站点气溶胶粒子的单次散射反照率随波长变化

4.2.4 气溶胶体积尺度谱

图4-4表明了东亚地区十个站点2001-2005年的气溶胶平均体积尺度谱分布。从图中可以看出，十个站点沙尘期间气溶胶粒子的谱分布均显现出三模态结构，即一个积聚态和两个粗模态。在半径约0.5 μm 左右，敦煌、榆林、内蒙、高山、白浜和能登站均出现了一个伪峰，而在其它站点并没有出现。这可能归因于当地土壤粒子的贡献，并可以代表局地的气候特征^[183]。

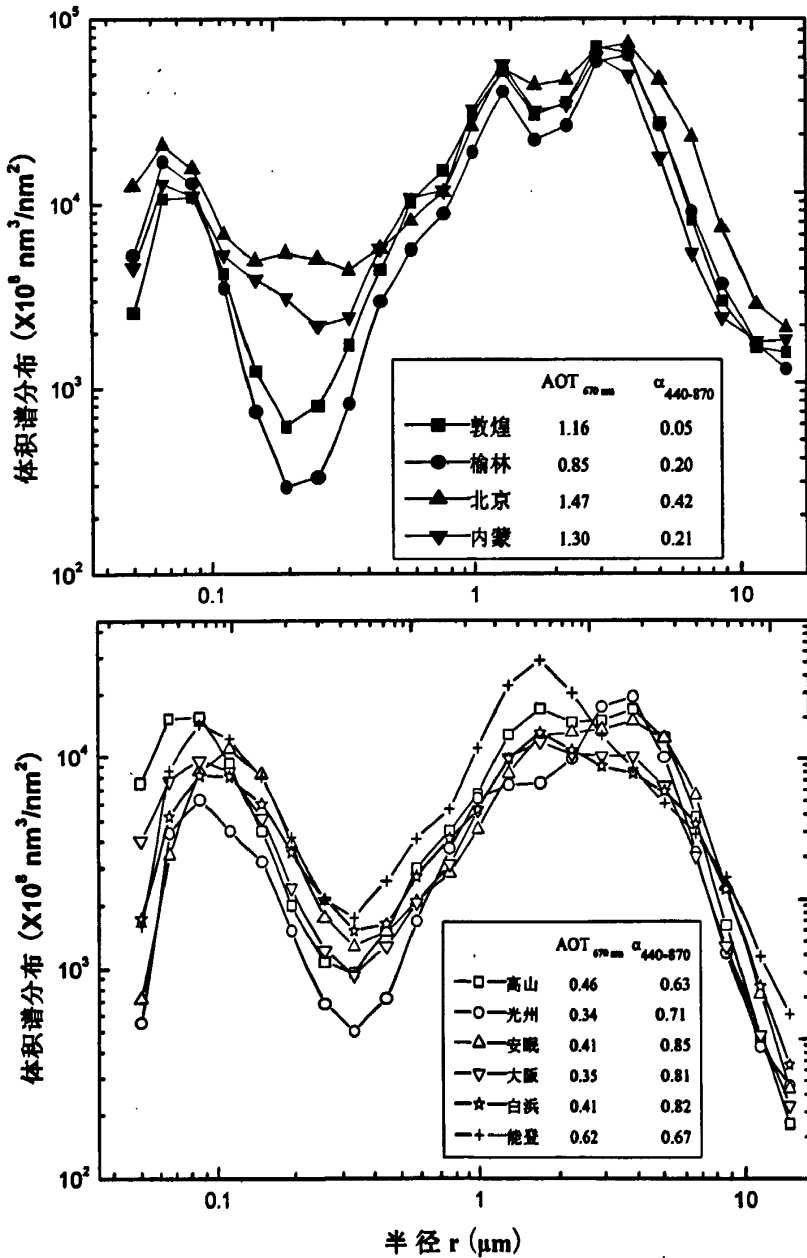


图 4-4 各观测站点气溶胶体积尺度谱分布

中国站的积聚态中值半径主要集中在 $0.07\ \mu\text{m}$ ，而韩国和日本站的积聚态中值半径主要集中在 $0.09\ \mu\text{m}$ 。这种推移增大的原因主要由于长距离传输中气溶胶粒子凝结的增加以及气溶胶经过黄海后下游地区吸湿性粒子增长加剧的结果^[184]。对于第一个粗模态来说，中国站的中值半径主要集中在 $1.3\ \mu\text{m}$ ；而韩国和日本的也表现出增大的趋势，主要集中在 $1.3\text{-}2.2\ \mu\text{m}$ 。所有站点的第二个粗模态中值半径均集中在 $2.9\text{-}3.8\ \mu\text{m}$ 之间。

由于大粒径沙尘粒子的出现，中国站的两个粗模态峰在气溶胶粒子尺度谱中占有主要的优势；而韩国、日本站的两个粗模态峰并没有明显的优势，有些站点的粗模态峰略高于积聚态峰，有些站点的等于甚至小于积聚态峰。中国站气溶胶的粗模态与细模态的体积浓度之比为 3.87 ，但这个比率在韩国下降了 28% ，在日本下降了 51% 。这可以归因于：由于重力作用以及长距离传输期间沙尘粒子间的合并或与海盐的混合等造成了大量粗粒子沉降^[185]。

4.2.5 复折射指数

图4-5表明了东亚地区十个站点在波长 440 ， 670 ， 870 和 $1020\ \text{nm}$ 下沙尘期间气溶胶粒子的平均复折射指数实部和虚部。从图中可以看出，十个站点沙尘期间气溶胶粒子的实部通常随波长的增加表现出上升的趋势，在波长 $440\text{-}670\ \text{nm}$ 之间实部迅速上升，而在 $670\text{-}1020\ \text{nm}$ 之间变化幅度较小，尤其在中国站这一现象特别明显。这可能归因于大量粗粒子在近红外波段比在可见波段具有更高的吸收。一般而言，中国站的复折射指数实部通常高于日韩站。如中国站的平均实部在 $440\ \text{nm}$ 时大约为 1.40 ， $670\text{-}1020\ \text{nm}$ 时达到了 1.55 ；而日韩站的平均实部在 $440\ \text{nm}$ 时低至 1.35 ， $670\ \text{nm}$ 时为 1.40 ， $870\text{-}1020\ \text{nm}$ 时为 1.44 。

如图4-5所示，与沙尘期间气溶胶粒子的实部相比，气溶胶粒子的虚部对波长具有更低的敏感性。所有站点沙尘期间气溶胶粒子的复折射指数虚部在波长 $440\text{-}670\ \text{nm}$ 间表现出先下降然后在 $670\text{-}1020\ \text{nm}$ 再上升的趋势。中国站沙尘期间气溶胶粒子的平均虚部在 $440\ \text{nm}$ 的变化范围为 $0.0020\sim 0.0044$ ， $670\text{-}1020\ \text{nm}$ 为 $0.0015\sim 0.0034$ ；日韩站的平均虚部值在 $440\ \text{nm}$ 时的为 $0.0020\sim 0.0052$ ， $670\text{-}1020\ \text{nm}$ 的为 $0.0018\sim 0.0047$ 。和中国站相比，日韩站沙尘期间气溶胶粒子虚部增大的结果可以归因于大量粗粒子的增加，或以吸收为主的人为污染物与沙尘羽混合的增加所造成^[186]。这种结果表明沙尘天气情况下，下游站的气溶胶粒子对太阳辐射比沙尘源区具有更高的吸收性，但还需要进一步的观测实验来证实。

从气候学的角度来看，在波长 $440\text{-}1020\ \text{nm}$ 时中国沙尘期间气溶胶粒子的复折射指数实部平均值可达到 1.48 ，韩国和日本的分别为 1.44 和 1.39 ；中国的复折射指数虚部平均值大概在 $0.0015\sim 0.0044$ ，韩国和日本的分别在 $0.0031\sim 0.0052$

0.0018~0.0039的范围内。

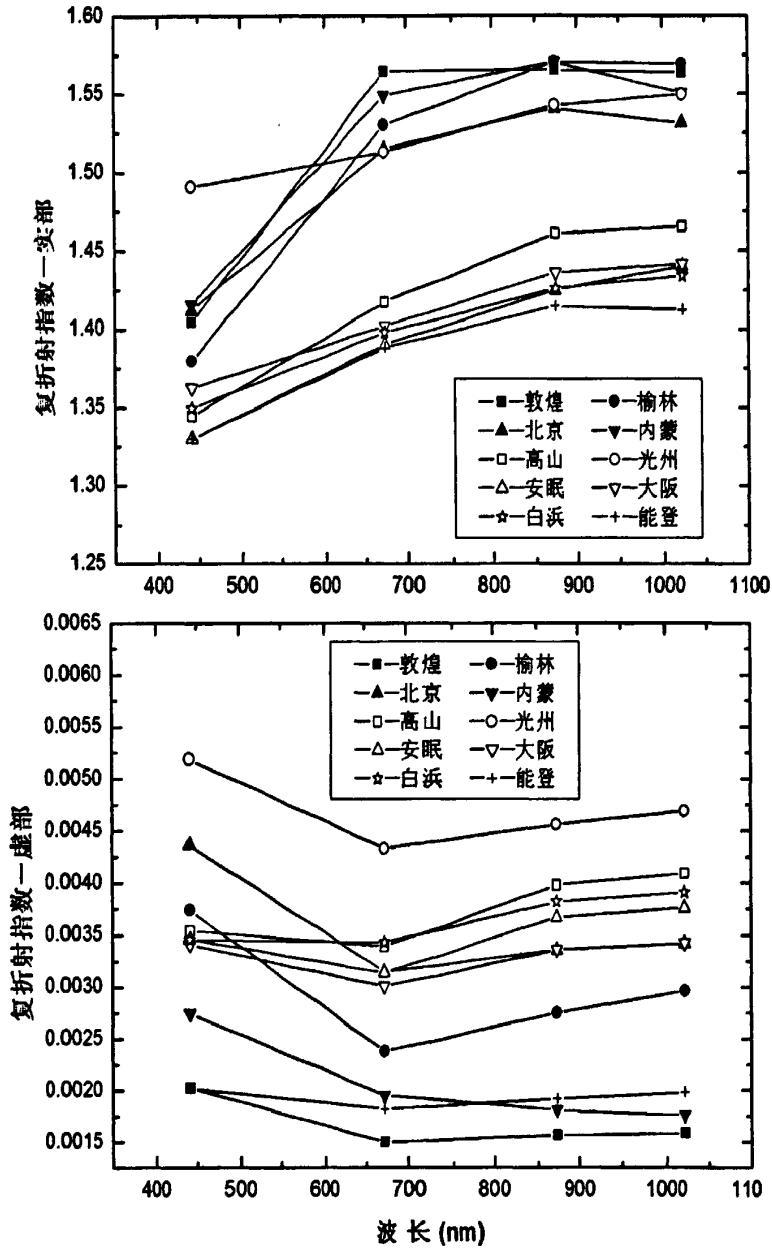


图4-5 各观测站点气溶胶粒子的复折射指数随波长变化

4.2.6 散射不对称因子

气溶胶粒子的散射不对称因子 (g) 是反映粒子前向散射能力相对大小的一个参数。如果 $g=0$, 说明粒子为球形的各向同性散射; $g=1$ 说明粒子完全前向散射; $g=-1$ 说明粒子完全后向散射。一般 g 的值随颗粒尺度参数值的增加而增大, 对于大颗粒尺度参数值来说, g 的极限值可以达到 0.87。

图 4-6 表明了东亚地区十个站点在波长为 440, 670, 870 和 1020 nm 情况下沙尘期间气溶胶粒子的平均散射不对称因子。如图所示, 所有站点的气溶胶粒子的 g 在 440-670 nm 之间均表现出急剧下降的趋势; 然而高山、安眠和大阪站在 670-1020 nm 时, 光州、白浜和能登在 870-1020 nm 时又表现出上升的趋势。对于中国站来说, 气溶胶粒子的 g 通常随波长的增加而表现出下降的趋势, 在 440 nm 时可达到 0.71, 670-1020 nm 时又降至 0.66; 日韩站的 g 在 440 nm 时为 0.69, 670-1020 nm 时也降至 0.66。与韩国、日本站沙尘气溶胶粒子的 g 相比, 中国站的 g 增加可能归因于大量粗粒子的贡献, 同时也说明了沙尘源区的气溶胶粒子散射主要以前向散射为主。

总的来说, 在波长为 440-1020 nm 条件下, 沙尘期间东亚沙尘源区和下游地区气溶胶粒子的散射不对称因子均接近 0.67。

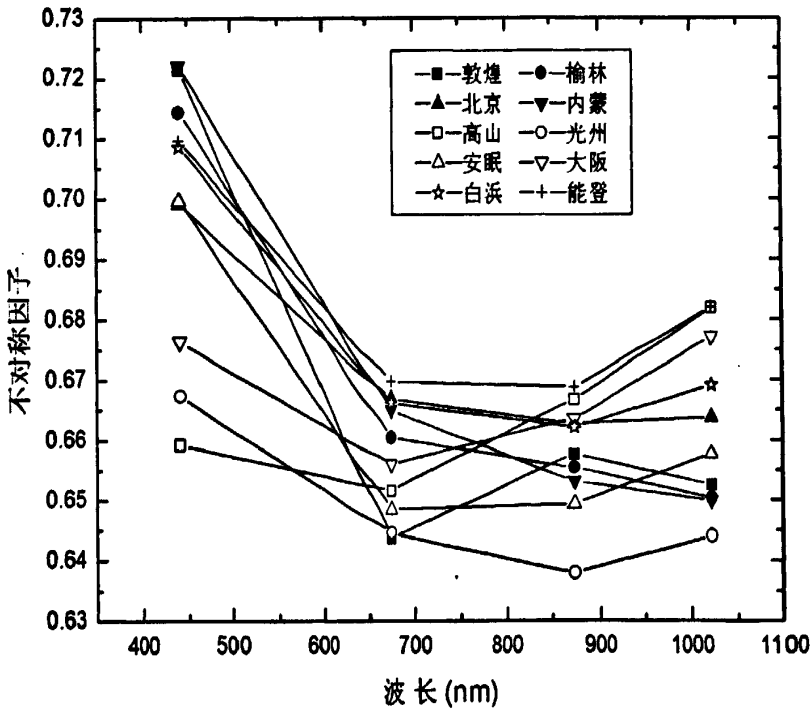


图 4-6 各观测站点气溶胶粒子的不对称因子随波长变化

4.3 小结

本文利用 AERONET 2001-2005 年观测期间东亚地区中日韩十个站点沙尘天气发生时的观测资料从气候学的角度分析比较了沙尘源区与下游地区沙尘气溶胶的微物理特性差异。结论如下：

- (1) 与日韩站相比，沙尘天气发生期间中国站表现出较高的 AOT 及较低的 α 。沙尘源区的 α 随 AOT 增加而下降，当沙尘暴出现时会下降到零甚至负值。
- (2) 气溶胶体积尺度谱分布表现为三模态结构，一个积聚态和两个粗模态。中国站的积聚态半径集中在 $0.07 \mu\text{m}$ ，两个粗模态半径分别集中在 1.3 和 $2.9-3.8 \mu\text{m}$ ；日韩站的积聚态半径为 $0.09 \mu\text{m}$ ，两个粗模态的半径分别为 $1.3-2.2$ 和 $2.9-3.8 \mu\text{m}$ 。
- (3) 从气候学的角度来讲，在波长 440 ， 670 ， 870 和 1020 nm 时中国站的平均 SSA 为 0.95 ，韩国站和日本站分别为 0.92 和 0.95 。
- (4) 波长 $440-1020 \text{ nm}$ 时，复折射指数实部对波长表现出低敏感性，中国站的平均实部为 1.51 ，下游区韩国和日本站分别为 1.45 和 1.39 。虚部对波长也表现出低敏感性，源区和下游区分别为 $0.0015-0.0044$ 和 $0.0018-0.0052$ 。
- (5) 在波长为 $440-1020 \text{ nm}$ 条件下，东亚沙尘源区与下游地区沙尘气溶胶粒子的平均 g 变化不大，均接近为 0.67 。

第五章 中国北方大气气溶胶微物理特性的气候学研究

近年来,气候变化成为科学界的一个热点问题,也是当前各国政府和社会关注的重大问题。在诸多影响气候变化的因子中,气溶胶作为一个重要因子已引起科学家的普遍重视。

气溶胶通过两个方面来影响全球能量和辐射平衡。一方面是气溶胶直接辐射强迫作用,即大气中的气溶胶粒子散射和吸收太阳辐射和地表的长波辐射,从而增加全球的行星反照率,将部分太阳能反射回宇宙空间,改变了地-气系统的辐射平衡。另一方面是气溶胶的间接辐射强迫作用,气溶胶作为云凝结核使得云滴的数浓度发生变化,从而改变云的微物理特性和降水效率。然而,气溶胶又是当前气候模拟和未来气候预测中一个极不确定性的因素,原因在于目前对气溶胶的宏观及微观特性及其时空变化还缺乏充分的了解。因此,通过对气溶胶的外场观测及实验室研究,获取这些气溶胶的信息是十分有必要的。气溶胶组分非常复杂,但大体上可将气溶胶分为几大类别;因此,在对不同类型的气溶胶地域分布有一定了解的基础上,可以通过在一些典型地区建立长期的地面监测站,获取这些气溶胶类型的物理、辐射特性,建立适合不同区域、不同类型气溶胶的动态模式,这对于气溶胶的卫星遥感和辐射强迫研究都很有意义。尽管地基太阳光度计遥感在空间代表性上有一定的缺陷,但其丰富的信息含量,相对较成熟的反演理论使其在气溶胶研究中具有不可替代的作用。

中国北方地区春季不仅受到频繁沙尘天气的影响,而且人为活动排放也是中国北方地区气溶胶的一个重要来源。目前中国气溶胶的长期同步观测资料仍然十分缺乏,因此,加强长期观测增进对气溶胶特性的认识,对于研究中国气溶胶的辐射强迫及其环境影响都十分有必要。鉴于中国气溶胶在气候变化中的重要地位,本文选取了2001-2005年中国北方6个站点的同步观测资料从气候学的角度分析了不同季节的气溶胶微物理特性。

5.1 数据来源

本章数据来源、仪器设备及数据处理等均同于 4.1.1。中国北方 6 个站点分别为敦煌、榆林、内蒙、北京、香河和辽宁，其地理分布及站点信息等见图 5-1 和表 5-1。

对于季节的定义通常为：12 月至次年 2 月为冬季，3~5 月为春季，6~8 月为夏季，9~11 月为秋季。冬季和春季统称为冬半年，夏季和秋季称为夏半年。

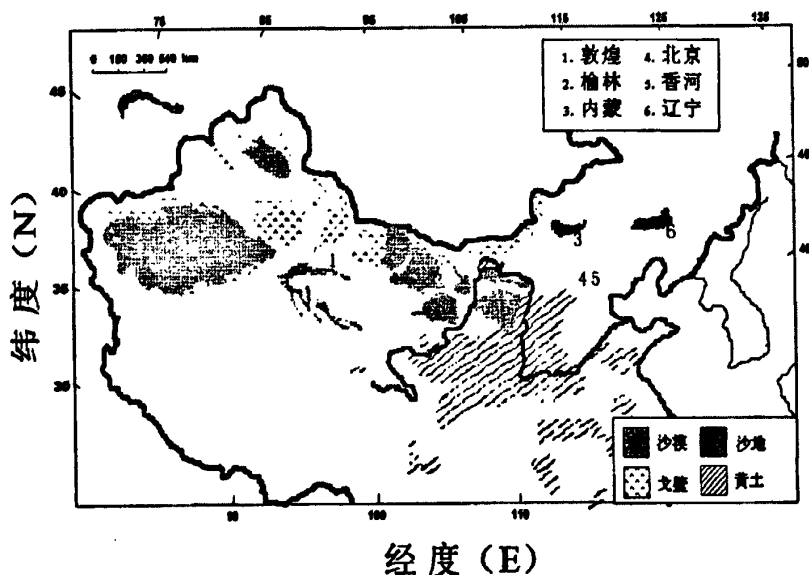


图 5-1 6 个观测站点的地理分布图

表 5-1 6 个观测站点的位置、海拔高度及观测时间

站点	纬度	经度	高度 (m)	观测时间
敦煌	N 40.038°	E 94.794°	1300	2001.3-5
榆林	N 38.283°	E 109.72°	1080	2001.4-12; 2002.3-10
北京	N 39.977°	E 116.38°	92	2001.3-5; 2002.4-2005.6
香河	N 39.754°	E 116.96°	36	2001.3-4; 2004.9-2005.6
内蒙	N 42.683°	E 115.95°	1343	2001.4-5
辽宁	N 41.512°	E 122.70°	15	2005.4-6

