

中国不同区域大气气溶胶化学成分 浓度、组成与来源特征^{*1}

张小曳

ZHANG Xiaoye

中国气象科学研究院,北京,100081

Chinese Academy of Meteorological Sciences, Beijing 100081, China

2014-01-02 收稿,2014-09-25 改回.

张小曳. 2014. 中国不同区域大气气溶胶化学成分浓度、组成与来源特征. 气象学报,72(6):1108-1117

Zhang Xiaoye. 2014. Characteristics of the chemical components of aerosol particles in the various regions over China. *Acta Meteorologica Sinica*, 72(6):1108-1117

Abstract In order to obtain the overall chemical “picture” of the aerosol pollution in the various regions of China and discuss the further direction of pollution control, we need to assess and evaluate the concentration level, chemical composition and their sources region-by-region in China. Features of the chemical aerosol particles in China have been obtained, based on the analysis of the six major chemical components (sulfate, nitrate, ammonium, mineral aerosol, organic and element carbon) from the ground-based observation with all having at least one-year-long measurements. The four most hazy regions of the nine regions with characteristics of synchronous changing in visibility within China are also identified, which are the region south of Beijing (also called the Huabei Plain and Guanzhong Plain); the eastern China region with the Yangtze River Delta as its main body; the south China region with the Pearl River Delta as its main body; and also the region of Sichuan Basin. Of the PM₁₀ in China, three major components are accounted for 20%–38% of the total mass for mineral aerosol, 14%–24% for sulfate, and 11%–18% for organic carbon. The heaviest aerosol pollution was found in the Huabei and Guanzhong Plain region, with the annual mean concentrations of 35–47 μg/m³ of sulfate (which was much higher than the urban Beijing level of 13 to 18 μg/m³), 28–45 μg/m³ of organic carbon (about 1.8 factor higher than the Beijing level of 19–22 μg/m³), 19–22 μg/m³ for nitrate (2 times higher than the Beijing level of 9.9–12 μg/m³), 14–16 μg/m³ for ammonium (still one factor higher than the Beijing mean concentration of 6.2–8.4 μg/m³), and the 9.1–12 μg/m³ of elemental carbon which was similar with the level of Beijing. More than 50% mass of nitrate and organic carbon are attributable to coal-combustion, and the agricultural activity is the most important source for ammonium. In the urban areas of eastern, southern and northeastern China, the concentration levels of aerosol chemical components were similar to those in Beijing, but in the urban areas of the Sichuan Basin, the annual mean concentrations were higher than in Beijing, exhibiting heavy aerosol pollution there. In Lanzhou of northwestern China, the urban level concentrations of aerosol chemical components were also similar to that in Beijing, except for much lower concentration in elemental carbon and bit higher concentration of nitrate observed. In the remote desert area of northwestern China, the chemical concentrations of aerosol particles were far lower than in Beijing, while it is also true for the Tibetan and Yuannan-Guizhou Plateau. Coal-combustion, motor vehicle, sources for urban fugitive dust and agricultural activities are found to be the four major pollution sources by the aerosol chemical composition analysis in the different regions. Therefore, the future control countermeasures of atmospheric aerosol pollutants should be directed to the following: strengthening coal desulfurization in ad-

* 资助课题:国家重点基础研究发展计划 973 项目(2011CB403401)。

作者简介:张小曳,主要从事大气气溶胶研究。E-mail:xiaoye@cma.gov.cn

dition to the power generation industry, further reducing coal produced emissions of NO_x, organic carbon and its precursor gases, and effectively reducing ammonia emissions from agricultural activity with effectively limiting the formation of secondary aerosol, especially for sulfate and nitrate.

Key words Aerosol chemical component, China, Various region, Aerosol pollution control

摘要 为获得中国不同区域大气气溶胶化学组成的总体“图景”,进一步探讨污染治理方向,需要分区域评估其化学成分浓度水平、组成与来源特征。通过对近地层中国内陆大气气溶胶中6种主要化学成分(硫酸盐、硝酸盐、铵、有机碳、黑碳和矿物气溶胶)至少有1 a观测研究的评估分析,获得不同区域气溶胶化学成分质量浓度水平与组成的评估结果,认识到在气溶胶污染最严重的4大区域(即北京以南的华北与关中平原区域、以长三角为主体的华东区域、以珠三角为主体的华南区域以及四川盆地)的PM₁₀中矿物气溶胶(所占比例在20%—38%)、硫酸盐(14%—24%)、有机碳(11%—18%)是3个主要组分;其中华北与关中平原气溶胶污染在中国最重,硫酸盐浓度在35—47 μg/m³(远高于北京(13—18 μg/m³))、有机碳28—45 μg/m³(约是北京(19—22 μg/m³)的1.8倍)、硝酸盐19—22 μg/m³(约是北京(9.9—12 μg/m³)的2倍)、铵14—16 μg/m³(仍然比北京(6.2—8.4 μg/m³)高1倍),黑碳在北京和北京以南城市的浓度差别不大(9.1—12 μg/m³)。这其中燃煤对硝酸盐和有机碳气溶胶的贡献超过50%,农业活动是铵的最重要来源。华东、华南和东北城市区域气溶胶化学成分浓度水平与北京相近,但四川盆地城市站各组分浓度均高于北京,污染较重。西北兰州城市站,除了黑碳浓度低很多、硝酸盐浓度稍高外,其他气溶胶化学成分浓度水平与北京相当。西北偏远区域沙漠站点,各种气溶胶化学成分浓度都要远低于北京。青藏高原和云贵高原城市站气溶胶化学成分浓度与北京相比也明显偏低。不同区域气溶胶化学组成分析显示,燃煤、机动车、城市逸散性粉尘和农业活动是4个最需要关注的污染源,加强除发电行业外的燃煤脱硫,进一步消减燃煤氮氧化物、一次有机碳和挥发性有机物排放,并有效减少农业活动排放到大气中的氨,更有效限制硫酸盐和硝酸盐的形成是已有大气污染治理对策基础上,未来应特别关注的控制方向。

