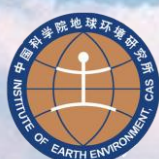


11st National Aerosol Conference and
10th Cross-strait Workshop for Aerosol Science and Technology

十一届全国气溶胶会议暨 第十届海峡两岸气溶胶技术研讨会

论文集

中国气溶胶专业委员会
中国科学院地球环境研究所
中国科学院大气物理研究所
武汉大学
华中农业大学
国际空气与废弃物管理学会
北京粉体技术协会
丹东市百特仪器有限公司
广州禾信分析仪器有限公司



AIR & WASTE MANAGEMENT
ASSOCIATION
SINCE 1907



中国·武汉
2013.5.16~19

目 录

中国近海海域气溶胶反演及验证.....	1
EVALUATING THE DEGREE OF OXYGENATION OF ORGANIC AEROSOLS DURING FOGGY AND HAZY DAYS IN HONG KONG USING HIGH-RESOLUTION TIME-OF-FLIGHT AEROSOL MASS SPECTROMETRY (HR-TOF-AMS).....	19
RECENT RESEARCH ADVANCES OF PM _{2.5} MONITORING AND SAMPLING TECHNIQUES	21
台灣科學園區周界大氣氣膠特性研究.....	23
兰州地区气溶胶消光特性研究.....	24
周边气象条件对南京城区污染颗粒物及气体污染物浓度的影响研究	25
土地覆被资料改变及对空气污染模拟影响的初步分析	34
CARSNET 气溶胶关键光学特性参数反演研究.....	35
基于 CMB 模型的南京市分级颗粒物来源解析研究	37
珠三角地区细颗粒物质量浓度和化学组分变化趋势	38
基于卫星遥感和地面观测资料分析苏皖两省一次空气污染过程	40
台灣大氣中 PM _{2.5} 區域性來源之模擬分析	42
西安市大气中二次有机气溶胶的季节组成及变化	44
武汉市大气灰霾期 PM _{1.0} 水溶性组分污染特征研究	45
东亚季风减弱背景下我国空气质量变化的模拟研究	49

PM _{2.5} AND PM _{10-2.5} CHEMICAL COMPOSITION AND SOURCE APPORTIONMENT NEAR A HONG KONG ROADWAY.....	60
大气环境对博物馆内文物的影响.....	87
大气及气溶胶中有机氮研究进展.....	99
江苏省城市灰霾变化趋势.....	100
CHARACTERISTICS OF ATMOSPHERIC VISIBILITY AND ITS AFFECTING FACTORS IN FIVE TYPICAL CITIES ACROSS THE TAIWAN STRAIT.....	106
广州市大气汞的湿沉降特征及影响因素分析.....	107
一次严重灰霾过程的气溶胶光学特性垂直分布.....	108
广州地区 PM ₁ 气溶胶、湿度效应与能见度的函数关系.....	118
一种国内外首创的重量法 PM _{2.5} 自动监测系统.....	129
THE “DUAL-SPOT” AETHALOMETER: REAL-TIME SOURCE APPORTIONMENT OF FOSSIL FUEL VS. BIOMASS COMBUSTION AEROSOL.....	135
人为活动对室内空气质量的影响分析.....	139
中国春季人为和沙尘气溶胶对大气辐射的影响.....	151
CHARACTERISTICS, DISTRIBUTION AND SOURCE APPORTIONMENT OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN FINE PARTICULATE IN NANJING, CHINA.....	152
應用 WRF/CHEM 模式研析熱帶氣旋對南台灣大氣臭氧濃度流佈與累積現象.....	153
CONTINUOUS OBSERVATIONS OF WATER-SOLUBLE IONS IN PM _{2.5} OVER DIFFERENT SEASONS IN BEIJING: VARIABILITY, IONS FORMATION, AND AEROSOL ACIDITY.....	162
西安市 PM _{2.5} 中主要成分的质量浓度和数量浓度对比分析.....	163