5.2 结果分析

5.2.1 气溶胶光学厚度

图 5-2 表明了中国北方 6 个站点 670 nm 时的月平均光学厚度。从图中可以看出，每个站点的 AOT 均具有明显的季节变化，其中，春夏季的 AOT 要高于秋冬季。对于榆林站来说，夏季和秋季的平均 AOT 仅为春季的 68.5% 和 41.5%，五年平均最高 AOT (1.23) 出现在 4 月份，其中 2001 年 4 月份的平均 AOT 为所有站点的最高值，达到 2.0。敦煌站的最大月平均 AOT (1.0) 同样出现在 4 月，比 Xia 等^[70]报道的 1999 年 4 月的平均 AOT (0.37) 高出 2 倍多。同时，其它站点在 4 月份时也均出现了较高的 AOT，这主要与春季沙尘天气影响有关。同时，长期地面气象观测报告也表明了春季是中国北方地区沙尘的频发期，尤其在 4 月份^[187]。中国西部地区如格尔木和瓦里关的 AOT 也出现了相似的季节变化趋势^[188]。

另外，6 月份北京 (0.86) 和辽宁 (0.62)、10 月份香河站 (0.56) 也出现了较高的月平均 AOT，甚至超过了 4 月份的值。从图中也可以看出，除 4 月份以外北京的月平均 AOT 均高于其它站。这表明了中国北方东部地区的气溶胶粒子主要以人为污染气溶胶为主。

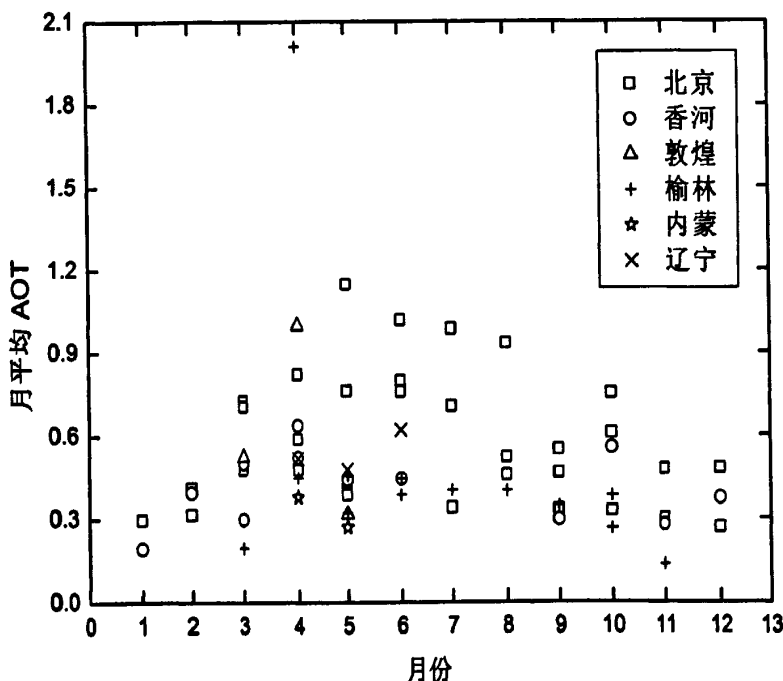


图 5-2 中国北方六个站点 670 nm 的月平均光学厚度

5.2.2 埃斯屈朗波长指数

埃斯屈朗波长指数 (α) 是衡量气溶胶粒子大小的一个重要光学参数。对于分子而言, α 可以达到最大值 4; 而粗粒子或超粗粒子的 α 可以低至零甚至达到负值。从数据资料中可以得出: 敦煌站的 α 变化范围在 -0.05~2.85 之间, 其中负值占了 11.4%, 最低月平均 α (0.12) 出现在 4 月份; 榆林站的 α 在 -0.04~1.58 之间变化并有 6.7% 的负值出现, 最低月平均 (0.19) 同样出现在 4 月; 北京站的 α 分布在 -0.06~2.07 的范围, 最小月平均 (0.87) 也出现在 4 月。类似于以上三个站点, 内蒙、辽宁和香河的最低 α 也均出现在 4 月份, 分别为 0.62、0.80 和 0.76。从季节上来看, 春季的 α 均低于夏秋季, 表明了春季中国北方地区频频受到沙尘天气的袭击。

图 5-3 给出了各站点气溶胶光学厚度 (870 nm) 与埃斯屈朗波长指数的函数关系。如图所示, 当 $AOT > 0.2$ 时, 敦煌、榆林和内蒙的 α 在负数到 3.0 之间变动; 当 $AOT < 0.2$ 时, α 保持在零左右。同时, 敦煌、榆林和内蒙站在 $AOT > 0.2$ 时, α 变动较小, AOT - α 关系相对比较简单, 基本上随 AOT 增大 α 表现出减小的趋势; 而下游地区北京、香河和辽宁的 AOT - α 关系比较复杂。这说明了沙尘源区以粗的沙尘粒子为主控粒子, 经长距离传输和粗粒子的干、湿沉降作用下下游地区的气溶胶主要为不同粒径范围的沙尘粒子和污染粒子。

5.2.3 气溶胶体积尺度谱分布

气溶胶粒子的谱分布是计算气溶胶粒子辐射强迫和研究气溶胶气候效应的一个基本输入参数。不同类型的气溶胶具有不同的粒度分布特征。图 5-4 为中国北方 6 个站点冬半年期间的平均体积尺度谱分布。从图中可以看出, 所有站点均具有相似的谱分布特征, 即一个积聚态和两个粗模态, 其平均半径分别集中在 0.07-0.15、1.3-1.7 和 3.8-5.0 μm 。当 $AOT > 0.5$ 时, 沙尘源站敦煌、榆林和内蒙在半径为 0.3-0.5 μm 处出现了一个伪峰; 而在其它三个下游站均未出现。

对于榆林站来说, 随着 AOT 增大积聚态平均半径却表现出减小的趋势, 具体表现为: 当 $AOT < 0.2$ 时, 平均半径为 0.09-0.11 μm ; 当 $0.2 < AOT < 0.6$ 时, 平均半径在 0.09 μm 左右; 而 $AOT > 0.6$ 时, 平均半径可降至 0.06-0.09 μm 。这种现象在敦煌和内蒙也有类似的出现。可是, 这三个源站的第二个粗模态峰半径却随 AOT 的增大而增大。当 $AOT < 0.6$ 时, 平均半径为 3.8 μm ; 当 $0.6 < AOT < 1.5$ 时, 平均半径降至 2.9 μm 左右; 当 $AOT > 1.5$ 时, 又升至 3.8 μm 。

下游站北京、辽宁和香河的积聚态半径随 AOT 增大而增大。当 $AOT < 0.6$ 时, 平均半径集中在 0.11 μm 左右; 当 $AOT > 0.6$ 时, 平均半径可增至 0.15-0.19 μm ;

而第二个粗模态峰的平均半径却随 AOT 的增大而减小, 如在 $AOT < 0.2$ 时平均半径集中在 $5.0 \mu\text{m}$ 左右, $AOT > 0.2$ 时又可降至 $3.8 \mu\text{m}$ 。

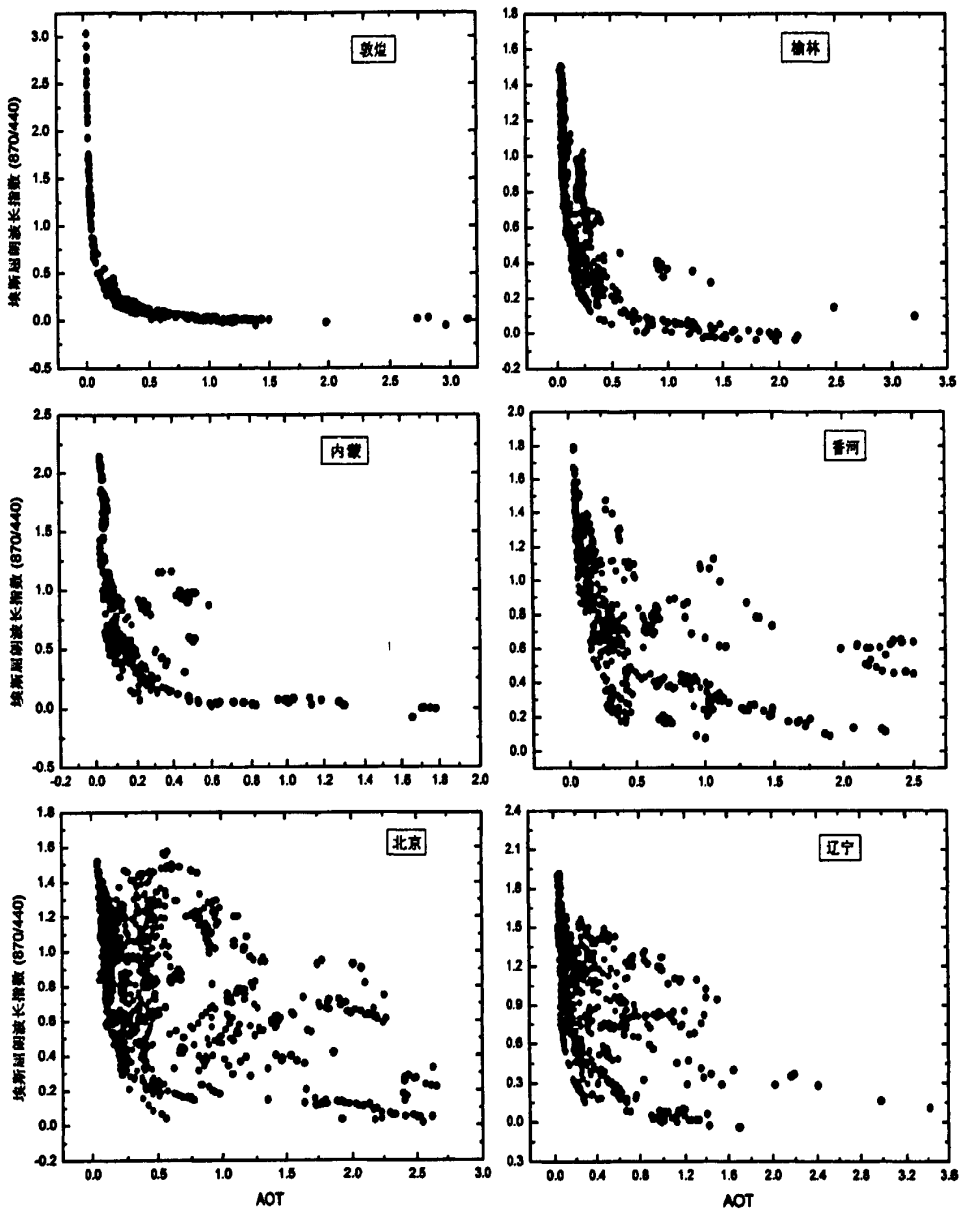


图 5-3 不同气溶胶光学厚度条件下的埃斯屈朗波长指数

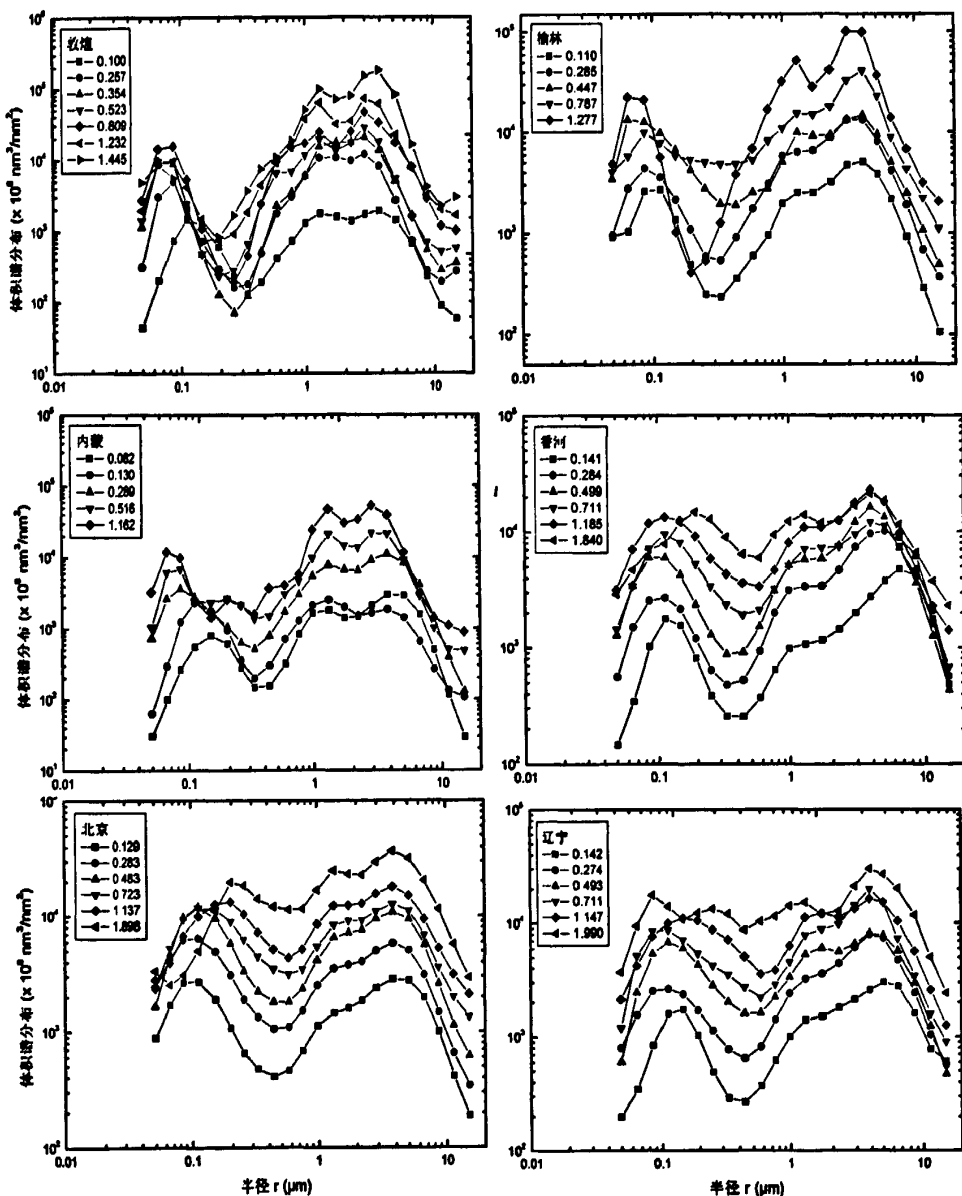


图 5-4 冬半年各观测站点气溶胶体积尺度谱分布

图5-5给出了夏半年期间榆林、北京和香河站的平均体积尺度谱分布。3个站点的积聚态半径主要集中在0.11-0.15 μm ，两个粗模态半径分别集中在1.3和3.8-5.0 μm 。当AOT>0.9时，榆林站在0.33 μm 左右出现了一个伪峰。从图中也可以看出，3个站点的积聚态和第二个粗模态半径均随AOT增大表现出增大的趋势，尤其在AOT>1.5时，北京和香河的积聚态半径上升到0.25-0.3 μm 。这种原因可能与污染粒子的团聚以及与沙尘粒子的混合有关。

如图5-4和5-5所示，在冬半年期间尤其沙尘源区的两个粗模态峰占主要优

势,说明粗的沙尘粒子所占的比例较大。然而,夏半年与冬半年的情况相反,下游地区的积聚态峰为主模态峰。这与其它沙尘源区及欧洲站的结果相似^[29, 34, 182,189]。

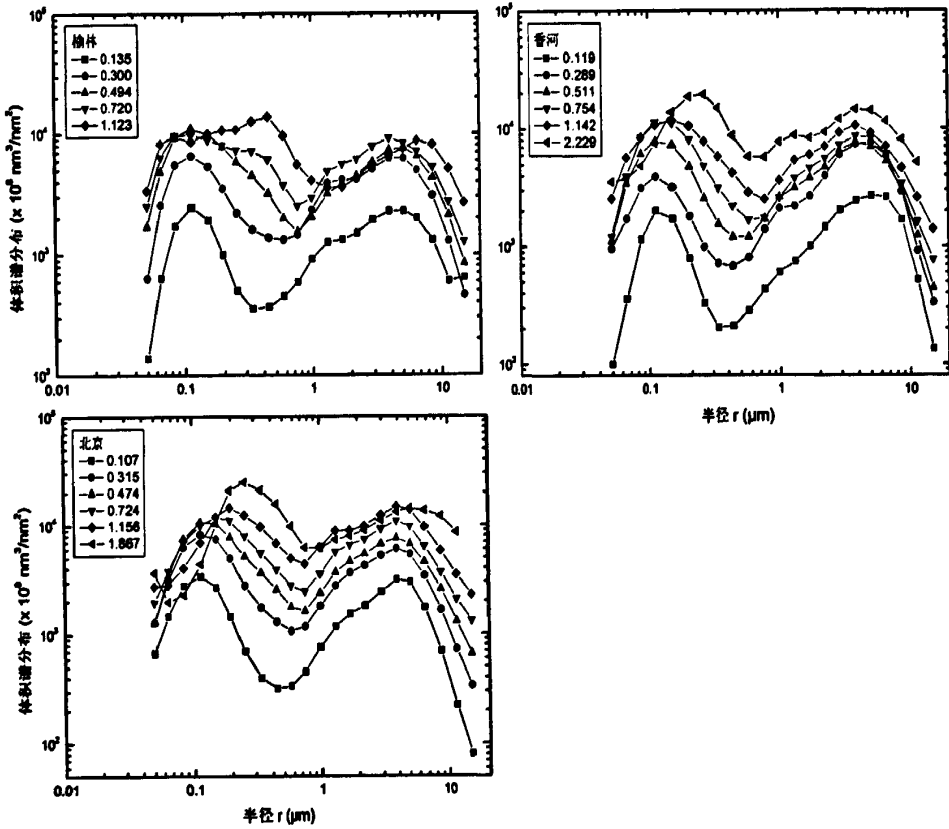


图 5-5 夏半年各观测站点气溶胶体积尺度谱分布

5.2.4 复折射指数

图 5-6 表明了中国北方 6 个站点冬半年期间波长为 440, 670, 870 和 1020 nm 时的平均复折射指数实部。从图中可以看出,在相同气溶胶光学厚度范围内 670-1020 nm 的实部值通常高于 440 nm 的值。在波长为 1020 nm 情况下, AOT>0.6 的实部值通常低于 AOT<0.6 的值。造成这种现象的原因可能与大量的粗粒子对红外辐射要比对太阳辐射具有更高的吸收性有关。

总的来说,冬半年期间敦煌、榆林和内蒙的平均实部在 440 nm 时为 1.41-1.45, 670 nm 时为 1.49-1.53, 870-1020 nm 时为 1.53-1.54;其它三个下游站点 440, 670, 870 和 1020 nm 时的实部依次分别为 1.45-1.49, 1.48-1.52, 1.50-1.54 和 1.51-1.55。