关键词 气溶胶化学成分, 中国, 各区域, 气溶胶污染控制

中图法分类号 P402

1 引言

源自不同排放源的大气气溶胶化学成分对于气溶胶污染控制的指示意义明显,且决定着气溶胶光学特性,并最终影响其天气气候效应。在人类活动影响不大的时期,气溶胶多为自然来源的背景气溶胶,其中来自中国北方和蒙古国南部,以及中亚和西亚的亚洲粉尘气溶胶(Zhang, et al, 1996, 2003)成为北半球中纬度大气气溶胶的主要组成成分(Duce, et al, 1980; Uematsu, et al, 1983)。通过对比全球不同城市和城郊区域至少有1 a粉尘气溶胶观测的数据(图1),发现亚洲特别是近地面矿物气溶胶的年均浓度较高,这其中伴随着风蚀过程产生亚洲粉尘的影响,也包括城市逸散性粉尘的贡献,它们包括没有充分燃烧的煤烟尘、道路开挖、未覆盖、建筑工地和水泥等工业活动产生的矿物气溶胶等(Zhang, et al, 2002)。

随着20世纪80年代中国改革开放,人类活动排放和形成的气溶胶大幅度增加,中东部近地面水

平能见度也明显下降(Zhang, et al, 2012)。通过对

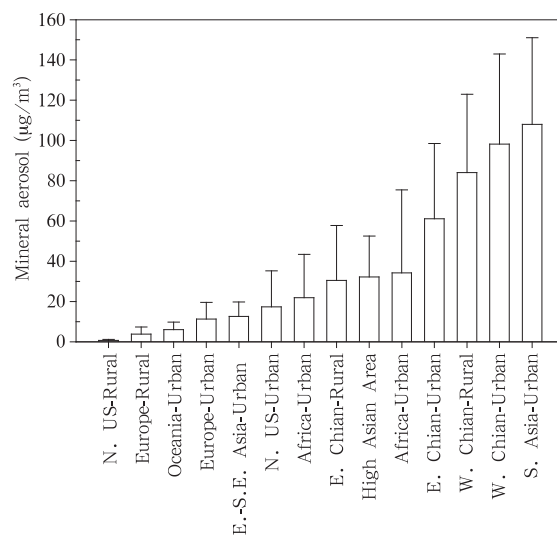


图1 全球不同区域近地面层矿物气溶胶年均质量浓度对比(Zhang, et al, 2012)

Fig. 1 Comparison of the annual mean mass concentration of mineral aerosol by ground-based measurements from the various regions of the world (Zhang, et al, 2012)

1957—2005年去除雨(雪)、雾(轻雾)和沙尘天之外,每天14时(北京时,下同)能见度变化的分析发现有9大区域能见度同步变化(Zhang, et al, 2012),其中4个区域能见度下降明显,它们是北京南面的华北与关中平原区域、以长三角为主体的华东区域、以珠三角为主体的华南区域及四川盆地,可视为霾的主要分布区域(图2中的区域II、III、V和VI)。

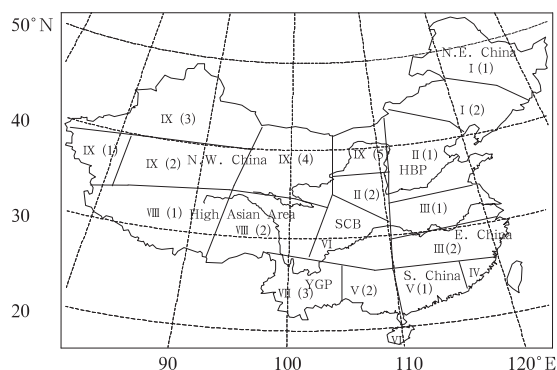


图2 对1957—2005年去除雨(雪)、雾(轻雾)和沙尘暴天之外,每天14时能见度做旋转经验正交函数分解提取主模态特征,获得的9个能见度变化同步的区域(Zhang, et al, 2012)

Fig. 2 Nine regions with characteristics of synchronous changing in visibility within China (The data are 14:00 BT surface visibility data from the 681 meteorological stations in China during 1957–2005. Visibility mode (principal component) coefficient distributions is resolved by REOF method; Zhang, et al, 2012)

2 中国不同区域大气气溶胶化学组成

华北与关中平原(能见度同步变化的区域II,图2),有至少1 a(表1)大气气溶胶化学组成的研究显示,矿物气溶胶是此区域城市站点PM₁₀中浓度最高(表1)和含量最大(图3)的组分,约占38%(河南省郑州)、35%(陕西省西安)、33%(河北省固城)。在北京的细气溶胶粒子中,矿物气溶胶虽不占主导地位,但也有约7%的贡献(表1)。矿物气溶胶在不同下垫面、不同混合状态和不同形状与粒度分布下,其散射和吸收效应也有所不同,矿物气溶胶对光的吸收作用为5%—14%已经在中国不同区域被发现(Zhang, et al, 2008b)。在华北区域的低温条件下,O₃与SO₂在矿物气溶胶表面还被发现存在协同效应使二次硫酸盐生成速率随着温度降低出现先加快

后减慢的趋势,直接影响大气中二次硫酸盐生成总量(Wu, et al, 2011)。矿物气溶胶还与2—3种酸性气体反应,在表面形成液膜,抑制新粒子形成,并促使更多的硫酸盐和硝酸盐在其表面转化(Li, et al, 2011)。研究还发现矿物气溶胶因非均相反应形成的酸性液态表面对气液反应过程有一定的催化作用,同时氧化剂的存在可以显著提高反应速率,促进二次有机气溶胶的形成(Liu, et al, 2012)。矿物气溶胶浓度较高,不仅有亚洲粉尘的贡献,还有大量逸散性粉尘加入,其参与非均相化学反应导致的其在云雾形成和天气气候变化中的作用,值得进一步研究。