EFFECT OF NH ₃ ON THE FORMATION OF INDOOR SECONDARY POLLUTANTS FROM OZONE/MONOTERPENES REACTIONS.....	164
利用多通道扫描式激光雷达监测大气污染物的 3D 分布	165
評估堆肥場生物危害特性.....	166
抗菌沸石去除室內空氣中生物性氣膠之研究	174
应用颗粒物化学组分监测仪(ACSM)实时快速在线测定致霾细粒子化学组分和有机组分	175
OBSERVATION AND ANALYSIS OF OPTICAL PROPERTIES OF ATMOSPHERIC AEROSOLS IN BEIJING URBAN AREA.....	177
多環芳香烴在台灣南部熱帶地區空氣氣態-顆粒態之濃度及分布	178
SIMILARITIES AND DIVERSITIES OF PM _{2.5} , PM ₁₀ AND TSP PROFILES FOR FUGITIVE DUST IN A COASTAL OILFIELD CITY, CHINA.....	185
固定源排放 PM ₁₀ 和 PM _{2.5} 无机组分特征研	193
台灣中南部地區大氣垂直剖面臭氧濃度及光化指標特性之調查	195
AQUEOUS-PHASE PHOTOCHEMICAL OXIDATION AND DIRECT PHOTOLYSIS OF VANILLIN AS A MODEL COMPOUND OF METHOXY-PHENOLS FROM BIOMASS BURNING	207
AEROSOL RADIATIVE EFFECTS ON THE METEOROLOGY AND CONCENTRATIONS OF POLLUTANTS IN MEGA-CITIES.....	209
INFLUENCES OF FIREWORKS DISPLAY ON GASEOUS AMBIENT AIR POLLUTANTS AND TITRATION EFFECTS DURING THE TAIWANESE LANTERN FESTIVAL.....	210
冬季兰州城市大气 PM _{2.5} 中碳气溶胶的污染特征与来源	211
2011 年夏季新疆天山大气 PM _{2.5} 中碳气溶胶特征与来源分析	212

PRELIMINARY STUDY OF THE INFLUENCE OF OH RADICAL SOURCE ON THE FORMATION PROCESS OF SECONDARY ORGANIC AEROSOL IN SMOG CHAMBER EXPERIMENT	218
操作電壓對靜電集塵器收集微粒效率之影響	219
二維噴管內氣流流動數值模擬研究	230
2010 年春季东亚地区气溶胶的模拟研究	231
基于 CMAQ 模式的珠三角地区碳气溶胶排放研究	232
人类黑碳气溶胶与东亚夏季气候年代际变化	233
REDUCTION OF BOTH NOX AND PM EMISSION BY USING WATER CONTAINING DIESEL FUELS	234
气溶胶标准化发展概况及对策	237
閩江口大氣懸浮微粒濃度季節變化趨勢及污染源貢獻量分析	242
大氣中 VOC 垂直層化分佈觀測及其對臭氧空氣品質之影響探討	243
STUDY OF LONG-RANGE TRANSPORT AIR POLLUTANTS TO TAIWAN DURING SOUTHEAST ASIA BIOMASS BURNING EVENTS	244
高雄市都會區大氣細懸浮微粒濃度時空變異特徵	245
DEVELOPMENT OF AN OPTIMAL METHOD FOR ¹⁴ C-BASED SOURCE APPORTIONMENT OF PM _{2.5} CARBONACEOUS AEROSOLS AT A BACKGROUND SITE IN EAST CHINA	246
重庆城市灰霾特征与数值模拟研究	251
全球沙尘气溶胶源汇分布及其变化特征的模拟分析	252
武汉光谷地区春季大气颗粒物的粒径分布特征	253

THE PAH CONCENTRATIONS AND COMPOSITIONS IN AEROSOL OVER MARGINAL AND OPEN SEA IN THE NORTH PACIFIC OCEAN	257
东莞市不同区域气溶胶细粒子 PM_{10} 及其中重金属元素的污染特征	262
南京城市群区大气污染对地表气象要素及能量收支的影响研究	270
IS FORMATION OF NH_4NO_3 A CRITICAL FACTOR FOR THE GROWTH OF >10 NM NEW PARTICLES TO CLOUD CONDENSATION NUCLEI SIZE IN MARINE BOUNDARY LAYER?	291
长江三角洲地区 1980-2009 年灰霾分布特征及影响因子研究	292
臺中市政府清潔隊柴油車輛裝置濾煙器試範運行成果	302
二行程機車青白煙檢測與改善成效探討	303
臺中市清潔隊柴油車輛加裝濾煙器試範運行成效探討	313
自動具他計和手動採樣器之 $PM_{2.5}$ 量測結果差異探討	327
福建省大气污染物排放清单的初步估算研究	338
近 50 年中国气溶胶光学厚度反演及长期变化特征的分析	339
利用影像處理技術評估大氣能見度與 $PM_{2.5}$ 之關係	340
混合气溶胶吸湿性研究	348
雾化液滴对湿法采集纳米 TiO_2 气溶胶的影响研究	349
EFFECT OF ATOMIZED DROPLETS FOR WET COLLECTING OF NANO- TiO_2 AEROSOLS..	349
WATER-SOLUBLE SECONDARY ORGANIC AEROSOL IN QINGHAI LAKE: IMPLICATION FOR SOURCES, FORMATION, AND DEGRADATION DURING LONG-RANGE TRANSPORT	359