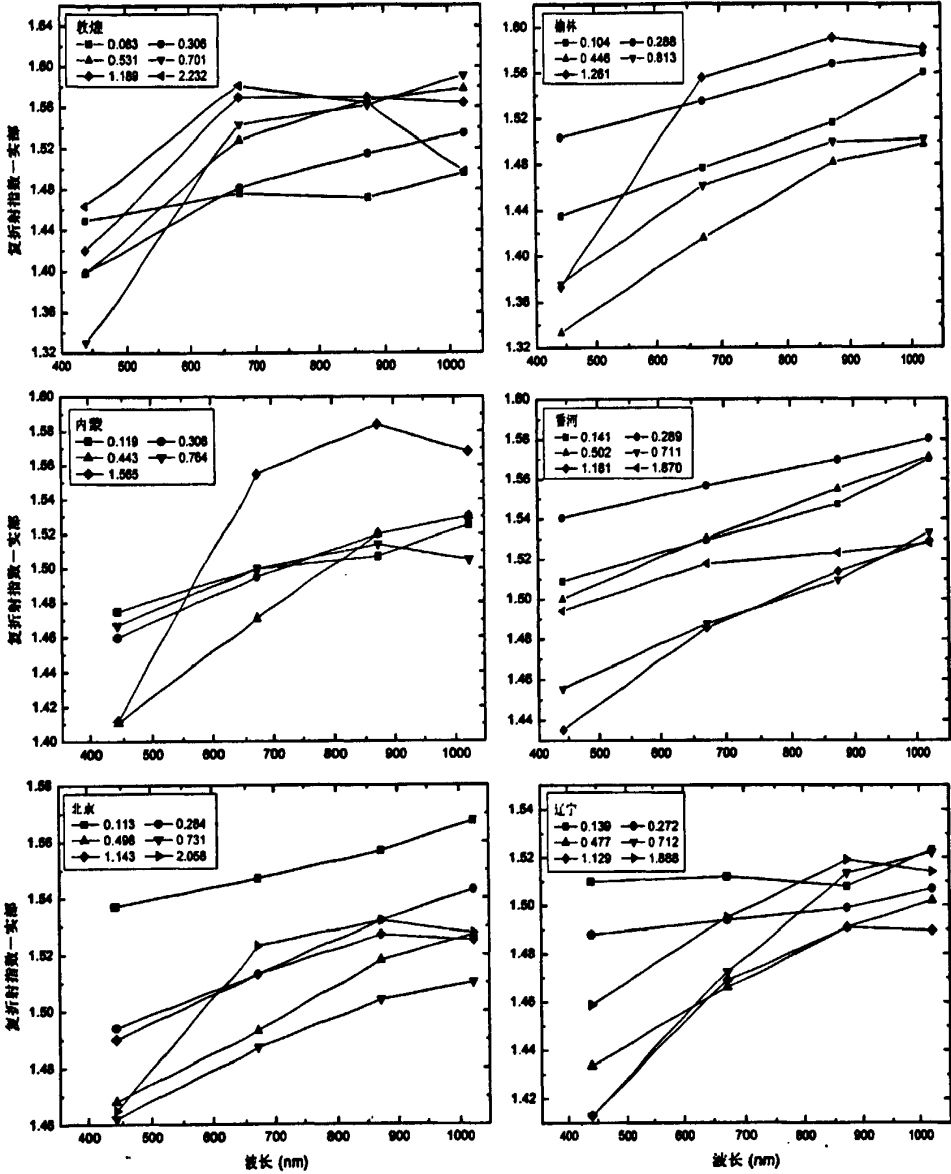


图 5-6 冬半年各观测站点的复折射指数实部随波长的变化

图 5-7 总结了夏半年各个站点在四个波段时的平均实部。如图所示，随着波长增加复折射指数实部通常表现出增大的趋势。北京和香河站 440 nm 时的实部值为 1.45-1.47，670 nm 时的为 1.47-1.48，870-1020 nm 的为 1.49-1.51；而榆林和辽宁站 4 个波段的实部分别为 1.40-1.42，1.47-1.48，1.44-1.50 和 1.45-1.51。

结合图 5-6 和 5-7 可以看出，复折射指数实部与光学厚度的变化存在着非线性关系，这与气溶胶携载量、体积谱和垂直剖面变化有关。比如，北京站在 $AOT < 0.9$ 时，四个波段的平均实部值随 AOT 增大而减小，而 $AOT > 0.9$ 时平均实

部又随 AOT 增大而增大。夏半年榆林站 $AOT < 0.6$ 时平均实部值随 AOT 增大而减小, $AOT > 0.6$ 时平均实部随 AOT 增大表现出增大的趋势;但在冬半年 $AOT < 0.4$ 时又出现下降的趋势。

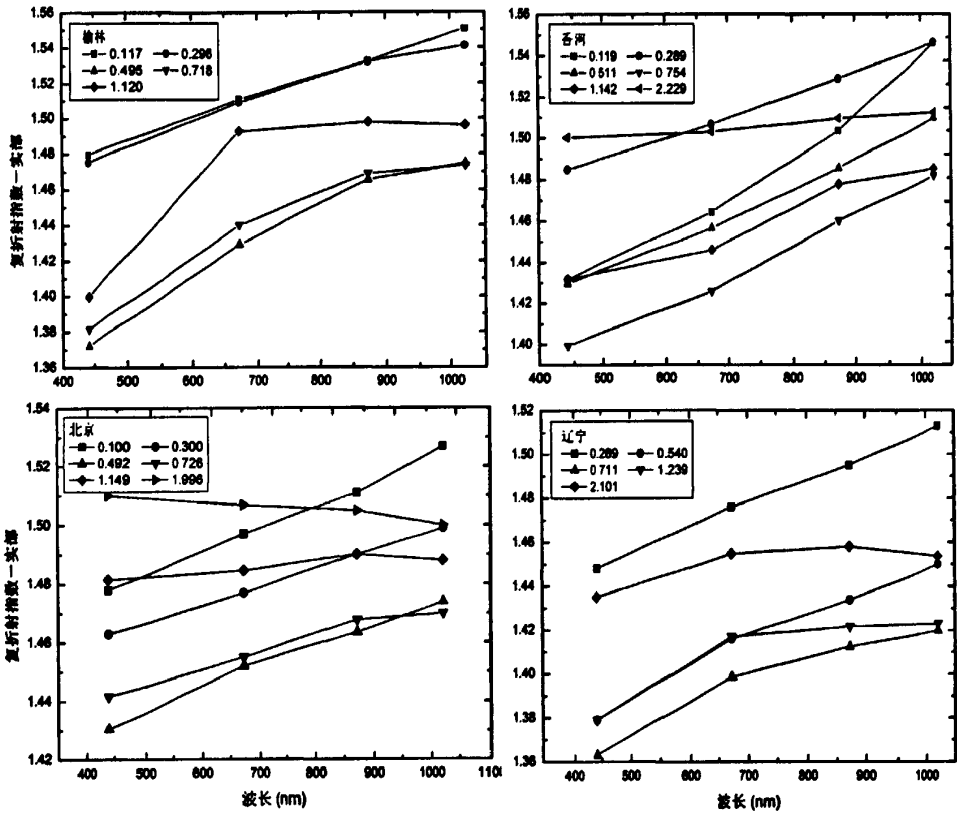


图 5-7 夏半年各观测站点的复折射指数实部随波长的变化

图 5-8 给出了 6 个站点冬半年期间 440-1020 nm 时的平均复折射指数虚部。从图中可以看出, 榆林、北京和香河站的虚部随 AOT 增大而降低; 而敦煌、内蒙和辽宁站的虚部值随 AOT 增大在 440-670 nm 时表现出先下降, 670-1020 nm 又上升的趋势。与 440-670 nm 的虚部相比, 670-1020 nm 的虚部对波长变化具有更低的敏感性, 尤其在 $AOT > 0.2$ 时表现特别明显。另外, 在四个波段范围内的最高虚部始终出现在榆林和辽宁站。

从气候学的角度来讲, 敦煌和内蒙 440 nm 时的平均虚部为 0.0017-0.0018, 670 nm 时为 0.0015-0.0016, 870-1020 nm 时为 0.0017-0.0018; 其它站点的平均虚部值均高于敦煌和内蒙站, 四个波段的平均虚部依次分别为 0.011-0.014, 0.009-0.011, 0.009-0.012 和 0.01-0.014。

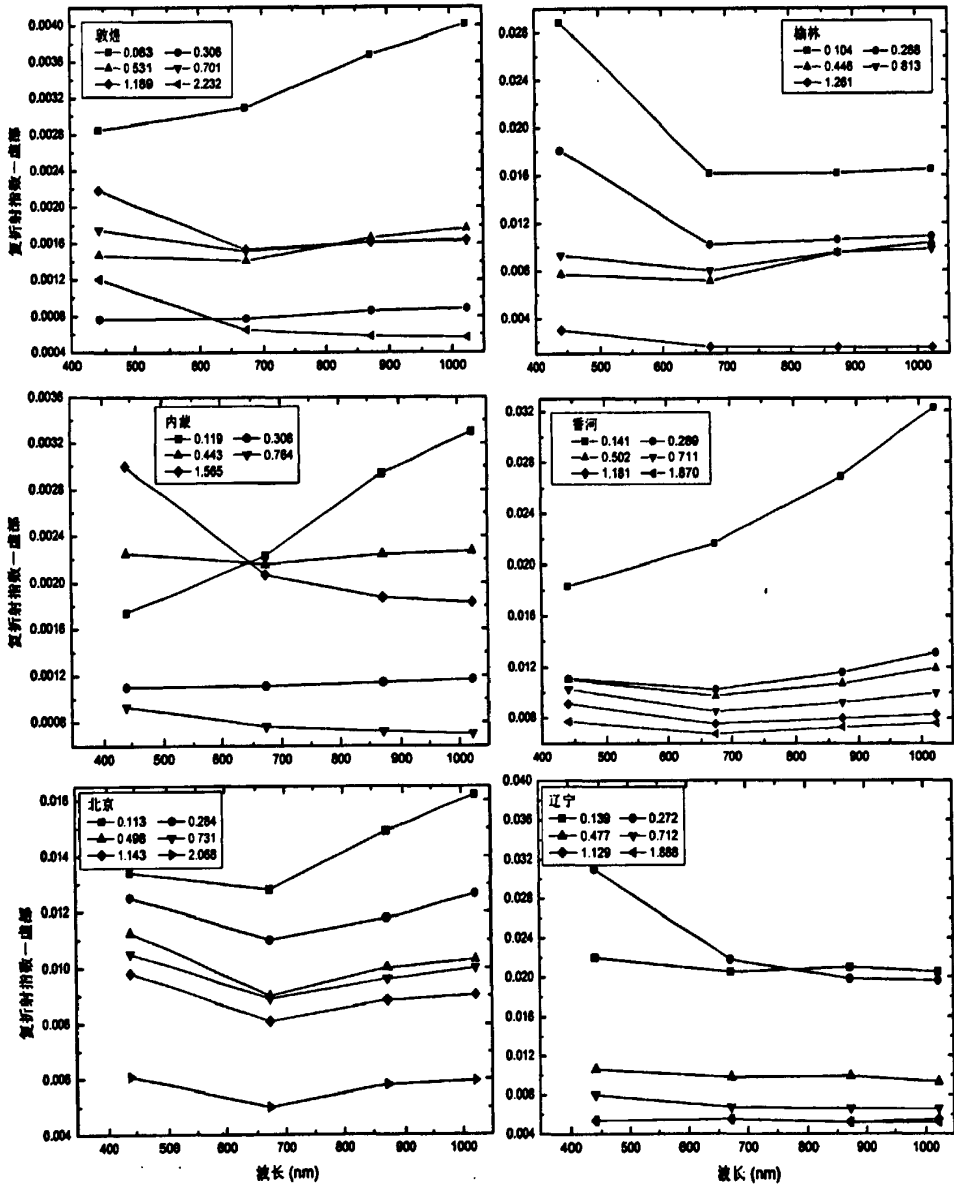


图 5-8 冬半年各观测站点的复折射指数虚部随波长的变化

图 5-9 给出了 4 个站点夏半年期间 440-1020 nm 时的平均虚部。如图所示，夏半年的最大虚部值同样出现在辽宁站。各观测站点均随 AOT 变化复折射指数虚部也表现出增大或降低的趋势。总体来说，夏半年所有站点四个波段的虚部值分别为 0.012-0.034, 0.011-0.044, 0.011-0.053 和 0.012-0.058。

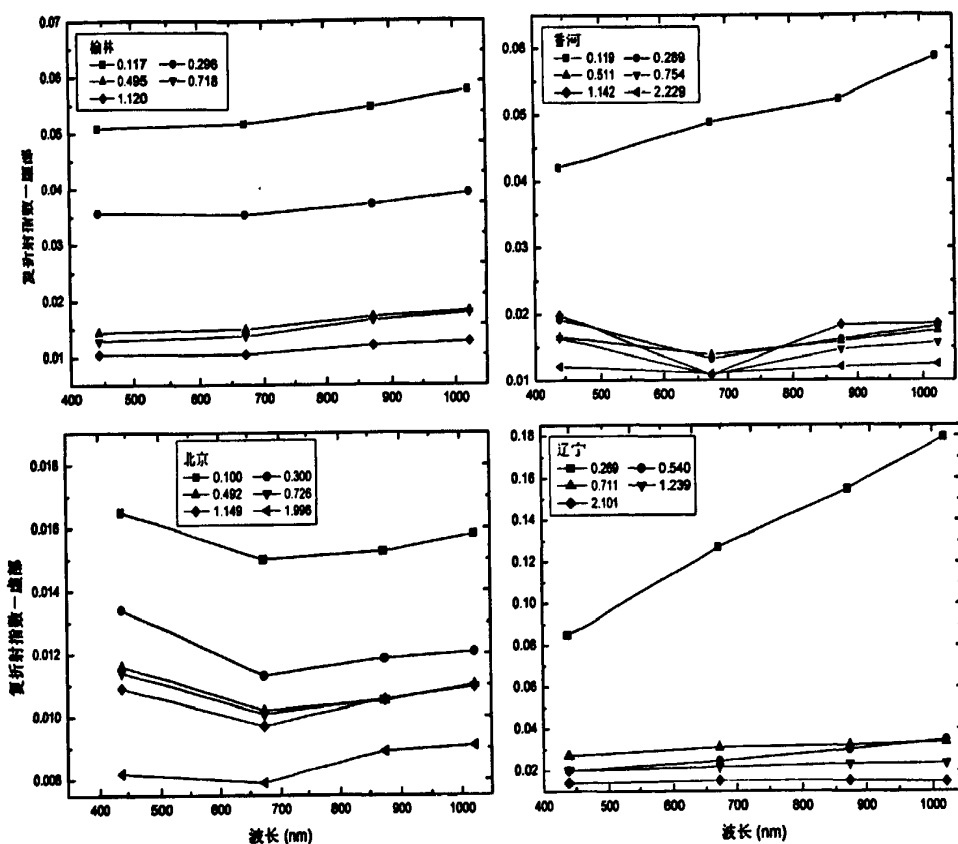


图 5-9 夏半年各观测站点的复折射指数虚部随波长的变化

5.2.5 单次散射反照率

图 5-10 给出了中国北方 6 个站点冬半年期间粗粒子 ($r > 0.6 \mu\text{m}$) 和细粒子 ($r < 0.6 \mu\text{m}$) 在波长 440, 670, 870 和 1020 nm 时的平均单次散射反照率 (SSA)。从图中可以很显然地看出，与粗粒子相比，细粒子的 SSA 对 AOT 变化表现出更低的敏感性。比如，细粒子的 SSA 变动范围为 0.81-0.99，粗粒子的为 0.62-0.99。对于粗粒子而言，敦煌、榆林和内蒙的平均 SSA 达到了 0.88，而北京、香河和辽宁站的降至 0.79。对于细粒子来说，沙尘源区的平均 SSA 可以达到 0.95，下游区的为 0.92。

在任一光学厚度情况下，六个站点粗粒子的 SSA 均随着波长的增加表现出

增大的趋势。当敦煌和内蒙站的 AOT>0.4 时，细粒子的 SSA 变化趋势类似于粗粒子，即随波长增加而增大；但 AOT<0.4 时，SSA 却随着波长的增加表现出下降的趋势，尤其在 AOT<0.2 时下降的更为明显。对于榆林、北京、辽宁和香河站，在任一光学厚度范围内细粒子的 SSA 均随波长的增加表现出下降的趋势。这些结果表明了沙尘源区的气溶胶粒子在较长波长情况下（如 870, 1020 nm 时）参与了更强烈的散射。这可能与长距离传输期间通过外部混合导致细粒子团聚的增加有关，但还需要进一步的观测研究证明。

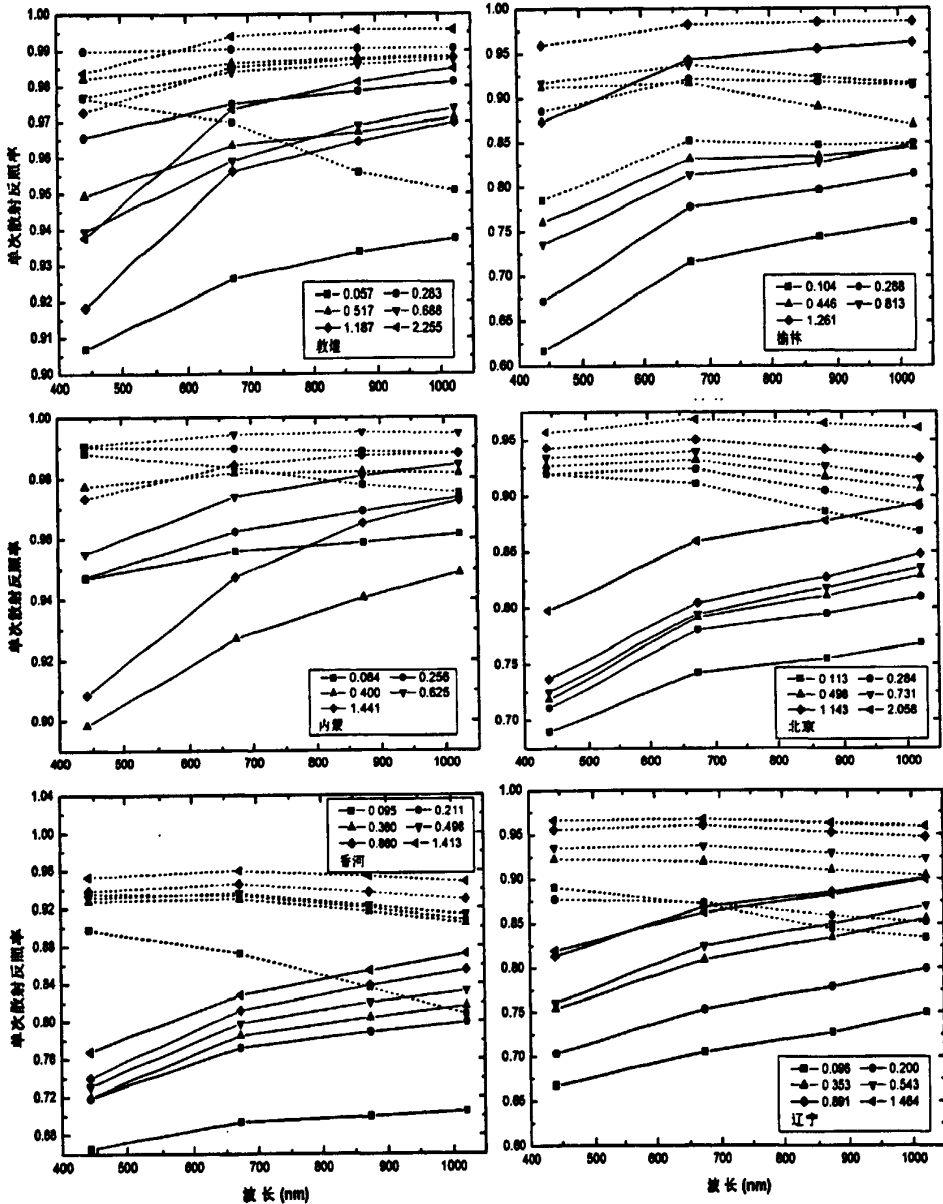


图 5-10 冬半年各观测站点粗粒子（实线）和细粒子（虚线）的单次散射反照率随波长变化

图 5-11 表明了榆林、辽宁、北京和香河站夏半年期间粗粒子 ($r > 0.6 \mu\text{m}$) 和细粒子 ($r < 0.6 \mu\text{m}$) 的平均单次散射反照率随波长的变化情况。与冬半年相似, 夏半年各个观测站点细粒子和粗粒子的 SSA 对波长的变化均表现出不敏感性, 细粒子的 SSA 变化范围为 0.46-0.96, 粗粒子的为 0.53-0.87。在任一光学厚度范围内, 4 个站点细粒子的 SSA 均随波长增加表现出略微的下降趋势, 而粗粒子的 SSA 均随着波长的增加表现出增大的趋势。