硫酸盐气溶胶对太阳辐射有较强的散射作用,最新全球硫酸盐与辐射相互作用导致的辐射强迫估算约为-0.4(-0.6—-0.2)W/m²(Boucher, et al, 2013),显示其对气候系统的冷却作用。在华北与关中平原,硫酸盐占PM₁₀的比例为14%—17%(图3),从2006和2007年的硫酸盐平均浓度(表1)来看,城市站点硫酸盐浓度较高的包括西安(47 μg/m³)、郑州(44 μg/m³)、固城(35 μg/m³)。不同观测获得的北京近些年细气溶胶粒子中硫酸盐浓度水平为13—18 μg/m³,远低于其南面的郑州、西安和河北固城。西安在2006和2007年的浓度虽仍然较高(Zhang, et al, 2012),但与1996—1998年(Zhang, et al, 2002)相比已经有明显下降(表1)。城市大气中硫酸盐浓度较高与多数区域能源结构中煤所占比例超过70%有关,燃煤是硫酸盐气溶胶的主要来源,也是区域性雾-霾天气形成、空气污染影响天气气候的一个主要贡献者。而预测到2050年,中国煤的使用仍将总体超过50%(大气环境保护战略专题组, 2010),硫酸盐浓度较高的状况不会因此有明显的改变。从硫酸盐气溶胶前体物的排放量分布看,中国SO₂排放强度较高的是东北、华北及华东、华南等工业发达、人口众多的区域,而面积广大的西部地区及内蒙古则因为地广人稀、工业用煤少的原因,排放强度也较低(Cao, et al, 2011; Zhang, et al, 2009)。

碳气溶胶包括有机碳(Organic Carbon, OC)和黑碳(或元素碳, Elemental Carbon, EC)两种,二者有许多共同的排放源,例如煤、石油等化石燃料燃烧,还有生物质燃烧源(Cao, et al, 2011)。最新估算认为来自化石燃料和生物燃料排放的一次有机碳

表1 中国陆地不同区域近地面大气气溶胶中6种主要化学成分质量浓度*(单位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)
 Tabel 1 The mass concentrations for the 6 major chemical components in the atmosphere near the ground in the different regions over China

粒径切割	能见度同步变化区域** 采样位置及时间	数据描述	浓度						文献
			SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+	矿物气溶胶	OC	EC	
区域(II)—华北与关中平原大城市站点									
PM ₁	北京(2008年)	四季均值	14	12	8		19		(Zhang, et al, 2013)
PM ₁	北京(2007年6月—2008年6月)	2226小时均值	13	11	6.7	6.1	22	9.2	(张小曳, et al, 2012)
PM _{2.5}	北京(2001—2003年)	5站均值(2001—2003年)	16	11	8.4				(Wang, et al, 2005)
PM _{2.5}	北京(1999—2000年)	车公庄	18	10	6.2				(Yao, et al, 2002)
		清华大学	17	9.9	6.5				
城市站点									
PM ₁₀	固城(河北)(2006和2007年)	24个月均值(2006和2007年)	35	20	15	81	37	11	(Zhang, et al, 2012)
PM ₁₀	郑州(河南)(2006和2007年)	24个月均值(2006和2007年)	44	22	16	102	28	9.1	(Zhang, et al, 2012)
PM ₁₀	西安(陕西)(2006和2007年)	24个月均值(2006和2007年)	47	19	14	122	45	12	(Zhang, et al, 2012)
TSP	西安(陕西)(1996—1998年)	四季均值	117	34	55				(Zhang, et al, 2002)
城郊站点									
PM _{2.5}	青岛(山东)(1997—2000年)	四季均值	47	4.5	5.8				(Hu, et al, 2002)
区域(III)—华东大城市站点									
TSP	上海(2003年9月—2005年1月)		18	14	5.7				(Wang, et al, 2006)
PM _{2.5}	上海(1999年3月—2000年3月)		14	5.8	5.7				(Ye, et al, 2003)
PM _{2.5}	上海(1999—2000年)	海南路站	16	6.8	6.6				(Yao, et al, 2002)
		同济站	15	6.5	6.2				
PM ₁₀	上海(1999—2000年)	两站均值	16	6.7	6.4				(Yao, et al, 2002)
PM ₁₀	南京(2001年2—12月)	5站均值	18	9.1	11				(Wang, et al, 2003)
城郊站点									
PM ₁₀	临安(浙江)(2006和2007年)	24个月均值(2006和2007年)	22	8.8	6.8	33	15	4.2	(Zhang, et al, 2012)
PM ₁₀	常德(湖南)(2006和2007年)	24个月均值(2006和2007年)	27	7.9	7.5	40	14	2.7	(Zhang, et al, 2012)
PM ₁₀	金沙(湖北)(2006和2007年)	24个月均值(2006和2007年)	27	6.8	7.6	28	15	2.9	(Zhang, et al, 2012)
区域(V)—华南城市站点									
PM ₁₀	番禺(广东)(2006和2007年)	24个月均值(2006和2007年)	25	11	7.8	39	21	7.5	(Zhang, et al, 2012)

续表 1
Table 1 (Continued)