PARTICLE SIZE DISTRIBUTION AND CHARACTERISTICS OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS DURING AN AUTUMN HAZE EPISODE IN NANJING, CHINA.....	360
AMBIENT AMMONIA AND AMMONIUM OBSERVED AT A REMOTE MOUNTAIN SITE IN WESTERN CHINA	361
西安水溶性类腐殖质气溶胶 (HULIS) 的污染特征及其来源	367
乌鲁木齐市大气 PM _{2.5} 和 PM _{2.5-10} 中有机碳、元素碳的粒径分布及季节性分布	368
武汉市雾霾期间 PM _{2.5} 浓度和气象因子对能见度影响分析	381
SEASONAL AND DAY-NIGHT VARIATIONS OF CHEMICAL SPECIES IN PM ₁₀ OVER XI'AN, CHINA: IMPLICATIONS OF WATER-SOLUBLE ORGANIC CARBON (WSOC) SOURCES	390
AEROSOL VARIATIONS IN BOUNDARY ATMOSPHERES: REVIEW AND PROSPECT	391
青岛市区春、夏季生物气溶胶浓度及影响因子分析	392
COLUMN-INTEGRATED AEROSOL OPTICAL PROPERTIES OVER XI'AN, CHINA.....	399
THE MOLECULAR COMPOSITION AND MASS-SIZE DISTRIBUTION OF BIOGENIC	400
SECONDARY ORGANIC AEROSOL FROM XI'AN.....	400
AN OBSERVATIONAL STUDY OF THE HYGROSCOPIC PROPERTIES OF AEROSOLS OVER THE PEARL RIVER DELTA REGION	401
东南极大陆沿岸黑碳气溶胶的本底特征研究	402
北京一次持续雾霾天气过程的气象特征分析	403
CARSNET 太阳光度计室内积分球标定方法研究.....	405
DEVELOPMENT OF AN INTEGRATING SPHERE CALIBRATION METHOD FOR CHINA AEROSOL REMOTE SENSING NETWORK CIMEL SUNPHOTOMETER	406

大型燃烧腔的设计、特征与实验测试——生物质露天燃烧的室内模拟	407
AEROSOL VERTICAL DISTRIBUTION AND SEASONAL VARIATION OVER SACOL DERIVED FROM CALIPSO LIDAR OBSERVATIONS	408
北京城区夏季大气气溶胶亲水性特征研究	421
IMPACT OF METEOROLOGICAL PARAMETERS AND GASEOUS POLLUTANTS (SO ₂ AND NO ₂) ON PM _{2.5} AND PM ₁₀ MASS CONCENTRATIONS DURING 2010 IN XI'AN, CHINA	422
青海湖地区单颗粒黑碳气溶胶的特性	423
INVESTIGATION OF NR-PM1 SPECIES AND EFFECT ON VISIBILITY IN XI'AN, CHINA ...	424
台灣北部三個空氣品質測站之大氣微粒來源及特性研究	425
同时测定大气中气态和颗粒态多环芳烃及其含氧/氮衍生物的新方法	426
气溶胶中硫酸根离子的 FTIR 定量分析	427
青岛市不同功能区冬季空气微生物群落代谢与多样性特征	432
CHARACTERISTICS OF AEROSOL TRANSPORT AND DISTRIBUTION IN EAST ASIA	442
台灣柴油車 NOX 排放管制成效探討	443
北京夏季大气气溶胶吸收特性——多仪器比对观测	454
2000~2010 年中国地区人为排放源年际变化趋势研究	455
青藏高原沙漠化对东亚沙尘气溶胶贡献的敏感性模拟试验分析	456
米散射微脉冲激光雷达应用的探讨	465
INTER-ANNUAL VARIABILITY OF WINTERTIME PM _{2.5} CHEMICAL COMPOSITION IN XI'AN, CHINA: IMPLICATIONS OF EMISSION CHANGES	472