总的来说, 6 个站点所有季节的总粒子 SSA 均随波长的增加表现出下降的趋势。比如, 北京的平均 SSA 在 440 nm 时达到 0.88, 波长增至 1020 nm 时却下降到了 0.85。Xia^[71]报道了北京地区总粒子的 SSA 随波长增加而下降, 季节平均 SSA 大约为 0.90。Bergstrom^[190]在 2000 年 9 月 6 日赞比亚 Mongu 发生的一起生物质燃烧事件中观测得到总粒子的 SSA 也是随波长增加而下降, 并且在近红外时下降到了 0.6。

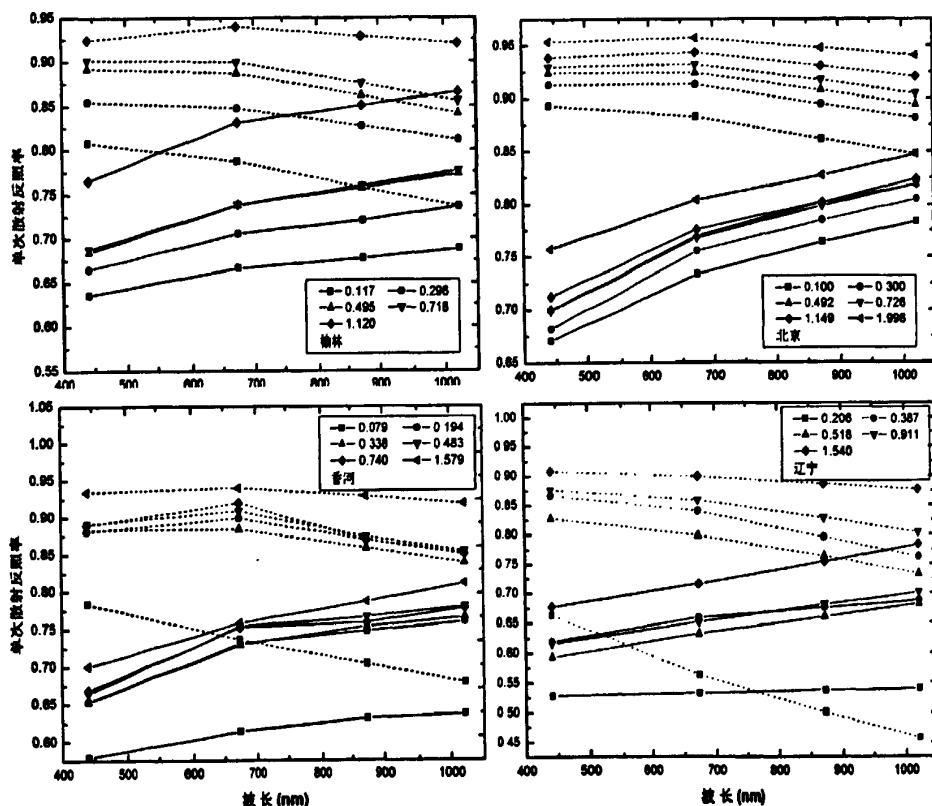


图 5-11 夏半年各观测站点粗粒子 (实线) 和细粒子 (虚线) 的单次散射反照率随波长变化

如图 5-10 和 5-11 所示,短波时粗粒子的 SSA 低于细粒子,粗粒子这种较强的吸收作用可以归因于沙尘事件期间矿物中铁、铝的存在^[191];而对于细粒子来说,在短波时的吸收主要归因于污染粒子中有机物的存在如硝基芳香化合物、苯甲醛、苯甲酸、芳香多元羧酸以及多环芳烃等^[192]。

从气候学的角度来讲,波长为 440-1020 nm 时中国北方地区冬半年期间细粒子的单次散射反照率为 0.94,粗粒子的为 0.85;夏半年细粒子的单次散射反照率为 0.86,粗粒子的为 0.73。

5.2.6 散射不对称因子

气溶胶粒子的散射不对称因子(g)反应了粒子散射辐射的不对称分布。对无云的大气来说,散射不对称因子在非常清洁状况下达到 0.1,而在污染情况下可以增至 0.75^[193]。图 5-12 表明了中国北方 6 个站点冬半年期间粗粒子($r > 0.6 \mu\text{m}$)和细粒子($r < 0.6 \mu\text{m}$)在波长为 440, 670, 870 和 1020 nm 时的平均散射不对称因子。在同一光学厚度情况下,所有站点粗粒子的 g 通常要大于细粒子。对于粗粒子而言,六个站点的 g 均随波长的增大表现出下降的趋势;对于细粒子来讲,北京、香河和辽宁的 g 通常也随波长增大而减小;而敦煌、榆林和内蒙站在 $\text{AOT} > 0.2$ 、波长为 670-1020 nm 时 g 却随波长的增大表现出上升的趋势。

总体而言,所有站点冬半年期间 440-1020 nm 时的散射不对称因子对气溶胶光学厚度变化均表现出不敏感性,细粒子和粗粒子的平均散射不对称因子分别为 0.57 和 0.76。

图 5-13 报道了 4 个站点夏半年期间 440-1020 nm 时粗粒子($r > 0.6 \mu\text{m}$)和细粒子($r < 0.6 \mu\text{m}$)的平均散射不对称因子。从图中可以看出,在同一光学厚度范围内,所有站点粗粒子的 g 均要高于细粒子;粗粒子和细粒子的 g 均随波长的增加表现出下降的趋势。总的来说,4 个站点夏半年 440-1020 nm 时细粒子 g 的变化范围为 0.44-0.73,粗粒子的为 0.75-0.95。

从图 5-12 和 5-13 可以看出,冬半年或夏半年同一光学厚度条件下,粗粒子的散射不对称因子值均高于细粒子。这表明了粗粒子比细粒子更能代表粒子对太阳光散射方向的非球性影响。从气候学的角度来分析,中国北方全年所有站点波长为 440-1020 nm 时细粒子的散射不对称因子值为 0.58,粗粒子的为 0.79。

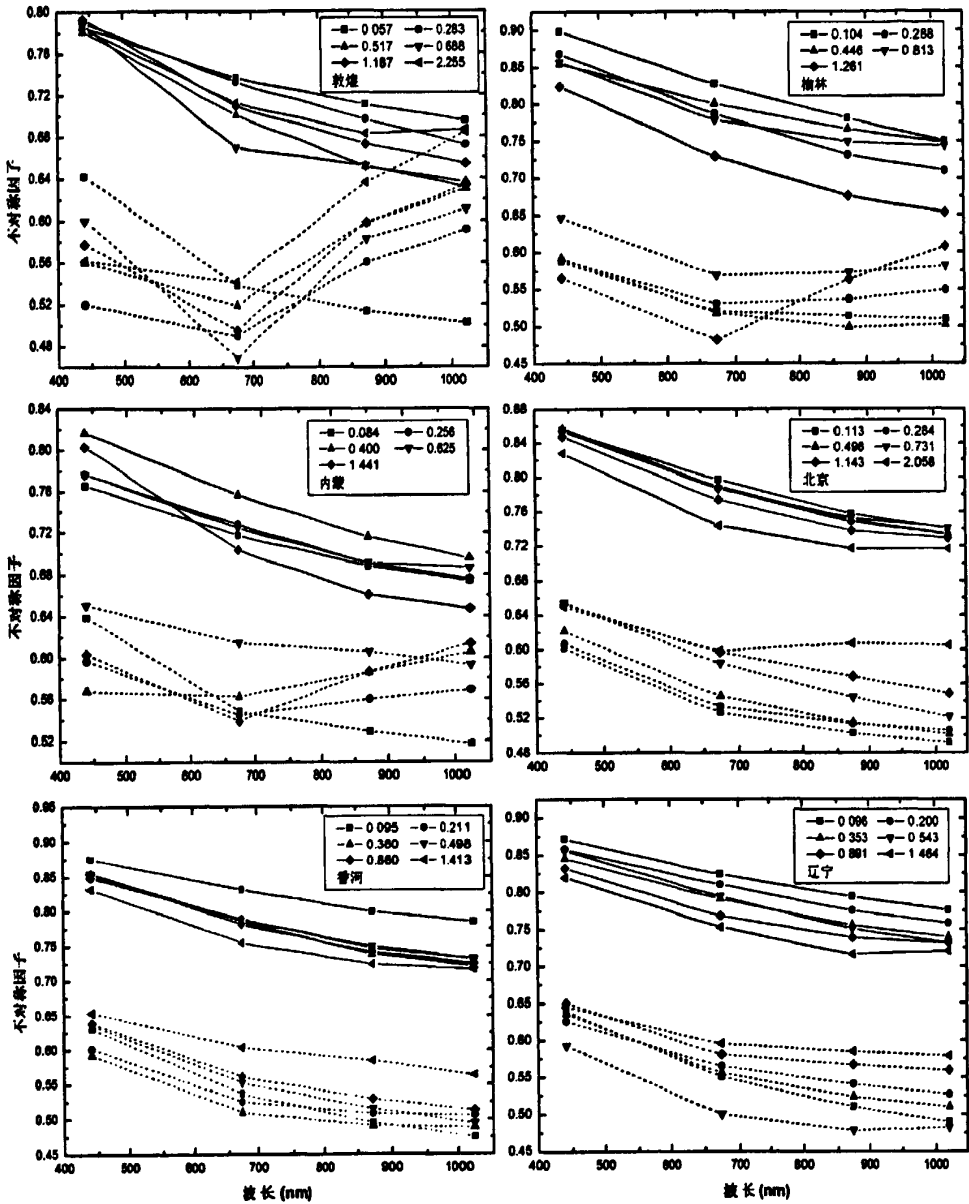


图 5-12 冬半年各观测站点粗粒子（实线）和细粒子（虚线）的散射不对称因子随波长变化

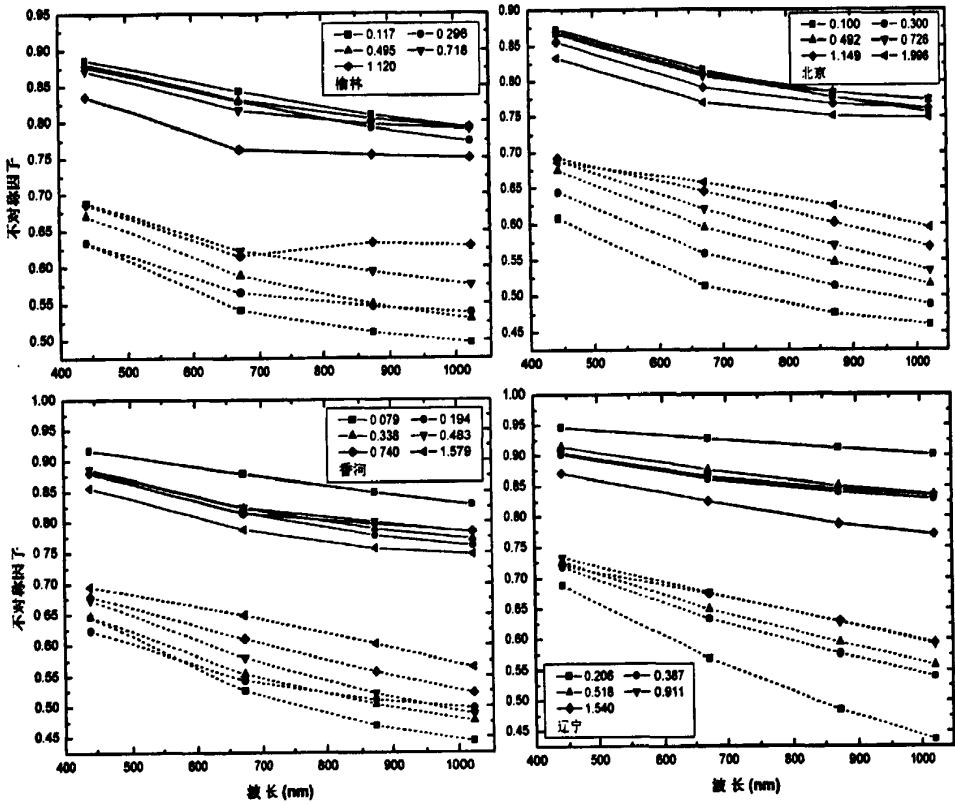


图 5-13 夏半年各观测站点粗粒子（实线）和细粒子（虚线）的散射不对称因子随波长变化

5.2.7 散射相函数

图 5-14 表明了中国北方 6 个站点冬半年和夏半年期间 670 nm 时不同散射角度的相函数值。从图中我们可以看出，在散射角度为 120° 时，所有季节六个站点的相函数均达到最低，而在 0° 时达到最高，表明了气溶胶粒子主要是以前向散射为主。

如图 5-14 所示，在散射角度为 120-180° 时，6 个站点所有季节的散射相函数均随散射角度的增加而增大，而且冬半年的平均散射相函数 (0.36) 要高于夏半年 (0.24)。在 0-120° 时，散射相函数却随散射角度的增加而下降，这一现象在沙尘源区表现的尤为明显。在散射角度为 20-130° 时，下游站的相函数值通常要高于源区站，而在 0-20° 和 130-180° 之间的相函数值又小于源区站。这个结果表明了沙尘源区有大量粗粒子的出现以及沙尘源区的粒子比下游区具有更高的非球形影响。

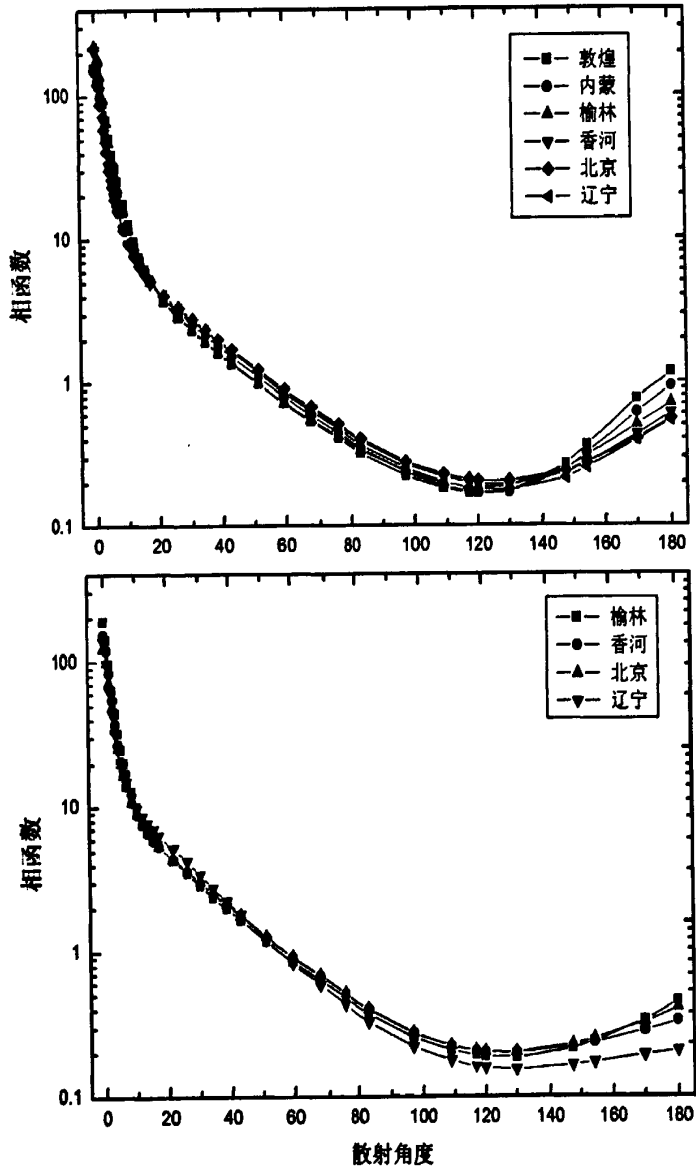


图 5-14 冬半年（上图）和夏半年（下图）各观测站点气溶胶粒子的相函数随散射角度变化

表 5-2 表明了中国北方 6 个站点 1020 nm 时粗粒子 ($r > 0.6 \mu\text{m}$) 和细粒子 ($r < 0.6 \mu\text{m}$) 的散射相函数。从表中可以看出，所有站点所有季节的散射相函数均随散射角度的变化而变化，尤其粗粒子的变化幅度最为明显。在散射角度为 120° 时，全年所有站点的相函数均达到最低。另外，粗粒子在 0° 和 180° 时的散射相函数明显高于细粒子的，如粗粒子的分别为 251.59 和 0.80，细粒子的为 7.11 和 0.39。对于粗粒子而言，在散射角度为 0° 时下游站的散射相函数 (279.44) 要高于源区站 (233.03)，表明了粗粒子在 0° 时参与了更强的太阳光散射。

表 5-2 在波长 1020 nm 条件下细粒子 ($r < 0.6 \mu\text{m}$) 和粗粒子 ($r > 0.6 \mu\text{m}$) 的散射相函数

站 点	细 粒 子				粗 粒 子			
	0°	90°	120°	180°	0°	90°	120°	180°
敦 煌 ^a	9.973	0.327	0.270	0.394	103.723	0.238	0.123	1.739
内 蒙 ^a	8.205	0.386	0.289	0.385	122.725	0.226	0.120	1.402
榆 林 ^a	8.254	0.385	0.302	0.403	272.668	0.168	0.090	0.513
榆 林 ^b	6.964	0.423	0.303	0.375	260.434	0.160	0.086	0.468
香 河 ^a	6.622	0.452	0.327	0.412	377.229	0.196	0.102	1.057
香 河 ^b	5.933	0.470	0.339	0.418	309.459	0.160	0.085	0.527
北 京 ^a	6.219	0.452	0.324	0.406	197.483	0.190	0.099	0.762
北 京 ^b	5.939	0.454	0.321	0.401	233.587	0.163	0.085	0.503
辽 宁 ^a	6.777	0.436	0.316	0.405	301.176	0.180	0.094	0.866
辽 宁 ^b	6.249	0.408	0.264	0.316	337.433	0.121	0.067	0.198

注：“a”代表冬半年；“b”代表夏半年。

5.3 小结

本章利用 AERONET 2001-2005 年的反演资料对中国北方大气气溶胶的微物理特性进行了气候学研究。通过比较分析可以得到以下结论:

- (1) 中国北方春季沙尘源区以及夏季污染严重地区均表现出较高的气溶胶光学厚度; 沙尘源区的埃斯屈朗波长指数随气溶胶光学厚度的增加而减小, 当强沙尘暴天气发生时可低至零甚至负值。
- (2) 中国北方六个站点均表现为相似的谱分布特征, 一个平均半径集中在 $0.07-0.15 \mu\text{m}$ 的积聚态, 两个分别集中在 $1.3-1.7$ 和 $3.8-5.0 \mu\text{m}$ 的粗模态。当 $\text{AOT} > 0.5$ 时, 沙尘源站在半径为 $0.3-0.5 \mu\text{m}$ 处有伪峰出现。冬半年期间沙尘源区的两个粗模态峰占主要优势; 而夏半年下游区的积聚态峰为主模态峰。
- (3) 复折射指数实部与光学厚度的变化存在着非线性关系, 沙尘源区全年四个波段的平均实部为 $1.40-1.54$; 下游地区的为 $1.45-1.55$ 。复折射指数虚部对 $440-1020 \text{ nm}$ 之间的波长表现不敏感, 其中敦煌和内蒙冬半年的平均虚部为 $0.0015-0.0018$; 其它站点冬半年的 $0.009-0.014$, 夏半年的为 $0.011-0.058$ 。
- (4) 在波长 $440-1020 \text{ nm}$ 时, 中国北方各个观测站点的单次散射反照率对气溶胶光学厚度有着较低的敏感性, 冬半年期间粗粒子和细粒子的单次散射反照率分别为 0.85 和 0.94 , 夏半年期间粗粒子和细粒子的分别为 0.73 和 0.86 。
- (5) 中国北方六个站点所有季节 $440-1020 \text{ nm}$ 时的散射不对称因子对气溶胶光学厚度也表现出不敏感性, 粗粒子和细粒子的散射不对称因子分别为 0.79 和 0.58 。
- (6) 在散射角度为 $120-180^\circ$ 时, 所有季节六个站点的散射相函数均随散射角度的增加而增大, 且冬半年的平均散射相函数 (0.36) 高于夏半年 (0.24)。在 120° 时所有站点的散射相函数均达到最低。