粒径 切割	能见度同步 变化区域**	数据描述	浓度						文献
	采样位置及时间		SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	矿物 气溶胶	OC	EC	
区域(V)—华南 城市站点									
PM ₁₀	南宁(广西) (2006和2007年)	24个月均值 (2006和2007年)	21	5.1	5.5	22	18	3.9	(Zhang, et al, 2012)
PM _{2.5}	广东(2002年10月—2003年6月)	广州样点	15	4.0	4.5				(Hagler, et al, 2006)
		深圳样点	10	2.3	3.2				
		中山样点	12	1.8	3.3				
		香港城市样点	9.3	1.0	2.6				
TSP and PM ₁₀	香港 (1995—1996年)	海岸站	6.9	2.2	0.96				(Cheng, et al, 2000)
PM _{2.5}	广东(2002年10月—2003年6月)	城郊站							(Hagler, et al, 2006)
		从化样点	10	0.30	2.4				
		香港 城郊样点	9.2	0.50	2.3				
区域(VI)—四川盆地 城市站点									
PM ₁₀	成都(四川) (2006和2007年)	24个月均值 (2006和2007年)	40	15	14	85	36	11	(Zhang, et al, 2012)
区域(I)—东北 城市站点									
PM ₁₀	大连(辽宁) (2006和2007年)	24个月均值 (2006和2007年)	23	13	7.7	62	20	5.3	(Zhang, et al, 2012)
PM ₁₀	龙凤山(黑龙江) (2006和2007年)	城郊站点							(Zhang, et al, 2012)
		24个月均值 (2006和2007年)	10	4.9	2.6	19	16	2.3	
区域(IX)—西北 城郊站点									
PM ₁₀	皋兰山(甘肃) (2006和2007年)	24个月均值 (2006和2007年)	16	18	6.4	83	19	3.8	(Zhang, et al, 2012)
PM ₁₀	敦煌(甘肃) (2006和2007年)	沙漠站							(Zhang, et al, 2012)
		24个月均值 (2006和2007年)	7.6	2.4	0.66	86	30	3.9	
PM ₁₀	阿克达拉(新疆) (2004—2005年)	遥远背景站	3.3	0.58	0.60	4.7	2.9	0.35	(Qu, et al, 2009)
区域(VIII)—青藏高原 城市站点									
PM ₁₀	拉萨(西藏) (2006和2007年)	24个月均值 (2006和2007年)	3.1	2.2	3.6	38	22	3.9	(Zhang, et al, 2012)
区域(VII)—云贵高原 城市站点									
TSP	贵阳(贵州) (2003年)		22	3.0	3.8				(Xiao, et al, 2004)
PM ₁₀	香格里拉(云南) (2004—2005年)	遥远背景站点							(Qu, et al, 2009)
		24个月均值 (2004—2005年)	1.6	0.45	0.15	0.85	3.1	0.34	

* 所有数值至少包括一年四季的观测, ** (Zhang, et al, 2012)

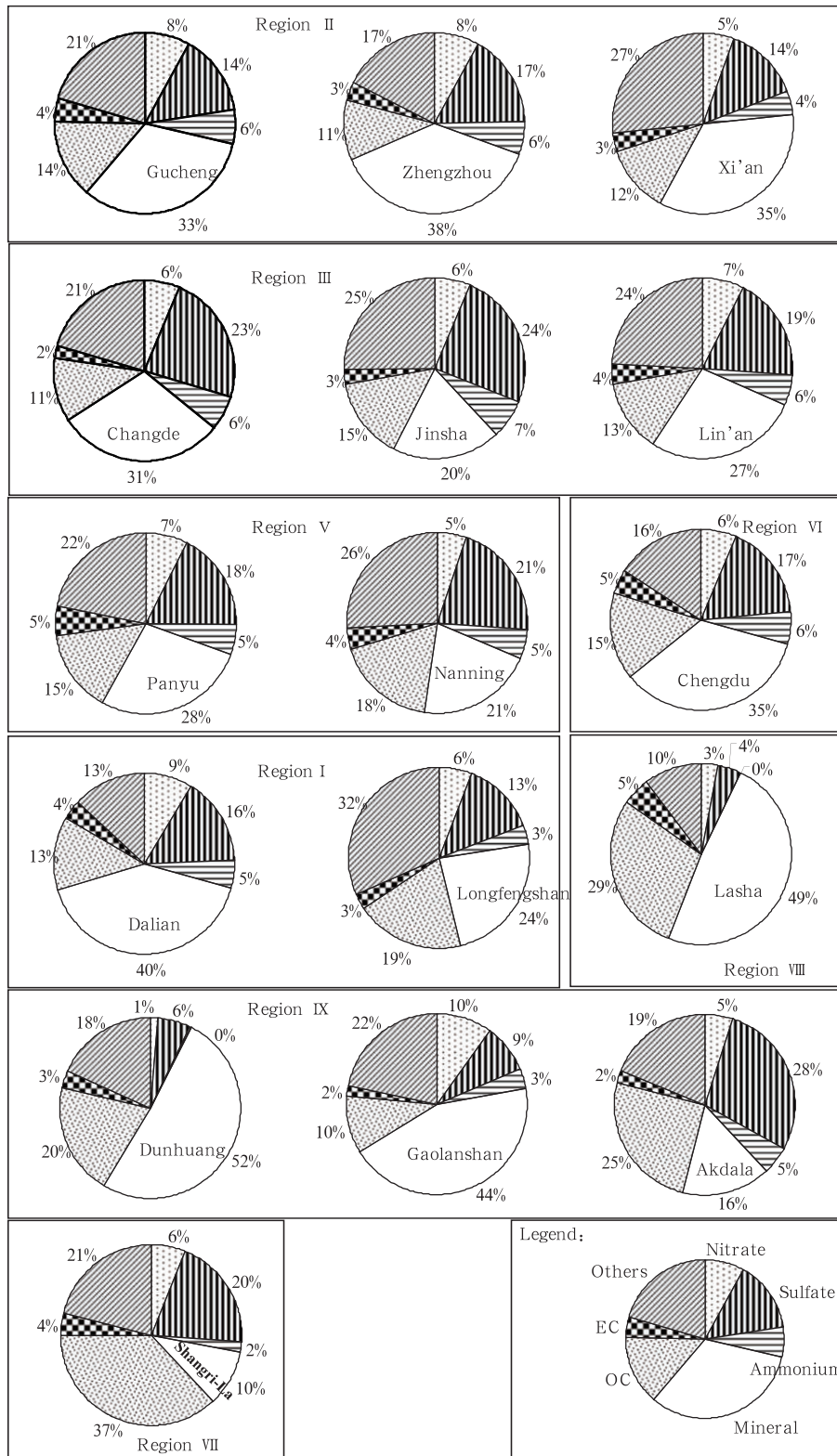


图3 在能见度同步变化的区域(分区见图2)中2006和2007年24个月平均的PM₁₀中各主要气溶胶化学组成
 Fig.3 Chemical compositions of PM₁₀ in the different China regions each with characteristics of synchronous changing with visibility (for the regions division see Fig. 2), the aerosol particles were collected during 2006 and 2007