第六章 SO₂与铁氧化物及其与NaCl混合物 多相反应对光学特性的影响

矿尘气溶胶是对流层大气气溶胶的主要成分,作为大气化学反应的界面,其存在可以加速二氧化硫向硫酸盐的转化,而且矿尘中的含铁氧化物已经被很多研究证明可以提高其转化速率^[194-195]。硫酸盐气溶胶既可以通过吸收和散射太阳辐射直接影响气候变化;也可作为云的凝结核(CCN)改变云的光学特性和生命期,间接地影响气候。SO₂是大气中最主要的人类污染物,也是形成酸雨和硫酸盐气溶胶的前体物之一;同时也可以与气溶胶粒子发生多相反应形成含硫酸根的二次气溶胶,据估计全球约1/2的SO₂经反应转化成为硫酸盐^[196]。

铁是地壳元素中丰度最高的元素之一,大气中铁的含量变化很大,它在空气中的浓度为10-1900 ng/m³,在气溶胶中的浓度为10-560 mg/g。铁的氧化物和氢氧化物主要包括赤铁矿(Hematite)、针铁矿(Goethite)、磁铁矿(Magnetite)、磁赤铁矿(Maghemite)和四方纤铁矿(Akaganeite)。其中赤铁矿和针铁矿最为常见,且较为稳定的铁氧化物。含铁气溶胶颗粒物在大气中的停留时间约为一周,因此能够达到几千公里以外的海洋地区。长距离传输的含铁气溶胶在近海岸或海洋上空会与海盐气溶胶发生混合,其在大气多相反应中起到重要的作用。近年来,许多研究学者通过SO₂、COS与金属氧化物、海盐及其混合的多相反应研究了硫酸盐的形成机制^[197-198]。可是有关SO₂与矿尘粒子或者与海盐混合多相反应生成的含硫酸盐二次气溶胶的光学特性的研究还比较少。

因此,为了更好的理解矿尘气溶胶在远程传输过程中光学特性的演变,实验模拟SO₂在含铁氧化物表面发生多相反应导致的粒子光学特性演变显得十分必要。本章通过利用DRIFTS实验模拟了SO₂与 α -Fe₂O₃和海盐在不同温度和氧气浓度条件下的多相反应对粒子光学特性的影响。NaCl是海盐气溶胶中含量最多的组分,常被当作海盐气溶胶的代表。

6.1 实验原料

6.1.1 含铁氧化物的制备

α - Fe_2O_3 : 化学沉淀法制备 α - Fe_2O_3 : 将 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, KOH 和 NaHNO_3 分别溶解在去离子水中, 混合后置于聚乙烯瓶内, 得到红棕色的沉淀并调节pH至8-8.5。经过离心后的沉淀物用去离子水洗涤, 过滤, 最后在373 K温度下干燥4 h, 冷却到室温, 研磨后储存备用。

Fe_3O_4 : 5.2 g FeCl_3 和2.0 g FeCl_2 形成溶液, 将此溶液逐滴加入250 ml 1.5 M的 NaOH 溶液, 同时剧烈搅拌。使用0.01 M的 HCl 溶液来调制离子电荷(pH=12), 其中去氧水是使用 N_2 鼓泡的方式把水中的溶解氧赶走, 同时去除一些杂质。结果得到透明的带阳电荷的正胶体, 置于343 K温度加热6 h。

γ - Fe_2O_3 : 通过 Fe_3O_4 氧化法来制备。把 Fe_3O_4 的pH值调到3.5。373 K温度下通风30 min。溶液的颜色从蓝黑色转为透明的红棕色。溶液经过离心, 形成附在水面的 γ - Fe_2O_3 纳米颗粒。后置于373 K加热6 h。冷却至室温, 研磨后储存备用。

α - FeOOH : 将 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, KOH 分别溶解在去离子水中, 混合加热至343 K。此时会出现絮状红色沉淀, 后出现紧实的黄色沉淀。将该溶液至于343 K温度下陈化60 h。然后353 K加热6 h, 冷却到室温, 研磨后储存备用。

各种铁氧化物的性质见表6-1。

表6-1 各种铁氧化物的性质

氧化物	矿物名	晶体形状	粒径 (nm)	BET表面积 (m^2/g)
α - Fe_2O_3	赤铁矿	圆球型	39.7	10.2
γ - Fe_2O_3	磁赤铁矿	圆球型	8.9	116.0
α - FeOOH	针铁矿	针型	38.8	39.7
Fe_3O_4	磁铁矿	圆球型	34.6	94.3

6.1.2 混合物的制备

本实验中所用的混合物均采用金属氧化物和 NaCl 按照需要的质量百分比通过等体积浸渍法制取。基本过程如下: 先将 NaCl 溶解制成饱和溶液, 然后将氧化物样品加入, 在红外灯下搅拌至干, 然后放入干燥器中保存。

6.1.3 其它试剂

NaCl为高纯样品，纯度为99.999%，购于美国Alfa公司。

6.1.4 气体

SO₂标准气体为SO₂和高纯N₂的混合物，其中SO₂浓度为100×10⁻⁶ (v/v)，SO₂纯度>99% (无锡新南化学气体有限公司)；高纯Ar和O₂，纯度>99.999% (上海云光工业气体有限公司)。

6.2 仪器设备与实验方法

6.2.1 仪器设备

6.2.1.1 漫反射红外分析仪

本文所用红外漫反射实验体系如图6-1所示。研磨后的氧化物样品置于红外漫反射附件DRIFTS (Spectra-Tech, NICOLET) 的样品池中。反应过程监测使用NICOLET Avatar 360型FTIR仪，MCT检测器。红外光谱数据使用OMNIC ESP软件进行采集和定性、定量分析，典型的测量参数为：扫描范围4000~650 cm⁻¹；分辨率 4 cm⁻¹；扫描次数100次。

6.2.1.2 X 射线衍射仪 XRD

采用X射线衍射法确认制备样品是否为目标样品。X射线衍射使用Rigaku D/MAX-II型X射线衍射仪，X射线波长为Cu K α ，管压40 V，管电流80 mA，扫描范围10-120°。

6.2.2 实验方法

6.2.2.1 实验方法

铁氧化物颗粒30 mg 样品 (厚度大约2.16 mm) 放在反应器DRIFTS的样品池中。反应前以123 mL/min的流速向体系冲入Ar，驱赶样品池及管道内存在的空气；待空气基本除净后，以Ar为载气，将反应气O₂和SO₂标准气体带入样品池与氧化物进行反应。

6.2.2.2 计算方法

样品的消光系数 σ_s 可以通过Beer-Lambert定律进行计算：

$$I = I_0 e^{-\sigma_e L} \quad (1)$$

其中， I_0 为辐射的初始强度， I 为经过距离为 L 的介质后的辐射强度。

Kubelka-Munk(KM)方程如下：

$$F(R'_{\infty}) = (1 - R'_{\infty}) / 2 R'_{\infty} = K/S \quad (2)$$

R'_{∞} 代表样品层无限厚时的反射率(实际几个毫米就足够)。K为样品的吸收系数，S为样品的后向散射系数。

根据公式(1)和(2)可以得出样品的吸收系数和后向散射系数。由于实验过程中在 $8.6 \mu\text{m}$ 左右检测出有硫酸盐的生成，为了探讨硫酸盐生成与粒子光学特性变化的关系，故选取该波段为检测波长。

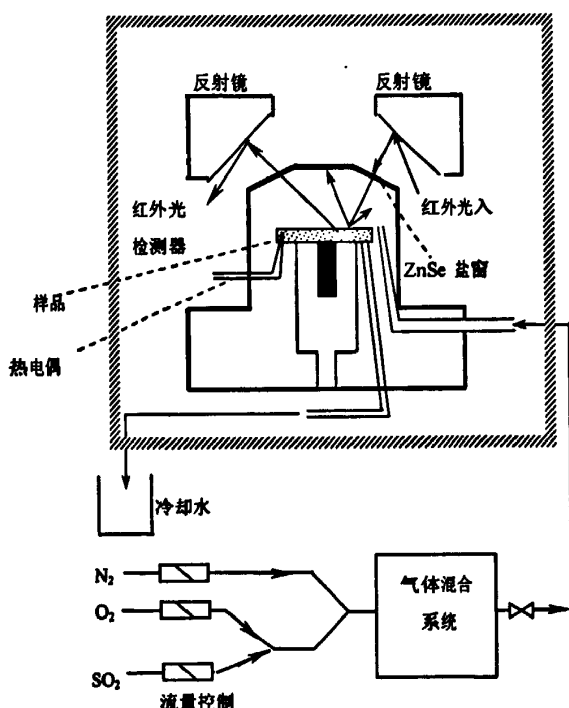


图 6-1 红外漫反射反应示意图

6.3 结果与讨论

6.3.1 SO_2 与铁氧化物的反应

在实际矿物气溶胶中，铁元素主要以氧化物和氢氧化物的形式存在，如 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 Fe_3O_4 等。图6-2表明了 $8.6 \mu\text{m}$ 处 SO_2 与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 Fe_3O_4 多相反应的吸收和后向散射系数随时间的变化情况。

从图中可以看出, SO_2 与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 反应的吸收和后向散射系数明显高于其它氧化物, 最多可高出近3个数量级; 且均随着反应时间的进行吸收和后向散射系数急剧增大, 这种结果与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 本身的强催化能力有关。在 SO_2 与 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 Fe_3O_4 的反应初期, 其吸收和散射系数几乎不变; 而在反应100 min之后才开始有增大的趋势。

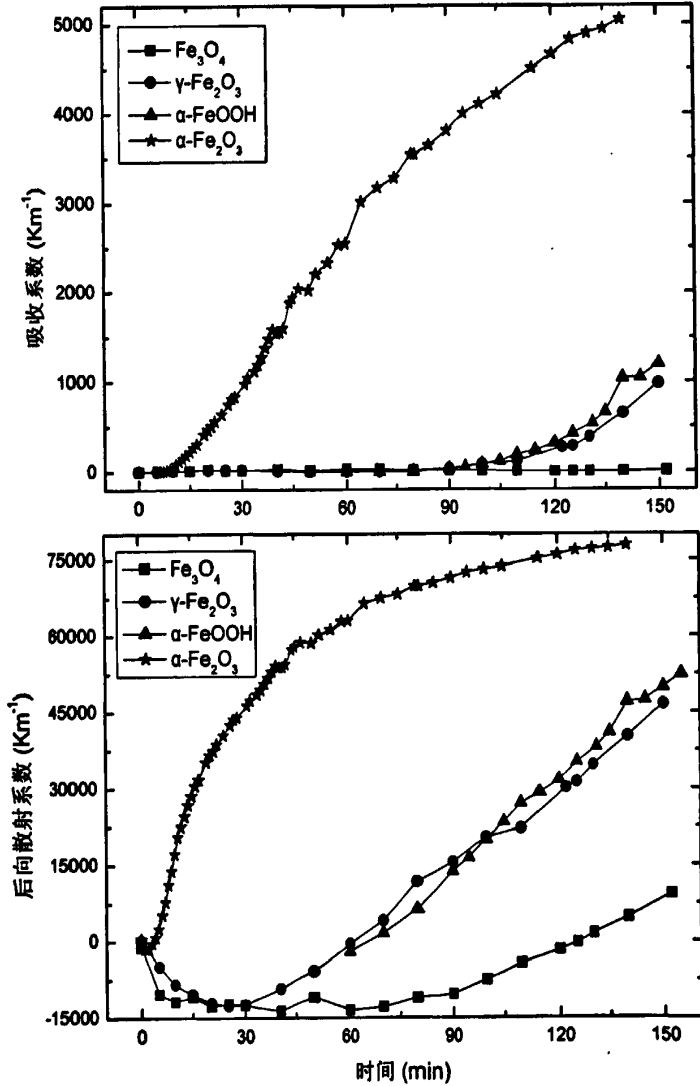


图 6-2 $8.6 \mu\text{m}$ 处 SO_2 与各种铁氧化物反应的吸收和后向散射系数

6.3.2 SO_2 与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在不同温度下的反应

鉴于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 是矿尘气溶胶中 (铁氧化物的主要形式) 含量最高的组分以及具有较高的催化能力, 故以此作为铁氧化物的代表进行更深入的研究。温度是实际大气化学反应的一个重要参数, 考察温度变化对 SO_2 与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 反应产物对粒

子光学特性的影响具有重要意义。

图 6-3 表明了波长 $8.6 \mu\text{m}$ 时不同温度条件下 SO_2 与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 多相反应的吸收系数和后向散射系数。从图中可以看出, 20-35 $^\circ\text{C}$ 时随着反应温度的升高, 吸收系数和后向散射系数逐渐增大; 在 30-35 $^\circ\text{C}$ 之间, 吸收和后向散射系数达到了最大值; 但当温度超过 35 $^\circ\text{C}$ 以后, 其吸收系数和后向散射系数却表现出逐渐减小的趋势。导致这一现象的原因是: 随温度升高到一定程度, 被活化的分子数达到最高, 而超过这个温度时可造成大量活化分子的失活, 从而影响生成物的吸收和后向散射系数。

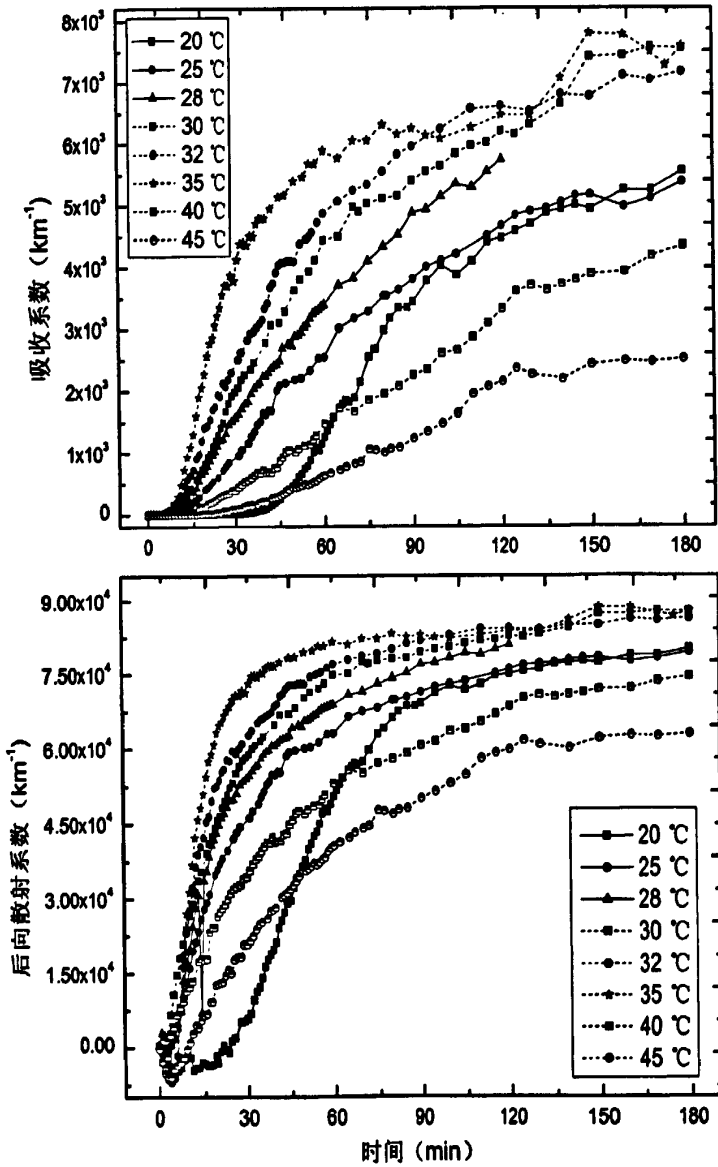


图 6-3 不同温度条件下 SO_2 与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 多相反应的吸收和后向散射系数

6.3.3 SO₂与 α -Fe₂O₃与NaCl不同质量混合物的反应

为了研究沙尘气溶胶经长距离传输到海洋上空时的粒子光学特性变化,选取NaCl作为海盐气溶胶的代表,对不同比例的铁氧化物与NaCl混合进行了一系列的实验研究。图6-4表明了SO₂与不同比例 α -Fe₂O₃和NaCl混合物多相反应的吸收和后向散射系数。从图中可以看出,不同质量混合比例的吸收和后向散射系数在反应初期急剧升高,并均随着硫酸盐生成量的增加表现出增加的趋势。对于50-70%的NaCl混合得到的吸收和后向散射系数通常要高于纯的 α -Fe₂O₃和其他混合比例的值,这与付洪波等观测结果具有较好的一致性^[199]。

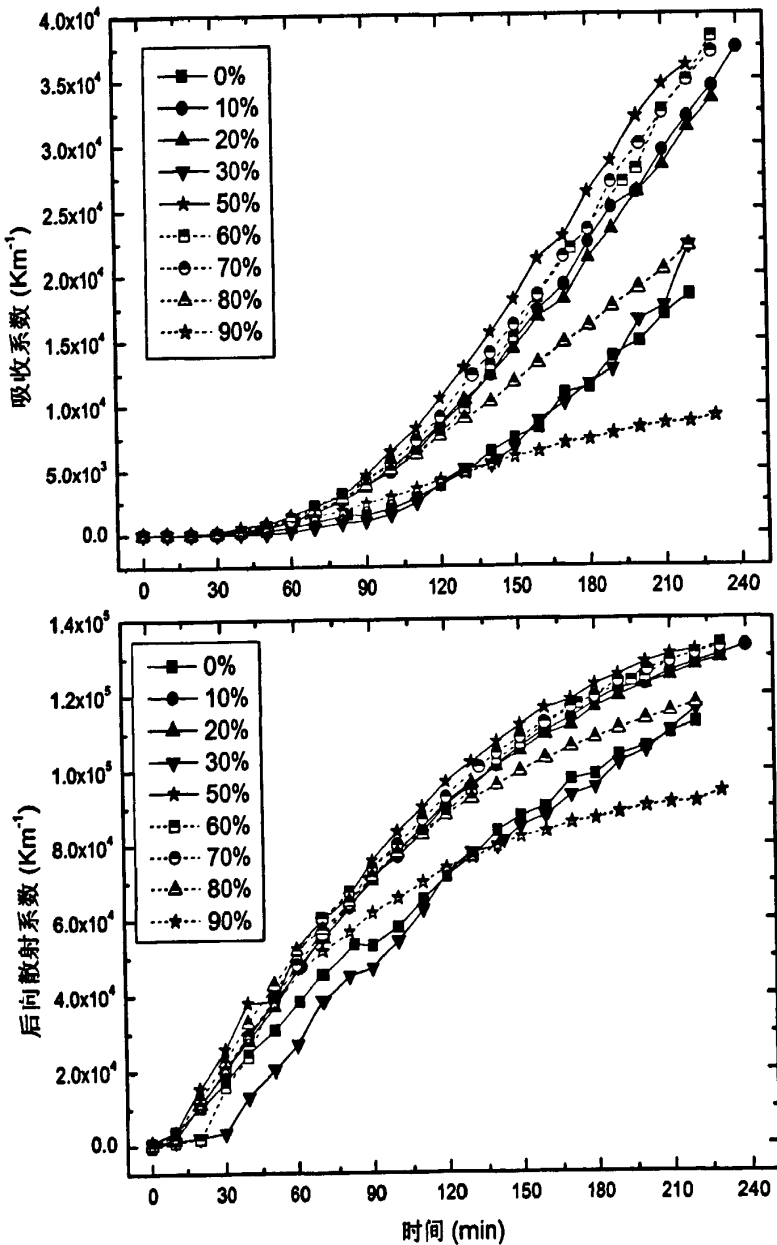


图6-4 SO₂与不同比例 α -Fe₂O₃和NaCl混合物多相反应的吸收和后向散射系数

6.3.4 SO_2 与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与 NaCl 混合物在不同 O_2 浓度下的反应

考察 O_2 浓度对 SO_2 生成硫酸盐的转化速率是否有直接影响至关重要。图6-5给出了 SO_2 与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 NaCl 混合物60%混合比例时不同 O_2 浓度下的吸收和后向散射系数。从图中可以看出,不同 O_2 浓度时的吸收和后向散射系数均随着反应时间的增加表现出上升的趋势。在反应前60 min后向散射系数急剧上升,随后,又随反应时间的增加表现出缓慢的上升趋势,在反应300 min之后反应基本达到平衡。另外,1-10% O_2 浓度时的吸收和后向散射系数通常要高于20-30%的值。这可以归因于由 $\text{SO}_3^{2-}/\text{HSO}_3^-$ 形成硫酸盐的生成速率要比 SO_2 氧化形成的速率快,而 $\text{SO}_3^{2-}/\text{HSO}_3^-$ 主要是由1-10% O_2 浓度反应生成。

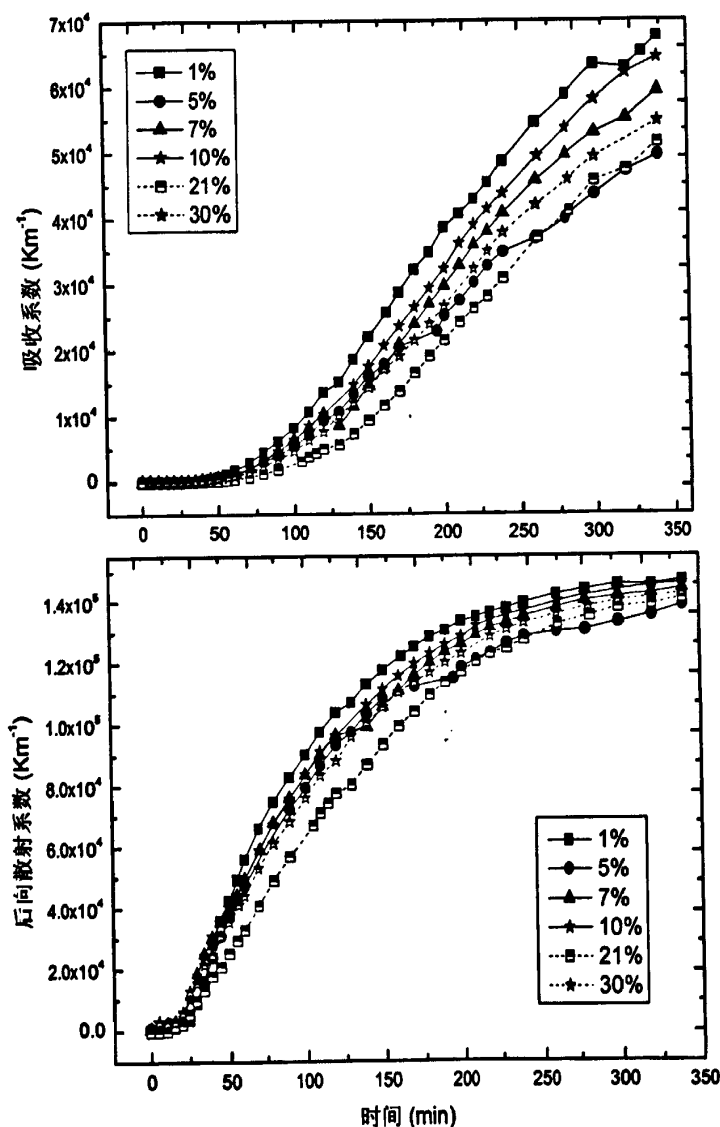


图6-5 SO_2 与60%混合物在不同 O_2 浓度下多相反应的吸收和后向散射系数

6.3.5 不同 SO₂ 浓度与 α-Fe₂O₃ 与 NaCl 混合物的反应

图6-6表明了不同SO₂浓度与60%的α-Fe₂O₃和NaCl混合物多相反应的吸收和后向散射系数。从图中可以看出，不同SO₂浓度下的吸收和后向散射系数也均随反应时间的进行表现出增加的趋势。与不同O₂浓度的多相反应相似，后向散射系数在反应前60 min前先急剧上升，随后又随反应时间的进行表现出缓慢的增加。同时，高SO₂浓度与混合物多相反应的吸收和后向散射系数通常要高于低浓度的，而且后向散射系数能更早的达到反应平衡。这种结果表明了经过长距离传输老化的沙尘粒子到达海洋上空时对太阳辐射收支比纯的沙尘粒子具有更为重要的影响以及更强的制冷效应。

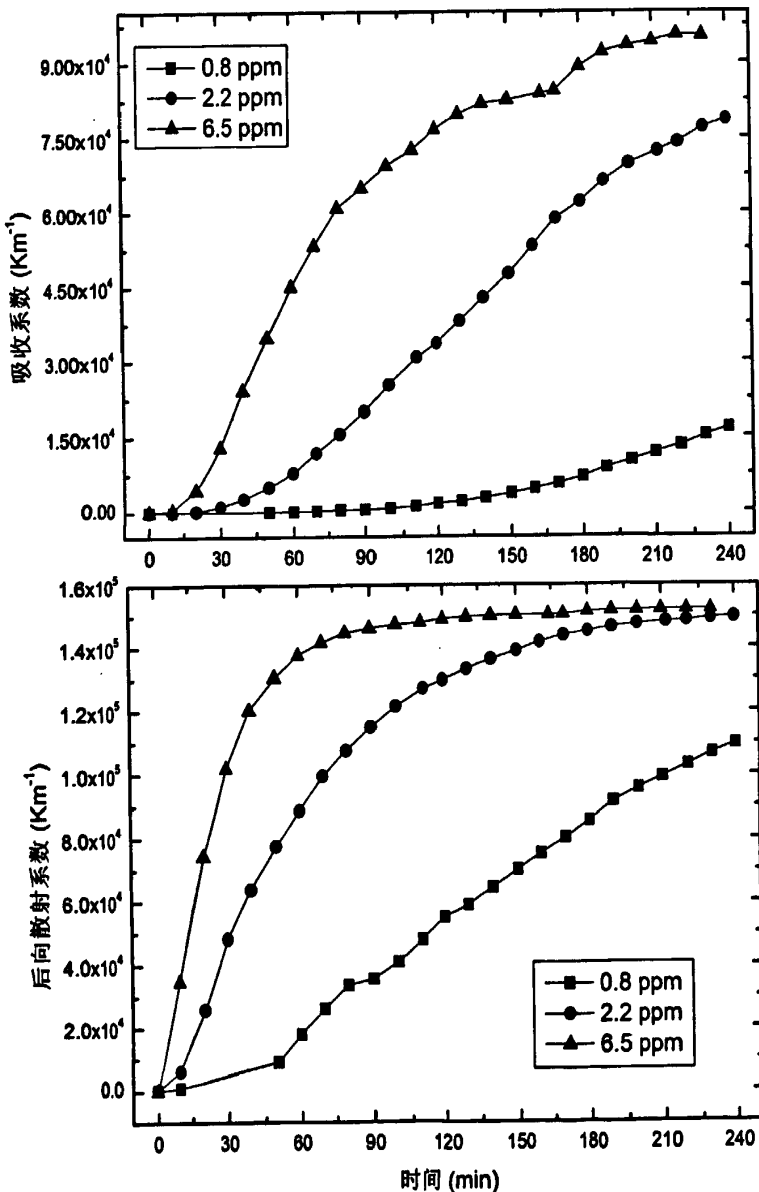


图6-6 60%混合物在不同SO₂浓度下多相反应的吸收和后向散射系数

6.4 小结

本章通过DRIFTS实验模拟了不同铁氧化物在不同温度、与海盐不同比例混合、不同氧气和SO₂浓度时多相反应的吸收与后向散射系数的变化情况，得到如下主要结论：

- (1) SO₂与 α -Fe₂O₃反应的吸收和后向散射系数明显高于 α -FeOOH、 γ -Fe₂O₃和Fe₃O₄，最多可高出近3个数量级；且均随着反应时间的进行吸收和后向散射系数急剧增大，这种结果与 α -Fe₂O₃本身的强催化能力有关。
- (2) SO₂与 α -Fe₂O₃反应的吸收和后向散射系数随反应温度的不同而不同。在20-35℃时随着反应温度的升高，吸收和后向散射系数逐渐增大；30-35℃时吸收和后向散射系数达到了最大；但当温度超过35℃后，吸收系数和后向散射系数又表现出逐渐减小的趋势，这主要与大量活化分子失活有关。
- (3) 对于SO₂与不同比例的 α -Fe₂O₃和NaCl混合物多相反应来说，50-70%的混合得到的吸收和后向散射系数通常要高于纯的 α -Fe₂O₃和其他混合比例。
- (4) 由于SO₃²⁻/HSO₃⁻形成硫酸盐的生成速率比SO₂氧化形成的速率快，而SO₃²⁻/HSO₃⁻主要是由1-10% O₂浓度反应生成，所以导致了1-10% O₂浓度时多相反应的吸收和后向散射系数通常要高于20-30%的值。
- (5) 高浓度的SO₂与混合物多相反应的吸收和后向散射系数通常要高于低浓度的，而且后向散射系数能更早的达到反应平衡。

第七章 结论

本论文以东亚地区为切入点,利用前人研究资料系统分析比较了东亚地区大气气溶胶粒子的物理特性、化学组成及光学特性;并利用全球气溶胶观测网络 AERONET 选取了 2001-2005 年东亚地区沙尘天气发生期间的观测资料,从气候学的角度分析比较了沙尘源区与下游区沙尘天气时气溶胶的微物理特性差异;针对中国北方大气气溶胶的微物理特性也进行了详细的分析。同时,通过红外漫反射 (DRIFTS) 实验模拟研究了波长 $8.6\ \mu\text{m}$ 处 SO_2 与铁氧化物在不同温度、与海盐不同比例混合、不同氧气和 SO_2 浓度条件下多相反应的吸收与后向散射系数的变化情况。主要的研究结论如下:

- (1) 对东亚地区的不同区域来分析,中国北方城市大气气溶胶粒子的质量浓度、水溶性离子、PAHs、OC、EC 以及部分元素浓度通常均高于南方以及日韩城市;而且冬季通常高于夏季,这主要与北方冬季大量燃煤有关。同时,污染地区气溶胶粒子的质量浓度、PAHs、OC、EC 浓度以及 AOT 和 α 通常也都高于沿海及清洁地区,表明了污染气溶胶主要是人为活动的贡献并以小粒子的形式存在;而 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 Mg^{2+} 和 Cl^- 的浓度在沿海站点也较高,可以归因于海盐气溶胶的贡献。另外,东亚地区污染城市气溶胶粒子的 SSA 通常低于郊区及偏远地区,表明了发达城市的气溶胶含有更多的以吸收为主的煤烟或黑碳气溶胶。
- (2) 在不同天气过程中,沙尘源区 TSP 质量浓度存在显著的差异,典型清洁大气条件下的量级一般为 $10^1\ \mu\text{g}/\text{m}^3$, 浮尘为 $10^2\ \mu\text{g}/\text{m}^3$, 扬沙为 $10^3\ \mu\text{g}/\text{m}^3$, 沙尘暴为 $10^3\text{-}10^4\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。东亚地区沙尘期间气溶胶质量浓度、水溶性 Ca^{2+} 和 Na^+ 、地壳元素 Al、Ca、Fe 等均呈现出自西向东递减的趋势。而 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Cl^- 在污染城市和沿海地区均具有较高的浓度值,说明可以来自于城市的人为污染以及海洋地区的海盐贡献。对于沙尘期间气溶胶的光学特性来说,源区粒子通常具有高的 AOT 和 SSA 以及低 α , 这主要为沙尘源区大量粗粒子的贡献;受沙尘影响的下游地区常表现为高 AOT 和 α 以及较低的 SSA, 表明下游地区主要以细的污染粒子为主。
- (3) 东亚地区沙尘天气发生期间,中国站比日韩站具有更高的 AOT 和更低的 α 。沙尘源区的 α 随 AOT 的增加而下降,当沙尘暴出现时会降到零甚至负值。气溶胶体积尺度谱分布表现为三模态结构,中国站的积聚态半径集中在 $0.07\ \mu\text{m}$, 两个粗模态半径分别集中在 1.3 和 $2.9\text{-}3.8\ \mu\text{m}$;日韩站的积聚态半径为 $0.09\ \mu\text{m}$, 两个粗模态的半径分别为 $1.3\text{-}2.2$ 和 $2.9\text{-}3.8\ \mu\text{m}$ 。从气候学的角度来讲,在波长 440 ,

为 0.92 和 0.95；中国站的复折射指数实部为 1.51，韩国和日本站分别为 1.45 和 1.39；中国和日韩的复折射虚部分别为 0.0015-0.0044 和 0.0018-0.0052；所有站点的平均 g 接近 0.67。

(4) 中国北方春季沙尘源区以及夏季污染严重的城市均表现出较高的气溶胶光学厚度；中国北方六个站点的气溶胶粒子谱分布为三模态，即半径集中在 0.07-0.15 μm 的积聚态，1.3-1.7 和 3.8-5.0 μm 的两个粗模态；在波长 440-1020 nm 时，中国北方冬半年期间粗粒子和细粒子的 SSA 分别为 0.85 和 0.94，夏半年期间的分别为 0.73 和 0.86；在散射角度为 120-180° 时，冬半年的平均散射相函数高于夏半年；20-130° 时，下游站的相函数高于源区站，而在 0-20° 和 130-180° 时又小于源区站。中国北方地区气溶胶粒子的平均实部为 1.40-1.55；粗粒子和细粒子的 g 分别为 0.79 和 0.58。

(5) SO_2 与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 多相反应的吸收和后向散射系数明显高于 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 Fe_3O_4 ；在反应温度为 20-35 $^\circ\text{C}$ 时， SO_2 与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 多相反应的吸收和后向散射系数随温度升高逐渐增大，30-35 $^\circ\text{C}$ 时均达到最大，但超过 35 $^\circ\text{C}$ 后又表现出减小的趋势；对于 SO_2 与不同比例的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 NaCl 混合物多相反应来说，50-70% 混合物的吸收和后向散射系数通常要高于纯的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和其他混合比例；对于不同 SO_2 和 O_2 浓度时混合物多相反应的吸收和后向散射系数通常表现为：1-10% O_2 浓度时的高于 20-30% 的，高 SO_2 浓度的高于低 SO_2 浓度的。

参考文献

- [1] 章澄昌, 周文贤. 大气气溶胶教程[M]. 北京: 气象出版社, 1995.
- [2] Whitby, K. T. The physical characteristics of sulfur aerosols [J]. *Atmospheric Environment*, 1978, 12:135-159.
- [3] Sheinfeld, J. H., Pandis, S. N. *Atmospheric Chemistry and Physics: from Air Pollution to Climate Change* [M]. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1998:700-742.
- [4] 朱岗崑. 大气污染物理学基础[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990.
- [5] 唐孝炎. 大气环境化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990.
- [6] 陈德均. 大气污染化学[M]. 北京: 机械工业出版社, 1998.
- [7] Sisler, J. F., Mahn, W. C. Characteristics of winter and summer aerosol mass and light Extinction on the Colorado Plateau [J]. *Journal of Air and Waste Management Association*, 1997, 47:317-330.
- [8] Pryor, S. C., Simpsom S., Guise-Bagley, L., Hoff R., Sakiyama, S. Visibility and aerosol composition in the Fraser Valley during REVEAL [J]. *Journal of Air and Waste Management Association*, 1997, 47:147-156.
- [9] Liousse, C., Cashier, H., Jennings, S .G. Optical and thermal measurements of black carbon aerosol content in the different Environments: Variation of the specific attention Cross-section, $\Sigma(s)$ [J]. *Atmospheric Environment*, 1993, 27(A):1203-1211.
- [10] IPCC, *Climate Change 2007. The Physical Science Basis Summary for Policymakers* [R]. The Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 2007.
- [11] Bardouki, H., Liakakou, H., Economou, C., Sciare, J., Smolik, J., Zdimal, V., Eleftheriadis, K., Lazaridis, M., Dye, C., Mihalopoulos, N. Chemical composition of size-resolved atmospheric aerosols in the eastern Mediterranean during summer and winter[J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37: 19 5-208
- [12] Brook, J. R, Dann, T. F., Burnet, R. T. The relationship among TSP, PM_{10} , $PM_{2.5}$ and inorganic constituents of atmospheric particulate mater at multiple Canadian locations [J]. *Journal of Air and Waste Management Association*, 1997, 47: 2-8.
- [13] D'Almeida, G. A., Koepke, P., Shettle, E. P. *Atmospheric Aerosols: Global Climatology and Radiative Characteristics* [M]. In: A. Deepak, ed. Hampton, Virginia, 1991: 55-59.
- [14] Jonas, P., Charlson, R., Rodhe, H. *Aerosols*. In: Houghton, J. T., et al. (Eds.),

- Climate Change 1994 [M]. Cambridge University Press, Cambridge, 1995: 92-128.
- [15] Zhang, X., Arimoto, R., An, Z. Dust emission from Chinese desert sources linked to variations in atmospheric circulation [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1997, 102, 28041-28047.
- [16] IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change). Radiative Forcing of Climate Change and an Evaluation of the IPCC 1992 Emission Scenarios [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1994.
- [17] Lin, C.Y., Liu, S. C., Chou, C. C., Huang, S. J., Liu, C. M., Kuo, C. H., Young, C. Y. Long-range transport of aerosols and their impact on the air quality of Taiwan [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39: 6066-6076.
- [18] Kim, B. G., Park, S. U. Transport and evolution of a winter-time Yellow sand observed in Korea [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35: 3191-3201.
- [19] Husar, R. B., Tratt, D. M., Schichtel, B. A., et al. Asian dust events of April 1998 [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2001, 106: 18137-18330.
- [20] 李岩瑛, 杨晓玲, 王式功. 河西走廊东部近 50a 沙尘成因危害及防御对策[J]. *中国沙漠*, 2002, 22(3):283-287.
- [21] 黄维, 牛耘. 西北地区沙尘暴的危害及对策[J]. *干旱区资源与环境*, 1998, 12 (3):83-88.
- [22] 王式功, 董光荣, 陈惠忠等. 沙尘暴研究的进展[J]. *中国沙漠*, 2000, 20(4):349-356.
- [23] 赵兴梁. 甘肃特大沙尘暴的危害与对策[J]. *中国沙漠*, 1993, 13 (3):1-7.
- [24] 武通海, 刁东风, 谢友柏. 自动取款机摩擦学系统在沙尘环境中的磨损特性研究[J]. *摩擦学学报*, 2005, 25(5): 466-469.
- [25] Bergstrom, R. W and Russell, P. B. Estimation of aerosol radiative effects over the mid-latitude North Atlantic region from satellite and in situ measurements [J]. *Geophysical Research Letter*, 1999, 26: 1731-1734.
- [26] Hansen, J., Sato, M. and Ruedy, R. Radiative forcing and climate response [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1997, 102: 6831-6864.
- [27] Pinker, R.T., Pandithurai, G., Holben, B. N., Dubovik, O. and Aro, T. O. A dust outbreak episode in sub-Sahel West Africa [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2001, 106: 22923-22930.
- [28] Thulasiraman, S., O'Neill, N. T., Royer, A. Holben, B. N., Westphal, D. L., McArthur, L. J. Sunphotometric observations of the 2001 Asian dust storm over Canada and the U.S. [J]. *Geophysical Research Letters*, 2002, 29, doi:

10.1029/2001GL014188.

- [29] Dubovik, O., Holben, B., Eck, T. F., Smirnov, A., Kaufman, Y. J., King, M. D., Tanré, D., Slutsker, I. Variability of absorption and optical properties of key aerosol types observed in worldwide locations [J]. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 2002, 59, 590-608.
- [30] Smirnov, A., Holben, B. N., Kaufman, Y. J., Dubovik, O., Eck, T. F., Slutsker, I., Pietras, C., Halthore, R. N. Optical properties of atmospheric aerosol in maritime environments [J]. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 2002, 59: 501-523.
- [31] Smirnov, A., Holben, B. N., Dubovik, O., N. T. O'Neill, T. F. Eck, D. L. Westphal, A. K. Goroch, Pietras, C., Slutsker, I. Atmospheric Aerosol Optical Properties in the Persian Gulf [J]. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 2002, 59: 620-634.
- [32] Smirnov, A., Holben, B. N., Kaufman, Y. J., Dubovik, O., Eck, T. F., Slutsker, I., Pietras, C., Halthore, R. N. Optical properties of atmospheric aerosol in maritime environments. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 2002, 59, 501-523.
- [33] Kubilay, N., Çokacar, T. and Oguz, T. Optical properties of mineral dust outbreaks over the northeastern Mediterranean [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2003, 108, (D21): 4666.
- [34] Masmoudi, M., et al. Spatial and temporal variability of aerosol: size distribution and optical properties [J]. *Atmospheric Research*, 2003, 66: 1-19.
- [35] Singh, R. P., Dey, S., Tripathi, S., Tare, V., Holben, B. Variability of aerosol parameters over Kanpur, northern India [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2004, 109, D23206, doi: 10.1029/2004JD004966.
- [36] Eck, T. F., Holben, B. N., Dubovik, O., Smirnov, A., Goloub, P., Chen H. B., Chatenet, B., Gomes, L., Zhang, X. Y., Tsay, S. C., Ji, Q., Giles, D., Slutsker, I. Columnar aerosol optical properties at AERONET sites in central eastern Asia and aerosol transport to the tropical mid-Pacific [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2005, 110, D06202, doi: 10.1029/2004JD005274.
- [37] Perrone, M. R., Santese, M., Tafuro, A. M., Holben, B., Smirnov, A. Aerosol load characterization over South-East Italy for one year of AERONET sun-photometer measurements [J]. *Atmospheric Research*, 2005, 75: 111-133.
- [38] Prospero, J. M. Long-range transport of mineral dust in the global atmosphere: impact of African dust on the environment of the Southeastern United States [C]. *Proceeding of the National Academy of Sciences of the United States of America*,

1999, 96(7): 3396-3403.