和黑碳气溶胶的全球辐射强迫分别约为 -0.09 和 $+0.40 \text{ W/m}^2$, 二次有机碳的辐射强迫约为 -0.03 W/m^2 , 生物质燃烧产生的辐射强迫中有机碳和黑碳的贡献基本抵消(Boucher, et al, 2013), 显示出各种化学成分净强迫值对气溶胶辐射强迫评估的重要性。从表 1 可知, 华北与关中平原有机碳和黑碳在 PM_{10} 中所占比例分别在 $11\%—14\%$ 和 $3\%—4\%$, 此区域有机碳气溶胶浓度也是北京以南的城市(西安、固城和郑州)较高的(有机碳浓度 $28—45 \mu\text{g/m}^3$), 约是北京有机碳浓度($19—22 \mu\text{g/m}^3$)的 1.8 倍。黑碳在北京和其周边城市的浓度差别不大($9.1—12 \mu\text{g/m}^3$), 说明两个区域的排放强度差别不大。在中国直接排放出的碳气溶胶中, 化石燃料燃烧排放物中有机碳与黑碳比值为 2.0、汽油燃烧为 1.4、柴油燃烧为 1.4、生物质燃烧为 3.3(Cao, et al, 2006), 而中国城市大气中有机碳与黑碳的平均比值在 $3.1—3.9$ (Zhang, et al, 2008a), 表明城市碳气溶胶主要还是反映了排放的情况。从排放源清单看燃煤对有机碳的贡献超过 50% 。

中国城郊站点观测到的有机碳与黑碳比值(平均为 $5.2—6.1$)要远高于中国和亚洲城市大气中报道的比值(Zhang, et al, 2012)。因露天燃烧生物质排放出的气溶胶中, 有机碳与黑碳的比值为 7.1, 其中冬季为 8.9、春季 8.0、夏季 5.6 和秋季 5.9(Cao, et al, 2006), 中国区域混合气溶胶中较高的有机碳与黑碳比值可能与此有关。此外, 还有一个重要的来源是二次转化的有机碳气溶胶(SOC), 在中国区域站点观测到的总有机碳中, 有机碳气溶胶的贡献占 $55\%—60\%$ (Zhang, et al, 2008a, 2012)。有机碳气溶胶的测定、估算和在数值模式中模拟不确定性很大, 这是气溶胶散射效应可能被低估的一个重要原因。

硝酸盐气溶胶在华北与关中平原所占比例为 $5\%—8\%$ (图 3), 城市中浓度较大的仍然是郑州、固城和西安($19—22 \mu\text{g/m}^3$), 北京仍然是此区域中硝酸盐浓度较低的大城市(约为 $11 \mu\text{g/m}^3$), 尽管北京的机动车保有量是区域中最大; 其中西安 2006—2007 年的硝酸盐浓度(Zhang, et al, 2012)与 1996—1998 年(Zhang, et al, 2002)相比已有明显下降(表 1)。从机动车保有量最大的北京其硝酸盐气溶胶浓度仅相当于周边省份的 $1/2$ 看, 此区域硝酸盐不仅来自机动车的贡献, 来自燃煤的贡献应该更大。就全球来看, 硝酸盐气溶胶的前体气体 NO_x 主

要来源于天然源, 但城市大气中的 NO_x 多来自人类活动使用的化石燃料燃烧, 如汽车等流动源, 工业窑炉等固定源。由于近些年中国经济的高速发展, 化石燃料的用量连年攀升, 使得源于化石燃料燃烧排放的 NO_x 等污染物的排放量也在逐年升高(Ohara, et al, 2007)。虽然中国环境保护部在新建电厂推广“低氮燃烧技术”(控制燃烧温度, 降低 NO_x 的生成量), 但除北京外, 其南面的多数城市还没有完全实现燃煤脱氮, 这可能是导致华北与关中平原硝酸盐气溶胶浓度仍然较高的主要原因。硝酸盐气溶胶全球辐射气候效应最新估算值为 -0.11 W/m^2 , 是对气候系统施以冷却效应的另一个主要气溶胶组分。

铵通常与硫酸根和硝酸根结合形成硫酸盐和硝酸盐, 在华北和关中平原由于存在大量农田, 再加上大城市人口众多和废物处置量大(Cao, et al, 2011), 使得此区域铵的浓度也较高, 通常占 PM_{10} 的 $4\%—6\%$ (图 3), 其中农业源起主导作用(Cao, et al, 2011)。与硝酸盐类似, 此区域城市中铵浓度在郑州、固城和西安($14—16 \mu\text{g/m}^3$)仍然高于北京 1 倍($6.2—8.4 \mu\text{g/m}^3$)(表 1)。西安在 2006 和 2007 年的铵浓度(Zhang, et al, 2012)与 1996—1998 年(Zhang, et al, 2002)相比已有明显下降。

大气中的铵根离子是大气中硫酸盐和硝酸盐形成的主要限制因素, 因为来自燃煤和燃油排放到大气中的 SO_2 和 NO_x 等只有在大气中有充分氨气存在的情况下才会有效形成大气中的两种重要的气溶胶组分——硫酸盐和硝酸盐气溶胶。有效减少大气中氨的含量是未来进一步减少雾、霾改善空气质量的优先方向之一。

以长三角为主体的华东区域(能见度同步变化的区域 III, 图 2), 从表 1 可以看出像上海、南京这样的大城市硫酸盐、硝酸盐、铵的浓度水平与北京相当, 但在北京以南的华北和关中平原城市(固城、郑州和西安), 其硫酸盐、硝酸盐和铵的浓度是华东上海等大城市的 2—3 倍。对比华东区域城郊站点(临安、常德和金沙)和华北区域城郊站点(青岛站)这 3 种气溶胶浓度基本类似, 表明华北区域城市和城郊中这些二次气溶胶的差别要大于华东区域, 也表明排放对华北这些气溶胶的控制作用较大, 因为排放量城市还是要远大于城郊。

在华东区域, 城郊区域站点气溶胶化学组成与华北中等城市(例如: 固城)最大的不同在于矿物气

溶胶占 PM_{10} 比例低于 30% (平均约为 26%), 且质量浓度较低 ($28-40 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 这也远低于华北城市 (固城、郑州和西安) 的矿物气溶胶浓度。同时硫酸盐浓度虽远低于华北一关中平原, 但在 PM_{10} 中所占比例上升 (19%—24%), 这主要和矿物气溶胶比重下降有关 (图 3)。

以珠三角为主体的华南区域 (能见度同步变化的区域 V, 图 2), 对比表 1 中 2006 和 2007 年有 24 个月数据均值的 6 种气溶胶化学成分质量浓度, 发现广东番禺和北京的浓度基本相当, 硫酸盐甚至番禺还要稍高。与北京以南的河北固城相比, 番禺矿物气溶胶浓度只相当于固城的 1/2。与北京相比, 华南区域广西南宁各气溶胶化学成分浓度也要稍低于北京, 特别是黑碳和硝酸盐的浓度要明显低于北京, 硫酸盐稍高。但和华北的城市 (固城、郑州和西安) 相比, 华南城市站番禺和南宁的浓度要低很多。华南区域测得的 2002 年之前各种气溶胶化学成分的浓度要低很多 (表 1), 说明 2006 和 2007 年污染有所加重。

华南城市站点与华东城郊站点 PM_{10} 中各气溶胶化学组成所占比例基本类似, 有机碳比例稍高 (图 3)。

四川盆地 (能见度同步变化的区域 VI, 图 2), 成都站 2006 和 2007 年观测的平均值显示 (表 1), 其硫酸盐、铵、有机碳浓度要显著高于北京, 硝酸盐和黑碳也稍高; 矿物气溶胶浓度水平与北京以南的河北相当, 稍低于河南与西安, 显示出四川盆地气溶胶污染较重。四川盆地气溶胶季节变化不显著, 被认为本地气溶胶相对“隔绝” (Zhang, et al, 2008a), 这有利于气溶胶不断积累、老化, 在气象条件达到饱和时气溶胶活化为云雾的凝结核, 参与形成云雾, 并积累导致污染不断加重的“恶性循环”。

四川盆地成都站点 PM_{10} 中各气溶胶的化学组成与华北一般城市基本类似 (图 3)。

东北 (能见度同步变化的区域 I, 图 2), 表 1 显示的城市站点大连各种气溶胶化学成分的质量浓度水平与北京相当, 但硫酸盐稍高, 黑碳稍低, 且在大连仍有稍低于河北固城的矿物气溶胶浓度, 表明城市逸散性粉尘在大连仍不容忽视, 其中来源的进一步定量解析工作需要加强。

东北城郊站点龙凤山各气溶胶化学成分浓度仅相当于北京的 40%—80%, 黑碳仅约为北京的 25%。矿物气溶胶的浓度与广西南宁的水平相当。

城市站点大连 PM_{10} 中各气溶胶化学组成与较污染的华北固城相当, 龙凤山较大连矿物气溶胶所占比例下降近一半 (图 3)。

西北 (能见度同步变化的区域 IX, 图 2), 表 1 显示在高于城市边界层但离兰州城很近的城郊站点皋兰山, 除了黑碳浓度低很多, 矿物气溶胶高很多外, 其他气溶胶化学成分的浓度水平与北京相当。位于库木塔格沙漠边缘的敦煌站点, 除矿物气溶胶外, 各种气溶胶化学成分的浓度都要远低于北京, 尤其是硝酸盐和铵的浓度更低, 但有机碳浓度稍高, 显示出当地生物质燃烧的贡献。西北边陲的新疆阿克达拉站点 (表 1), 各种气溶胶化学成分的质量浓度均很低, 可视为西北部背景气溶胶化学成分浓度水平。

西北区域 PM_{10} 中各气溶胶化学组成与其他区域最大的不同是矿物气溶胶起主导作用 (图 3)。

青藏高原 (能见度同步变化的区域 VIII, 图 2), 拉萨站除了有机碳气溶胶浓度水平与北京相当外, 硫酸盐和硝酸盐是北京的 1/5, 铵和黑碳低 1/2, 但矿物气溶胶浓度约为 $22 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 表明高原上 PM_{10} 中有一定程度矿物气溶胶的贡献。

拉萨 PM_{10} 中各气溶胶化学成分浓度较低, 因矿物气溶胶浓度较高, 故其占到 PM_{10} 的约 50% (图 3)。

云贵高原 (能见度同步变化的区域 VII, 图 2), 贵阳城市站点的硫酸盐浓度 ($22 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 高于北京 (平均约为 $16 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 这与西南区域燃煤中含硫量较高有关。硝酸盐和铵分别是北京的 1/4 和 1/2。西南边陲的云南香格里拉站点, 各种气溶胶化学成分浓度均很低, 可视为西南部区域背景气溶胶化学成分的浓度水平。

香格里拉站点 PM_{10} 中各气溶胶化学成分浓度较低, 相对而言有机碳和硫酸盐气溶胶比重较大, 分别约为 37% 和 20% (图 3)。

3 讨论与总结

中国区域大气气溶胶浓度高, 组成复杂, 其对大气动力、热力, 云雾微物理过程, 云降水产生的影响可能较全球其他区域更大, 也出现了许多新的现象和问题。通过对中国不同区域大气气溶胶中 6 种主要化学成分研究成果的评估分析发现, 在此方面取得了不少研究成果, 但研究多分散在一些区域, 观测时间短 (有至少 1 a 以上, 包含四季的研究不多), 对许多方面的研究还有待深入。