[39] Tafuro, A. M., Barnaba, F., De Tomasi, F., Perrone, M. R., Gobbi, G. P. Saharan dust particle properties over the central Mediterranean [J]. *Atmospheric Research*, 2006, 81(1):67-93.

[40] Cachorro, V. E., Duran, P., Vergaz, R., et al. Measurement of the atmospheric turbidity of the north-centre continental area in Spain: spectral aerosol depth and angstrom turbidity parameters [J]. *Journal of Aerosol Science*, 2000, 31, 6: 687-702.

[41] Mori, I., Nishikawa, M., Tanimura, T., Quan, H. Change in size distribution and chemical composition of kosa (Asian dust) aerosol during long-range transport [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37: 4253-4263.

[42] Esposito, F., Leone, L., Pavese, G., et al. Variation of aerosol properties in south Italy: a study on aerosol and aerosol optical depths, angstrom turbidity parameters size distributions [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38: 1605-1614.

[43] Ogunjobi, K. O., He, Z., Kim, W. K., et al. Aerosol optical depth during episodes of Asian dust storms and biomass burning at Kwangju, South Korea [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38: 1313-1323.

[44] Zakey, A. S., Abdelwahab, M. M., Makar, P. A. Atmospheric turbidity over Egypt [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38(11):1579-1591.

[45] Kim, S. W., Yoon, S. C., Jefferson, A., Ogren, J. A., Dutton, E. G., Won, J. G., Ghim, Y. S., Lee, B. I., Han, J. S. Aerosol optical, chemical and physical properties at Gosan, Korea during Asian dust and pollution episodes in 2001 [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39: 39-50.

[46] Lyamani, H., Olmo, F. J., Alados-Arboledas, L. Saharan dust outbreak over southeastern Spain as detected by sun photometer [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39(38): 7276-7284.

[47] 邱金桓, 潘继东, 杨理权, 杨景梅, 董艺珍. 中国 10 个地方大气气溶胶 1980~1994 年间变化特征研究[J]. *大气科学*, 1997, 21(6): 725-733.

[48] 章文星, 吕达仁, 王普才. 北京地区大气气溶胶光学厚度的观测和分析[J]. *中国环境科学*, 2002, 22(6): 495-500.

[49] 宗雪梅, 邱金桓, 王普才. 近 10 年中国 16 个台站大气气溶胶光学厚度的变化特征分析[J]. *气候与环境研究*, 2005, 10(2):201-208.

[50] 罗云峰, 吕达仁, 李维亮, 周秀骥. 近 30 年来中国地区大气气溶胶光学厚度的变化特征[J]. *科学通报*, 2000, 45(5): 549-554.

[51] 王跃思, 辛金元, 李占清, 王普才, 王式功, 温天雪, 孙扬. 中国地区大气气溶

- 胶光学厚度与 Angstrom 参数联网观测 (2004-08~2004-12) [J]. 环境科学, 2006, 27(9): 1703-1711.
- [52] Zhang, J., Mao, J., and Wang M. Analysis of the Aerosol Extinction Characteristics in Different Areas of China [J]. Advances in Atmospheric Sciences, 2002, 19(1): 136-152.
- [53] 刘玉杰, 牛生杰, 郑有飞. 用 CE-318 太阳光度计资料研究银川地区气溶胶光学厚度特性[J]. 南京气象学院学报, 2004, 27(5):615-622.
- [54] 麻金继, 杨世植, 张玉平. 厦门海域气溶胶光学特性的观测研究[J]. 量子电子学报, 2005, 22(3):473-476.
- [55] 牛生杰, 孙继明. 贺兰山地区大气气溶胶光学特征研究[J]. 高原气象, 2001, 20 (3):298-301.
- [56] 牛生杰, 章澄昌, 孙继明. 贺兰山地区沙尘气溶胶粒子谱分布的观测研究[J]. 大气科学, 2001, 25(2):243-252.
- [57] 姚济敏, 张文煜, 袁九毅, 高晓清, 谷良雷. 典型干旱区沙尘气溶胶光学厚度及粒度谱分布的初步分析. 中国沙漠, 2006, 26(1): 77-80.
- [58] 马光明, 魏庆农, 汪世美. 利用太阳辐射测量合肥地区气溶胶光学厚度[J]. 光电子技术与信息, 2006, 1(1): 41-46.
- [59] 李霞, 陈勇航, 胡秀清, 任宜勇, 魏文寿. 乌鲁木齐大气气溶胶的光学特性分析[J]. 中国环境科学, 2005, 25(增刊): 22-25.
- [60] 宋磊, 吕达仁. 上海地区大气气溶胶光学特性的初步研究[J]. 气候与环境研究, 2006, 11(2): 203-208.
- [61] 胡波, 张婕, 张武, 陈长和, 张镭. 应用积分混浊度仪研究兰州城市冬季大气气溶胶[J]. 兰州大学学报(自然科学版), 2005, 41(3): 19-25.
- [62] 王宏, 石广玉等. 2001年春季东亚-北太平洋地区沙尘气溶胶的辐射强迫[J]. 科学通报, 2004, 49 (19):1993-2000.
- [63] 牛生杰, 孙照渤. 春末中国西北沙漠地区沙尘气溶胶物理特性的飞机观测[J]. 高原气象, 2005, 24 (4):604-610.
- [64] 成天涛, 吕达仁, 陈烘滨, 李占清. 浑善达克沙地沙尘气溶胶的粒谱特征[J]. 大气科学, 2005, 29 (1): 147-153.
- [65] 权建农, 奚晓霞, 王鑫, 李杰, 张镭. 兰州市 2001 年沙尘气溶胶质量浓度的特征分析[J]. 中国沙漠, 2005, 25(1):93-97.
- [66] 奚晓霞, 李杰, 权建农. 兰州市春季沙尘气溶胶质量浓度的若干研究[J]. 干旱区研究, 2004, 21 (2):112-116.
- [67] 李铁锁, 白雪椿等. 利用激光雷达观测黄沙气溶胶[J]. 内蒙古环境保护,

2005, 17 (3):36-38.

- [68] 车慧正, 张小曳, 石广玉, 李杨, 赵剑琦, 屈文军, 王丹. 沙尘和灰霾天气下毛乌素沙漠地区大气气溶胶的光学特征[J]. 中国粉体技术, 2005, (3): 4-7.
- [69] 夏祥鳌, 王普才, 陈洪滨, Philippe Gouloub, 章文星. 中国北方地区春季气溶胶光学特性地基遥感研究[J]. 遥感学报, 2005, 9(4):429-437.
- [70] Xia, X., Chen H., Wang P. Aerosol properties in a Chinese semiarid region [J]. Atmospheric Environment, 2004, 38: 4571-4581.
- [71] Xia, X., Chen, H., Wang, P., et al. Variation of column-integrated aerosol properties in a Chinese urban region [J]. Journal of Geophysical Research, 2006, 111, D05204, doi: 10.1029/2005JD006203.
- [72] Sander, S. P., Seinfeld, J. H. Chemical Kinetics of Homogeneous Atmospheric Oxidation of Sulfur Dioxide [J]. Environmental Science and Technology, 1976, 12: 1114-1123.
- [73] Usher, C. R., Michel, A. E., and Grassian, V. H. Reactions on Mineral Dust [J]. Chemical Review, 2003, 103: 4883-4939.
- [74] Andreas, M. O., Charlson, R. I., Bruynseels, F., et al. Internal mixture of sea-salt, silicates, and excess sulfate in marine aerosols [J]. Science, 1986, 232:1620-1623.
- [75] Zhang, D. Z., Iwasaka, Y, Shi, G. Y., et al. Mixture state and size of Asian dust particles collected at southwestern Japan in spring 2000 [J]. Journal of Geophysical Research, 2003, 10: 4760-4771.
- [76] 李爱国, 童永彭, 倪新伯等. 空气中含铁悬浮颗粒的穆斯堡尔研究[J]. 中国环境科学, 2001, 21(3):198-202.
- [77] Sekine, Y., Hashimoto, Y., Nakamura, T., et al. Characterization of atmospheric aerosol components at Beijing, China [J]. Taiki Osen Gakkaishi 1992, 27(5): 237-245.
- [78] Cao, L., Tian, W. Z., Ni, B. F., Zhang, Y. M., Wang, P. S. Preliminary study of airborne particulate matter in a Beijing sampling station by instrumental neutron activation analysis [J]. Atmospheric Environment, 2002, 36 (12), 1951-195.
- [79] GB3095-1996. 环境空气质量标准[S]. 北京: 中国环境保护总局, 1996.
- [80] US Environmental Protection Agency (US EPA), National ambient air quality standards for particulate matter, final rule[S]. Federal Register, 1997, 62(138).
- [81] He, K., Yang, F., Ma, Y., Zhang, Q., Yao, X., Chan, C. K., Cadle, S., Chan, T., Mulawa, P. The characteristics of PM_{2.5} in Beijing, China, Atmospheric Environment, 2001, 35: 4959-4970.
- [82] Wang, Y., Zhuang, G, Tang, A., Yuan, H., Sun, Y., Chen, S., Zheng, A. The ion

- chemistry and the source of PM_{2.5} aerosol in Beijing [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39: 3771-3784.
- [83] Yao, X., Chan, C. K., Fang, M., Cadle, S., Chan, T., Mulawa, P., He, K., Ye, B. The water-soluble ionic composition of PM_{2.5} in Shanghai and Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36: 4223-4234.
- [84] Meng, Z., Jiang, X., Yan, P., Lin, W., Zhang, H., and Wang, Y. Characteristics and sources of PM_{2.5} and carbonaceous species during winter in Taiyuan, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41(32):6901-6908.
- [85] 王荟, 王格慧, 高士祥, 王连生. 南京市大气颗粒物春季污染的特征[J]. *中国环境科学*, 2003, 23 (1): 55-59.
- [86] Wang, Y., Zhuang, G., Zhang, X., Huang, K., Xu, C., Tang, A., Chen, J., An, Z. The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of PM_{2.5} and TSP aerosol in Shanghai [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40: 2935-2952.
- [87] Cao, J. J., Lee, S. C., Ho, K. F., Zhang, X. Y., Zou, S. C., Fung, K., Chow, J. C., Watson, J. G. Characteristics of carbonaceous aerosol in Pearl River Delta Region, China during 2001 winter period [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37: 1451-1460.
- [88] Hu, M., He, L., Zhang, Y., Wang, M., Kim, Y.P., Moon, K.C. Seasonal variation of ionic species in fine particles at Qingdao, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36: 5853-5859.
- [89] Takami, A., Wang, W., Tang, D., Hatakeyama, S. Measurements of gas and aerosol for two weeks in northern China during the winter-spring period of 2000, 2001 and 2002 [J]. *Atmospheric Research*, 2006, 82: 688-697.
- [90] Gao, J., Wang, W., Du, J., Liu, H., Pang, Y., Tang, D. Preliminary Study on the Aerosol Characteristics of Xiamen in Spring [J]. *Research of Environmental Sciences*, 1996, 9 (5): 33-37.
- [91] Tsai, Y. I., Chen, C. L. Atmospheric aerosol composition and source apportionments to aerosol in southern Taiwan [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40: 4751-4763.
- [92] Kim, H. S., Huh, J. B., Hopke, P. K., Holsen, T. M., Yi, S. M. Characteristics of the major chemical constituents of PM_{2.5} and smog events in Seoul, Korea in 2003 and 2004 [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41: 6762-6770.
- [93] Kim, Y. P., Lee, J. H., Baik, N. J., Kim, J. Y., Shim, S. G., Kang, C. H. Summertime Characteristics of aerosol composition at Cheju Island, Korea [J]. *Atmospheric Environment*, 1998, 32(22): 3905-3915.

- [94] He, Z., Kim, Y. J., Ogunjobi, K. O., Kim, J. E., Ryu, S. Y. Carbonaceous aerosol characteristics of PM_{2.5} particles in Northeastern Asia in summer 2002 [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38: 1795-800.
- [95] Yan, H. Aerosol scattering properties in Northern China [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41(32):6916-6922.
- [96] Bi, X., Feng, Y., Wu, J., Wang, Y., Zhu, T. Source apportionment of PM₁₀ in six cities of northern China [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41: 903-912.
- [97] 杨东贞, 颜鹏, 张养梅, 徐敬, 王淑凤. WMO区域本底站气溶胶特征分析[J]. *第四纪研究*, 2006, 26(5):733-741.
- [98] Chang, S. Y., Fang, G. C., Chou, C. C., Chen, W. N. Chemical compositions and radiative properties of dust and anthropogenic air masses study in Taipei Basin, Taiwan, during spring of 2004 [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40:7796-7809.
- [99] Park, S. S., Kim, Y. J., Fung, K. PM_{2.5} carbon measurements in two urban areas: Seoul and Kwangju, Korea [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36: 1287-1297.
- [100] Barth, M. C., Church, A. T. Regional and global distributions and lifetimes of sulfate aerosols from Mexico City and southeast China [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1999, 104(D23): 30231-30239.
- [101] Li, J., Zhuang, G., Huang, K., Lin, Y., Xu, C., Yu, S. Characteristics and sources of air-borne particulate in Urumqi, China, the upstream area of Asia dust [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42: 776-787.
- [102] 陈永桥, 张逸, 张晓山. 北京城乡结合部气溶胶中水溶性离子粒径分布和季节变化[J]. *生态学报*, 2005, 25(12):3231-3236.
- [103] Han, L., Zhuang, G., Cheng, S., Li, J. The mineral aerosol and its impact on urban pollution aerosols over Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41(35):7533-7546.
- [104] Xiao, H., Liu, C. Chemical characteristics of water soluble components in TSP over Guiyang, SW China, 2003 [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38: 6297-6306.
- [105] 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.
- [106] Cheng, Z. L., Lam, K. S., Chan, L. Y., Wang, T., Cheng, K. K. Chemical characteristics of aerosols at coastal station in Hong Kong. I. Seasonal variation of major ions, halogens and mineral dusts between 1995 and 1996 [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, 34 (17): 2771-2783.
- [107] Fang, G., Chang, C., Wu, Y., Fu, P. P., et al. Ambient suspended particulate

- matters and related chemical species study in central Taiwan, Taichung during 1998-2001 [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36: 1921-1928.
- [108] Arakaki, T., Kuroki, Y., Okada, K., Nakama, Y., Ikota, H., Kinjo, M., Higuchi, T., Uehara, M., Tanahara, A. Chemical composition and photochemical formation of hydroxyl radicals in aqueous extracts of aerosol particles collected in Okinawa, Japan [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40: 4764-4774.
- [109] Ho, K. F., Lee, S. C., Chan, C. K., Yu, J. C., Chow, J. C., Yao, X. H. Characterization of chemical species in PM_{2.5} and PM₁₀ aerosols in Hong Kong [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37: 31-39.
- [110] 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]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40: 3802-3815.
- [111] Takami, A., Miyoshi, T., Shimono, A., Hatakeyama, S. Chemical composition of fine aerosol measured by AMS at Fukue Island, Japan during APEX period [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39: 4913-4924.
- [112] 黄业茹, 狄一安, 施钧慧, 西川雅高. 北京、东京、筑波大气中有机污染物组成研究[J]. *环境科学研究* 2001, 14(1): 4-8.
- [113] 齐文启, 孙宗光, 边归国. 环境监测新技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 53-54.
- [114] Vo-Dinh T. *Chemical Analysis of Polycyclic Aromatic Compounds* [M]. New York: Wiley and Sons, 1989.1.
- [115] Tang, N., Hattori, T., Taga, R., Igarashi, K., Yang, X., Tamura, K., et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulates and their relationship to emission sources in the Pan-Japan Sea countries [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39: 5817-5826.
- [116] Fu, J., Sheng, G., Cheng, Y. Preliminary Study of Organic Pollutants in Air of Guangzhou, Hong Kong and Macao [A]. Egarr house R P. *Molecular Markers in Environmental Geochemistry*[C]. s.l.: American Chemical Society, 1997:164-176.
- [117] Deng, W. J., Louie, P. K. K., Liu, W. K., Bi, X. H., Fu, J. M., Wong, M. H. Atmospheric levels and cytotoxicity of PAHs and heavy metals in TSP and PM_{2.5} at an electronic waste recycling site in southeast China [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40: 6945-6955.
- [118] Tang, N., Taga, R., Hattori, T., Toriba, A., Kizu, R., Hayakawa, K. Simultaneous

- determination of twenty-one mutagenic nitropolycyclic aromatic hydrocarbons by high-performance liquid chromatography with chemiluminescence detection. In: Tsuji, A., et al. (Eds.), Proceedings of the 13th International Symposium, Bioluminescence and Chemiluminescence Progress and Perspective [C]. London: World Science, 2005: 441-444.
- [119] Yang, X. Y., Okada, Y., Tang, N., Matsunaga, S., Tamura, K., Lin, J. M., Kameda, T., Toriba, A., Hayakaw, K. Long-range transport of polycyclic aromatic hydrocarbons from China to Japan [J]. Atmospheric Environment, 2007, 41: 2710-2718.
- [120] Wang, G., Kawamura, K., Zhao, X., et al. Identification, abundance and seasonal variation of anthropogenic organic aerosols from a mega-city in China [J]. Atmospheric Environment, 2007, 41: 407-416.
- [121] Guo, H., Lee, S. C., Ho, K. F., Wang, X. M., Zou, S. C. Particle associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong [J]. Atmospheric Environment, 2003, 37: 5307-5317.
- [122] Feng, J., Guo, Z., Chan, C. K., Fang, M. 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]. Atmospheric Environment, 2007, 41: 1924-1935.
- [123] 万显烈, 杨凤林. 大连市大气中 PAHs 来源、分布及随季节变化分析[J]. 大连理工大学学报, 2003, 43(2):160-163.
- [124] Huang, X. F., He, L. Y., Hu, M., Zhang, Y. H. Annual variation of particulate organic compounds in PM_{2.5} in the urban atmosphere of Beijing [J]. Atmospheric Environment, 2006, 40: 2449-2458.
- [125] 牛红云, 王荟, 王格慧, 刘树深, 高士祥, 王连生. 南京大气气溶胶中多环芳烃源识别及污染评价[J]. 中国环境科学, 2005, 25(5):544-548.
- [126] Zheng, M., Fang, M., Wang, F., To, K. L. Characterization of the solvent extractable organic compounds in PM_{2.5} aerosols in Hong Kong [J]. Atmospheric Environment, 2000, 34: 2691-2702.
- [127] 郭红连, 陆晨刚, 余琦, 陈立民. 上海大气可吸入颗粒物中多环芳烃(PAHs)的污染特征研究[J]. 复旦学报(自然科学版), 2004, 43(6):1107-1112.
- [128] Bi, X. H., Sheng, G. Y., Peng, A. P., Zhang, Z. Q., Fu, J. M. Extractable organic matter in PM₁₀ from LiWan district of Guangzhou City, PR China [J]. The Science of the Total Environment, 2002, 300: 213-228.
- [129] Hong, H. S., Yin, H. L., Wang, X. H., Ye, C. X. Seasonal variation of