20 世纪 80 年代以来, 非雨 (雪)、雾 (轻雾) 和沙

尘暴天的近地面水平能见度变化在中国的9大区域内有同步变化的特点,其中4个区域能见度下降明显,即:华北与关中平原(区域II)、以长三角为主体的华东(区域III)、以珠三角为主体的华南(区域V)、四川盆地(区域VI),以及紧随其后的东北区域(区域I)。而青藏高原(区域VIII)、云贵高原(区域VII)和西北区域(区域IX)的能见度变化不大(图2)。

非雨(雪)、雾(轻雾)和沙尘暴天的能见度下降主要是因大气气溶胶浓度的升高所致,对比中国大气气溶胶与全球其他区域气溶胶发现(Zhang, et al, 2012),最大的不同是矿物气溶胶浓度高,其主要是受干旱区产生的亚洲粉尘和城市逸散性粉尘的共同影响。仅背景大气矿物气溶胶浓度就和欧美城市的气溶胶浓度相当甚至更高,华北和西北矿物气溶胶浓度的年平均值为80—85 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,从包括长三角的南方城市区域到东部和东北部的城郊区域,浓度为20—40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。在欧美和东亚到东南亚的城市区域其浓度为10—20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,城郊区域一般在10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下。矿物气溶胶组分在华北与关中平原占 PM_{10} 的33%—38%,在西北(敦煌、兰州皋兰山)这一比例甚至达到50%—60%。不同区域 PM_{10} 中矿物气溶胶浓度与全球其他区域相比明显偏高,是气溶胶化学组成的另一特点,矿物气溶胶不仅贡献了 $\text{PM}_{2.5}$ — PM_{10} 多数气溶胶粒子,也对 $\text{PM}_{2.5}$ 有不容忽视的贡献。在矿物气溶胶表面发生的非均相化学反应导致更多二次气溶胶形成,并可能使其参与到云雾的形成等问题,也是未来特别值得关注的研究。

6种主要气溶胶化学成分与全球其他区域的对比显示(Zhang, et al, 2012),北美和欧洲的城郊区域,6种最主要气溶胶粒子浓度总和为5—15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、城市区域为22—37 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,要低于东亚至东南亚城市区域的42 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、西部城郊和城市区域的23和67 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、东部城郊和城市区域的62和153 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、以及南亚城市区域的238 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

内陆以华北区域大城市北京为基准(硫酸盐浓度13—18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、硝酸盐9.9—12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、铵6.2—8.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、有机碳19—22 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、黑碳9.1—12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$),发现长三角区域大城市上海的大气硫酸盐(14—18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、硝酸盐(5.8—14 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、铵(5.7—6.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)的浓度水平与北京相当,华东区域城郊站点和华北区域城郊站点这3种气溶胶浓度也相当,但华北与关中平原城市的气溶胶浓度较高,

说明华北气溶胶污染的最大贡献者是北京南面省份的城市。

对比以珠三角为主体的华南区域,发现广东番禺的气溶胶化学成分浓度水平(硫酸盐25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、硝酸盐11 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、铵7.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、有机碳21 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、黑碳7.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)也和北京相当;中国东北大连,各种气溶胶化学成分的质量浓度水平(硫酸盐23 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、硝酸盐13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、铵7.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、有机碳20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、黑碳5.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)与北京也相当,但硫酸盐稍高、黑碳稍低,且在大连仍有稍低于河北固城的矿物气溶胶浓度,表明城市的逸散性粉尘在大连仍不容忽视。

霾严重的四川盆地,成都站的平均值显示其硫酸盐(40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、铵(14 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、有机碳(36 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)浓度要显著高于北京,硝酸盐(15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)和黑碳(11 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)稍高于北京,表明四川盆地的大气气溶胶污染水平较高。

西北城市站点附近、城市边界层上部的皋兰山站,除了黑碳低很多(3.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、硝酸盐(18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)高一些外,其他气溶胶化学成分的浓度(硫酸盐16 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、铵6.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、有机碳19 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)与北京相当。西北库木塔格沙漠边缘的敦煌站,各种气溶胶化学成分的浓度(硫酸盐7.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、硝酸盐2.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、铵0.66 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、黑碳3.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)总体上都要远低于北京,尤其是硝酸盐和铵的浓度更低,但有机碳浓度(30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)稍高。青藏高原和云贵高原,气溶胶化学组成与北京相比都明显偏低。

通过对不同区域大气气溶胶化学组成及来源分析,显示气溶胶污染有4大最主要的来源,即燃煤、机动车、城市的逸散性粉尘和主要因农业活动产生的氨气排放。对燃煤的控制要靠长期的努力,要靠能源结构的调整,以及保证在各种行业(不只是电力行业)燃烧过程中脱硫、脱硝和除尘设备能够真正高效、稳定及可核查地运行。

对机动车污染的控制很重要,一是机动车直接排放造成了污染,还有就是其排放增加了大气氧化性,使更多二次气溶胶形成,但对机动车污染控制不应片面夸大其在总的大气污染控制中的作用。整体大气污染中除了机动车,还有就是来自城市各项活动产生的其他污染(包括加油、装修、油漆涂料使用、生物质作为燃料的燃烧、在露天的燃烧、其他工业活动的排放),以及来自城市逸散性粉尘的贡献等,这些都不应被放在次要的位置。

在9大区域内能见度有同步变化的特点,指示出污染区域协同控制的重要性。在重污染即将来临时,需要区域一起行动,需要根据雾、霾预报不同省市先后行动。对污染源排放的消减和控制需要通过长期努力实现,而这关键在于政府的决心,需要走一条国民生产总值一定增长与空气质量转好的均衡发展之路。建议自然科学家、社会科学家和政府决策者一起来深入研究和细致分析体制、机制等方面的问题,由政府做出系统性的科学决策。