- PM₁₀-bound PAHs in the atmosphere of Xiamen, China [J]. *Atmospheric Research*, 2007, 85: 429-441.
- [130] Jacobson, M. Z. Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols [J]. *Nature*, 2001, 409: 695-697.
- [131] Cao, J. J., Chow, J. C., Lee, S. C., et al. Characterization and source apportionment of atmospheric organic and elemental carbon during fall and winter of 2003 in Xi'an, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2005, 5: 3561-3593.
- [132] Dan, M., Zhuang, G., Li, X., Tao, H., Zhuang, Y. The characteristics of carbonaceous species and their sources in PM_{2.5} in Beijing [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38: 3443-3452.
- [133] Chan, C. Y., Xu, X. D., Li, Y. S., Wong, K. H., Ding, G. A., Chan, L. Y., Cheng, X. H. Characteristics of vertical profiles and sources of PM_{2.5}, PM₁₀ and carbonaceous species in Beijing [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39: 5113-5124.
- [134] Feng, J. L., Chan, C. K., Fang, M., Hu, M., He, L. Y., Tang, X. Y. Characteristics of organic matter in PM_{2.5} in Shanghai. *Chemosphere*, 2006, 64: 1393-1400.
- [135] Lin, J. J. and Tai, H. S. Concentrations and distributions of carbonaceous species in ambient particles in Kaohsiung City, Taiwan [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35: 2627-2636.
- [136] Kim, Y. P., Moon, K. C., Lee, J. H., Baik, N. J. Concentrations of carbonaceous species in particles at Seoul and Cheju in Korea [J]. *Atmospheric Environment*, 1999, 33: 2751-2758.
- [137] Lee, H. S. and Kang, B. W. Chemical characteristics of principal PM_{2.5} species in Chongju, South Korea [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35: 739-746.
- [138] Okuda, T., Kato, J., Mori, J., Tenmoku, M., Suda, Y., Tanaka, S., He, K., Ma, Y., Yang, F., Yu, X., Duan, F., Lei, Y. Daily concentrations of trace metals in aerosols in Beijing, China, determined by using inductively coupled plasma mass spectrometry equipped with laser ablation analysis, and source identification of aerosols [J]. *Science of the Total Environment*, 2004, 330: 145-158.
- [139] Lee, C. S. L., Li, X. D., Zhang, G., et al. Heavy metals and Pb isotopic composition of aerosols in urban and suburban areas of Hong Kong and Guangzhou, South China-Evidence of the long-range transport of air contaminants [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41: 432-447.
- [140] Hao, Y., Guo, Z., Yang, Z., Fang, M., Feng, J. Seasonal variations and sources

- of various elements in the atmospheric aerosols in Qingdao, China [J]. *Atmospheric Research*, 2007, 85: 27-37.
- [141] Fang, G. C., Chang, C. N., Chu, C. C., Wu, Y. S., Fu, P. P. C., Yang, I. L., Chen, M. H. Characterization of particulate, metallic elements of TSP, PM_{2.5} and PM_{2.5-10} aerosols at a farm sampling site in Taiwan, Taichung [J]. *Science of the Total Environment*, 2003, 308: 157-166.
- [142] Lau, O. W., Luk, S. F. Leaves of *Bauhinia blakeana* as indicators of atmospheric pollution in Hong Kong [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35: 3113-3120.
- [143] 王开燕, 张仁健, 王雪梅, 石磊, 刘阳. 北京市冬季气溶胶的污染特征及来源分析[J]. *环境化学*, 2006, 25(6):776-780.
- [144] Kim, K. H., Lee, J. H., Jang, M. S. Metals in airborne particulate matter from the first and second industrial complex area of Taejon city, Korea [J]. *Environmental Pollution*, 2002, 118: 41-51.
- [145] 樊曙先, 徐建强, 郑有飞, 谢学俭. 南京市气溶胶 PM_{2.5} 一次来源解析 [J]. *气象科学*, 2005, 25(6):587-593.
- [146] Ye, B. M., Ji, X. L., Yang, H. Z., Yao, X. H., Chan, C. K., Cadle, S. H., Chan, T., Mulawa, P. A. Concentration and chemical composition of PM_{2.5} in Shanghai for a 1-year period [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37: 499-510.
- [147] Kim, K. H., Choi, G. H., Kang, C. H., Lee, J. H., Kim, J. Y., Youn, Y. H., Lee, S. R. The chemical composition of fine and coarse particles in relation with the Asian Dust events [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37: 753-765.
- [148] Kim, D. H., Sohn, B. J., Nakajima, T., Takamura, T., Takemura, T., Choi, B. C., Yoon, S. C. Aerosol optical properties over East Asia determined from ground-based sky radiation measurements [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2004, 109 (D02209). doi: 10.1029/2003JD003387.
- [149] 张玉平, 杨世植, 赵强, 张玉亮. 新疆博斯腾湖地区气溶胶光学特性的观测分析[J]. *大气与环境光学学报*, 2007, 2(1):38-43.
- [150] 李韧, 季国良. 藏北高原五道梁地区的气溶胶特征[J]. *高原气象*, 2004, 23(4): 501-505.
- [151] Kim, J., Yoon, S. C., Jefferson, A., Kim, S. W. Aerosol hygroscopic properties during Asian dust, pollution, and biomass burning episodes at Gosan, Korea in April 2001 [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40: 1550-1560.
- [152] Aoki, K., and Fujiyoshi, Y. Sky Radiometer Measurements of Aerosol Optical Properties over Sapporo, Japan [J]. *Journal of the Meteorological Society of Japan*,

2003, 81(3): 493-513.

[153] Yabe, T., Holler, R., Tohno, S., and Kasahara, M. An Aerosol Climatology at Kyoto: Observed Local Radiative Forcing and Columnar Optical Properties [J]. *Journal of Applied Meteorology*, 2003, 42(6):841-860.

[154] 柯宗建, 汤洁. 北京上甸子秋冬季大气气溶胶的散射特征 [J]. *大气科学*, 2007, 31(3): 553-559.

[155] Li, Z., Goloub, P., Devaux, C., Gu, X., et al. Aerosol polarized phase function and single-scattering albedo retrieved from ground-based measurements [J]. *Atmospheric Research*, 2004, 71: 233-241.

[156] Bergin, M. H., Cass, G. R., Xu, J., Fang, C., Zeng, L. M., Yu, T., Salmon, L. G., Kiang, C. S., Tang, X. Y., Zhang, Y. H., Chameides, W. L. Aerosol radiative, physical, and chemical properties in Beijing during June 1999 [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2001, 106 (D16): 17969-17980.

[157] Xu, J., Bergin, M. H., Yu, X., Liu, G., Zhao, J., Carrico, C. M., Baumann, K. Measurement of aerosol chemical, physical and radiative properties in the Yangtze delta region of China [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36: 161-173.

[158] Ma, C. J., Tohno, S., Kasahara, M., et al. Properties of individual Asian dust storm particles collected at Kosan, Korea during ACE-Asia [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38(8): 1133-1143.

[159] Ro, C. U., Oh, K. Y., Kim, H. K., et al. Chemical speciation of individual atmospheric particles using low-Z electron probe X-ray microanalysis: characterizing "Asian Dust" deposited with rainwater in Seoul, Korea [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35(29): 4995-5005.

[160] Okada, K., Naruse, H., Tanaka, Y., et al. X-ray spectrometry of individual Asian dust-storm particles over the Japanese island and the North Pacific Ocean [J]. *Atmospheric Environment*, 1990: 1369-1378.

[161] Ma, C. J., Kasahara, M., Holler, R., et al. Characteristics of single particles sampled in Japan during the Asian dust storm period [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35(15): 2707-2714.

[162] Anderson, J. R., Buseck, E. R., Patterson, T. L. Characterization of the Bermuda tropospheric aerosol by combined individual-particle and bulk-aerosol analysis [J]. *Atmospheric Environment*, 1996, 30(2): 319-338.

[163] IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change). Radiative Forcing of Climate Change, 1994 [R]. Report of the IPCC, 1995

- [164] 刘立超, 沈志宝, 王涛, 周茅先, 矢吹贞代, 金山晋司. 敦煌地区沙尘气溶胶质量浓度的观测研究[J]. 高原气象, 2005, 24(5):765-771.
- [165] Wang, Y., Zhuang, G., Tang, A., Zhang, W., Sun, Y., Wang, Z., An, Z. The evolution of chemical components of aerosols at five monitoring sites of China during dust storms [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41: 1091-1106.
- [166] 盛立芳, 耿敏, 王园香, 高会旺, 石广玉, 于鹏. 2002 年春季沙尘暴对青岛大气气溶胶的影响[J]. 环境科学研究, 2003, 16(5): 11-13.
- [167] 王玮, 岳欣, 刘红杰, 潘志, 汤大钢, 王英, 杜尧国, 苏红梅, 钱枫, 坂本和彦. 北京市春季沙尘暴天气大气气溶胶污染特征研究[J]. 环境科学学报, 2002, 22(4): 494-498.
- [168] Chen, S. J., Hsieh, L. T., Kao, M. J., Lin, W. Y., Huang, K. L., Lin, C. C. Characteristics of particles sampled in southern Taiwan during the Asian dust storm periods in 2000 and 2001 [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38: 5925-5934.
- [169] Lee, B. K., Jun, N. Y., et al. Comparison of particulate matter characteristics before, during, and after Asian dust events in Incheon and Ulsan, Korea [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38: 1535-1545.
- [170] Kim, Y. J., Kim, K. W., Oh, S. J. Seasonal characteristics of haze observed by continuous visibility monitoring in the urban atmosphere of Kwangju, Korea [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2001, 70: 35-46.
- [171] Lee, C. T., Chuang, M. T., Chan, C. C., Cheng, T. J., Huang, S. L. Aerosol characteristics from the Taiwan aerosol supersite in the Asian yellow-dust periods of 2002 [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40: 3409-3418.
- [172] 牛生杰, 孙继明, 陈跃, 刘宏杰. 贺兰山地区春季沙尘气溶胶质量浓度的观测分析[J]. 高原气象, 2001, 20(1):82-87.
- [173] Wang, S., Yuan, W., Shang, K. The impacts of different kinds of dust events on PM₁₀ pollution in northern China [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40: 7975-7982.
- [173] Wang, Y., Zhuang, G., Sun, Y., An, Z. The variation of characteristics and formation mechanisms of aerosols in dust, haze, and clear days in Beijing [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40: 6579-6591.
- [174] Guo, Z. G., Feng, J. L., Fang, M., Chen, H. Y., Lau, K.H. The elemental and organic characteristics of PM_{2.5} in Asian dust episodes in Qingdao, China, 2002 [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38: 909-919.
- [175] 颜鹏, 毛节泰, 杨东贞, 刘桂清, 朱爱华, 俞向明, 刘国平. 临安一次沙

- 尘暴过程影响气溶胶物理化学特性演变的初步分析[J]. 第四纪研究, 2004, 24(4): 437-446.
- [176] Xin, J., Wang, S., Wang, Y., Yuan, J., Zhang, W., Sun, Y. Optical properties and size distribution of dust aerosols over the Tengger Desert in Northern China [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39: 5971-5978.
- [177] 李霞, 胡秀清, 崔彩霞, 李娟. 南疆盆地沙尘气溶胶光学特性及我国沙尘天气强度划分标准的研究[J]. *中国沙漠*, 2005, 25(4): 488-495.
- [178] Xu, J., Bergin, M. H., Greenwald, R., Schauer, J. J., Shafer, M. M., Jaffrezo, J. L., Aymoz, G. Aerosol chemical, physical, and radiative characteristics near a desert source region of northwest China during ACE-Asia [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2004, 109 (D19S03): doi:10.1029/2003JD004239.
- [179] 王明星, 张仁健. 大气气溶胶研究的前沿问题[J]. *气候与环境研究*, 2001, 6(1):119-124.
- [180] Houghton J. T. (eds.) *Climate Change 1995, The Science of Climate Change, Contribution of WGI to the Second Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change Cambridge University Press*[M]. 1996.
- [181] Dubovik, O. A., King, M. D. A flexible inversion algorithm for retrieval of aerosol optical properties from Sun and sky radiance measurements [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2000, 105: 20673-20696.
- [182] Tanré, D., Kaufman, Y. J., Holben, B. N., et al. Climatology of dust aerosol size distribution and optical properties derived from remotely sensed data in the solar spectrum [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2001, 106: 18205-18217.
- [183] Patterson, E. M., Gillette, D. A. Commonalities in measured size distributions for aerosols having a soil-derived component [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1997, 82 (D15): 2074-2082.
- [184] Eck, T. F., et al. Columnar aerosol optical properties at AERONET sites in central eastern Asia and aerosol transport to the tropical mid-Pacific [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2005, 110, D06202, doi: 10.1029/2004JD005274.
- [185] Zhang, D., Zang, J., Shi, G., et al. Mixture state of individual Asian dust particles at a coastal site of Qingdao, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37: 3895-3901.
- [186] 庄国顺, 郭敬华, 袁蕙, 赵承易. 2000年我国沙尘暴的组成、来源、粒径分布及其对全球环境的影响[J]. *科学通报*, 2001, 46: 895-901.
- [187] 周自江. 近45年中国扬沙和沙尘暴天气[J]. *第四纪研究*, 2001, 21(2):9-17.

- [188] Qiu, J., Yang, L. Variation characteristics of atmospheric aerosol optical depths and visibility in North China during 1980-1994 [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, 34: 603-609.
- [189] Chiapello, I., Prospero, J. M., Herman, J. R., Hsu, N. C. Detection of mineral dust over the North Atlantic Ocean and Africa. *Journal of Geophysical Research*, 1999, 104: 9277-9291.
- [190] Bergstrom, R. W., Pilewskie, P., Schmid, B., Russell, P. B. Estimates of the spectral aerosol single scattering albedo and aerosol radiative effects during SAFARI 2000 [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2003, 108(D13), 8474, doi: 10.1029/2002JD002435.
- [191] Jacobson, M. Z. Global direct radiative forcing due to multicomponent anthropogenic and natural aerosols [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2001, 106: 1551-1568.
- [192] Jacobson, M. Z. Isolating nitrated and aromatic aerosols and nitrated aromatic gases as sources of ultraviolet light absorption [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1999, 104: 3527-3542.
- [193] Zege, E. P., Ivanov, A. P., Katsev, I. L. Image transfer through a scattering medium [M]. Berlin: Springer, 1991.
- [194] 张秋菊, 王晓, 陈建民, 庄国顺. SO_2 与 Fe_2O_3 生成 $\text{Fe}(\text{II})(\text{aq})$ 和硫酸盐的复相反应机理. *高等学校化学学报* [J], 2006, 27(7): 1347-1350.
- [195] Usher, C. R., Al-Hosney, H., Carlos-Cuellar, S., Grassian, V. H. A laboratory study of the heterogeneous uptake and oxidation of sulfur dioxide on mineral dust particles [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2002, 107: 4713-4721.
- [196] Levin, Z., Ganor, E., Gladstein, V. J. The effects of Desert Particles coated with Sulfate on Rain Formation in the Eastern Mediterranean [J]. *Journal of Applied Meteorology*, 1996, 35: 1511-1523.
- [197] Chen, H. H., Kong, L. D., Chen, J. M., Zhang, R. Y., Wang, L. Heterogeneous uptake of carbonyl sulfide on hematite and hematite-NaCl mixtures [J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41: 6484-6490.
- [198] Yaacov, M., Judith, G. Heterogeneous reactions of minerals with sulfur and nitrogen oxides [J]. *Journal of Aerosol Science*, 1989, 20(3): 303-311.
- [199] Fu, H. B., Wang, X., Wu, H. B., Yin, Y., Chen, J. M. Heterogeneous Uptake and Oxidation of SO_2 on Iron Oxides [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111: 6077-6085.

- [200] Zhang, X. Y., Arimoto, R., An, Z. S. Dust emission from Chinese desert sources linked to variations in atmospheric circulation [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1997, 102(D23): 28041-28047.
- [201] Arimoto, R., Duce, R. A., Savoie, D. L., et al. Relationships among aerosol constituents from Asia and the North Pacific during PEM-West [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1996, 101(D1): 2011-2023.
- [202] Zhuang, G., Yi, Z., Duce, R. A., et al. Link between iron and sulfur cycles suggested by detection of iron (II) in remote marine aerosols [J]. *Nature*, 1992, 355(6360): 537-539.
- [203] Marin, J. H. Testing the iron hypothesis in ecosystems of the equatorial Pacific Ocean [J]. *Nature*, 1994, 371: 123-129.

附录

攻读博士学位期间论文发表情况

1. Xingna Yu, Tiantao Cheng, Jianmin Chen and Yongfu Xu. Physical and optical properties of columnar aerosols: a global comparison from AERONET observations. Atmospheric Science Research Progress (Editor-in-chief: Frank Columbus): Nova Science Publishers, Inc. (In press).
2. Xingna Yu, Tiantao Cheng, Jianmin Chen and Yan Liu. A comparison of dust properties between China continent and Korea, Japan in East Asia. Atmospheric Environment, 2006, 40 (30): 5787-5797.
3. Xingna Yu, Tiantao Cheng, Jianmin Chen and Yan Liu. Climatology of aerosol radiative properties in northern China. Atmospheric Research, 2007, 84, 132-141.
4. Xingna Yu, Tiantao Cheng, Yong Yin, Huxiong Cui, Jianmin Chen and Yongfu Xu. The influences of heterogeneous reaction on particle optical properties: a laboratory case of SO₂ on hematite and hematite-NaCl mixture. The 2nd International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering, 2008.
5. 于兴娜, 成天涛, 陈建民. 东亚地区春季大气气溶胶光学特性的研究. 第四届气溶胶技术研讨会暨第五届海峡两岸沙尘暴及环境治理研讨会论文集, 高雄, 2007, 281-287.
6. 于兴娜, 成天涛, 陈建民. 大气气溶胶光学特性的全球比较分析. 第十四届全国大气环境学术会议论文集, 昆明, 2007, 147-153.
7. 成天涛, 吕达仁, 于兴娜, 王庚辰, 陈建民. 浑善达克沙地沙尘气溶胶的化学元素组成及含量. 过程工程学报, 2006, 6(2):100-104.

项目资助

本论文受到国家自然科学基金委员会重点项目(40533017)和青年基金(40605001), 教育部重点项目(108050), 科技部 973 预演项目(07pj14018)及复旦青年科学基金的资助; 受到国家自然科学基金委员会面上项目(40775079)和海外合作基金(40728006)的部分资助。在此, 表示衷心感谢!

致 谢

本论文是在陈建民教授和成天涛副教授的悉心指导下完成。

首先感谢我的导师陈建民教授，他渊博的知识、严谨的治学态度和忘我的敬业精神使我深受教益，他在学业和生活上给我的孜孜教诲和关心，让我终身难忘。

忠心感谢指导教师成天涛副教授的精心培养、严格要求以及生活上的亲切关怀。成老师敏锐的思维，深邃的洞察力以及开拓性的研究思路，使我受益匪浅。他兢兢业业的工作作风和助人为乐的高尚情操深深感动着我。

我庆幸在人生的道路上能遇到这么好的两位导师，正是他们对科研倾注的热情以及投身科学的奉献精神使我感受到了作为一个科学工作者的伟大，激发了我在科学殿堂里探索的勇气，他们是我一生学习的榜样。在此，我对两位恩师致以崇高的敬意和由衷的感谢！

作为上海同济高廷耀环保科技发展基金会“第三届青年博士杰出人才奖学金”的获奖者，本论文有幸获得上海同济高廷耀环保科技发展基金会的大力资助。我谨向基金会所有成员表示衷心的感谢，向尊敬的高廷耀教授表示崇高的敬意！

在本论文的研究过程中，本系庄国顺教授、杨新教授、付洪波副教授、叶兴南副教授、董维阳、李想和陈宏等老师也给予了热心指导和帮助，在此深表谢意！感谢吴蓓莉老师提供的帮助以及生活上的关怀。

感谢本课题组的张秋菊、仁宇、尹勇、连进军、李梅、邵菁菁、陈海涵、沈建东和崔虎雄等同学给予的帮助和关心。感谢一起生活和学习的母锐敏和李萍博士，怀念曾经互相勉励的日子。

感谢我的家人在我多年的求学生涯中给予的生活和精神支持，是他们给了我前进的动力，给了我战胜困难的勇气，让我翻越一座座高山，在此表示最诚挚的谢意！

最后，再次向所有关心和帮助过我的老师、同学和朋友们表示真诚的谢意！

于兴娜

二零零八年四月十二日于上海