致谢:感谢中国气象局大气成分观测网(CAWNET)对观测的支持。

参考文献

- 大气环境保护战略专题组. 2010. 中国环境宏观战略研究, 大气环境保护战略. 中国环境保护部
- 张小曳, 张养梅, 曹国良. 2012. 北京 PM₁ 中的化学组成及其控制对策思考. 应用气象学报, 23(3): 257-264
- Boucher O, Randall D, Artaxo P, et al. 2013. Clouds and Aerosols, Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Cambridge: Cambridge University Press
- Cao G L, Zhang X Y, Zheng F C. 2006. Inventory of black carbon and organic carbon emissions from China. Atmos Environ, 40(34): 6516-6527
- Cao G L, Zhang X Y, Gong S L, et al. 2011. Emission inventories of primary particles and pollutant gases for China. Chinese Sci Bull, 56(8): 781-788
- Cheng Z L, Lam K S, Chan L Y, et al. 2000. Chemical characteristics of aerosols at coastal station in Hong Kong. I: Seasonal variation of major ions, halogens and mineral dusts between 1995 and 1996. Atmos Environ, 34(17): 2771-2783
- Duce R A, Unni C K, Ray B J, et al. 1980. Long-range atmospheric transport of soil dust from Asia to the tropical North Pacific: Temporal variability. Science, 209(4464): 1522-1524
- Hagler G S W, Bergin M H, Salmon L G, et al. 2006. Source areas and chemical composition of fine particulate matter in the Pearl River Delta region of China. Atmos Environ, 40(20): 3802-3815
- Hu M, He L Y, Zhang Y H, et al. 2002. Seasonal variation of ionic species in fine particles at Qingdao. Atmos Environ, 36(38): 5853-5859
- Li W J, Li P R, Sun G D, et al. 2011. Cloud residues and interstitial aerosols from non-precipitating clouds over an industrial and urban area in northern China. Atmos Environ, 45(15): 2488-2495
- Liu Z, Wu L Y, Wang T H, et al. 2012. Uptake of methacrolein into aqueous solutions of sulfuric acid and hydrogen peroxide. J Phys Chem A, 116(1): 437-442
- Ohara T, Akimoto H, Kurokawa J, et al. 2007. An Asian emission inventory of anthropogenic emission sources for the period 1980-2020. Atmos Chem Phys, 7(16): 4419-4444
- Qu W J, Zhang X Y, Arimoto R, et al. 2009. Aerosol background at two remote CAWNET sites in western China. Sci Total Environ, 407(11): 3518-3529
- Uematsu M, Duce R A, Prospero J M, et al. 1983. Transport of mineral aerosol from Asia over the North Pacific Ocean. J Geophys Res, 88(C9): 5343-5352
- Wang G H, Wang H, Yu Y J, et al. 2003. Chemical characterization of water-soluble components of PM₁₀ and PM_{2.5} atmospheric aerosols in five locations of Nanjing, China. Atmos Environ, 37(21): 2893-2902
- Wang Y, Zhuang G S, Tang A H, et al. 2005. The ion chemistry and the source of PM_{2.5} aerosol in Beijing. Atmos Environ, 39(21): 3771-3784
- Wang Y, Zhuang G S, Zhang X Y, et al. 2006. The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of PM_{2.5} and TSP aerosol in Shanghai. Atmos Environ, 40(16): 2935-2952
- Wu L Y, Tong S R, Wang W G, et al. 2011. Effects of temperature on the heterogeneous oxidation of sulfur dioxide by ozone on calcium carbonate. Atmos Chem Phys, 11(13): 6593-6605
- Xiao H Y, Liu C Q. 2004. Chemical characteristics of water-soluble components in TSP over Guiyang, SW China, 2003. Atmos Environ, 38(37): 6297-6306
- Yao X H, Chan C K, Fang M, et al. 2002. The water-soluble ionic composition of PM_{2.5} in Shanghai and Beijing, China. Atmos Environ, 36(26): 4223-4234
- Ye B M, Ji X L, Yang H Z, et al. 2003. Concentration and chemical composition of PM_{2.5} in Shanghai for a 1-year period. Atmos Environ, 37(4): 499-510
- Zhang Q, Streets D G, Carmichael G R, et al. 2009. Asian emissions in 2006 for the NASA INTEX-B mission. Atmos Chem Phys, 9(14): 5131-5153
- Zhang X Y, Zhang G Y, Zhu G H, et al. 1996. Elemental tracers for Chinese source dust. Sci China (Earth Sci), 39(5): 512-521
- Zhang X Y, Cao J J, Li L M, et al. 2002. Characterization of atmospheric aerosol over Xi'an in the south margin of the Loess Plateau, China. Atmos Environ, 36(26): 4189-4199
- Zhang X Y, Gong S L, Zhao T L, et al. 2003. Sources of Asian dust and role of climate change versus desertification in Asian dust emission. Geophys Res Lett, 30(24): doi: 10.1029/2003GL018206
- Zhang X Y, Wang Y Q, Zhang X C, et al. 2008a. Carbonaceous aerosol composition over various regions of China during 2006. J Geophys Res, 113(D14): D14111, doi: 10.1029/2007JD009525
- Zhang X Y, Wang Y Q, Zhang X C, et al. 2008b. Aerosol monitoring at multiple locations in China: Contributions of EC and dust to aerosol light absorption. Tellus B, 60(4): 647-656, doi: 10.1111/j.1600-0889.2008.00359.X
- Zhang X Y, Wang Y Q, Niu T, et al. 2012. Atmospheric aerosol compositions in China: Spatial/temporal variability, chemical signature, regional haze distribution and comparisons with global aerosols. Atmos Chem Phys, 12(2): 779-799
- Zhang Y M, Sun J Y, Zhang X Y, et al. 2013. Seasonal characterization of components and size distributions for submicron aerosols in Beijing. Sci China (Earth Sci), 56(5): 890-900