上海市大气散射技术的季节变化特征	473
ESTIMATION OF AEROSOL REFRACTIVE INDEX AND OPTICAL PROPERTIES DURING SUMMER AND WINTER TIME AT A REGIONAL BACKGROUND STATION IN YANGTZE RIVER DELTA REGION OF CHINA.....	480
纳米流体注入过程中咸水层二氧化碳迁移数值分析	481
NUMERICAL ANALYSIS OF CO ₂ MIGRATION DURING NANOFLUID INJECTION INTO SALINE AQUIFERS	487
黏粉原料配比及粒徑對於拜香燃煙特徵之影響	488
PREPARATION OF TITANIA-SILICA AEROGELS AND THEIR APPLICATION TO VOC DEGRADATION.....	495
不同尺度非控制型重油燃燒對多環芳香烴污染物排放的影	496
工业纳米颗粒气溶胶测量及数值模型构建	505
分光光度法测定大气气溶胶细粒子中的阴离子表面活性物质#	514
在线单颗粒气溶胶质谱仪在香烟口感及烟气气溶胶老化过程检测中的应用	526
VOCS 廢氣治理與溶劑回收之最佳可行技術與案例探討	533
铅锌冶炼区大气颗粒物中典型重金属及来源分析	542
砵矾岛国家大气背景站 PM _{2.5} 化学组成及来源分析	543
武汉秋季灰霾和非灰霾天气 PM _{2.5} 中水溶性离子的特征研究	544
海峽兩岸大氣中懸浮微粒模擬結果之性能評估	549
CHEMICAL COMPOSITION AND SOURCE CHARACTERIZATION OF FUGITIVE DUST OVER XI'AN IN THE SOUTH MARGIN OF THE LOESS PLATEAU, CHINA.....	550

SPATIAL AND SEASONAL VARIATIONS OF MASS AND CHEMICAL COMPOSITION FOR PM ₁₀ IN XI'AN, CHINA.....	551
华北平原区域雾霾天气分析与数值试验.....	552
OBSERVATION OF SUBMICRON AEROSOLS AT MOUNT TAI IN EAST CHINA FROM 2010 TO 2012: IMPACT OF DIFFERENT AIR MASSES ON CHEMICAL COMPONENTS AND SIZE DISTRIBUTION.....	553
北京市大气中醛酮化合物和 BTEX 来源和浓度变化特征.....	574
行驶车辆对城市街谷内空气流动与污染物扩散的影响	575
基于拉格朗日模型的数值模拟.....	575
以臺南市大氣粒狀物所含重金屬比例判斷重金屬污染源變異性	585
臺南市細懸浮微粒變化趨勢及區域污染特性分析	586
福州與馬祖地區酸雨化學成份及雨水酸化之探討	587
ANALYSIS AND CHARACTERISTICS OF VISIBILITY IN SHENYANG FROM 2010—2012 ..	588
新国标下峡口地形城市冬季大气污染的时空分布变化规律研究	589
EFFECTS OF METEOROLOGICAL CONDITIONS ON HIGH BC CONCENTRATION AT XI'AN FROM 2003 TO 2007	602
大气边界层中 VOCS 层化分布与逆温现象之相关性探讨	603
探寻 IMPROVE 和 NIOSH 法元素碳 (EC) 测定结果的数学联系.....	604
利用 CALIPSO 星载激光雷达资料研究我国 PM ₁₀ 浓度分布特征	606
INVESTIGATIONS OF THE CHEMICAL CHARACTERISTICS FROM AN INTENSIVE SAINAMPLING OF AMBIENT PARTICLES IN SHANGHAI, CH	607

大气细颗粒物对人体健康的影响.....	608
武汉市道路一侧 PM _{2.5} 和 PM ₁₀ 浓度监测	609
COMPARING NEW PARTICLE FORMATION EVENTS BETWEEN IN HIGHLY AND LESS POLLUTED ATMOSPHERE: IMPLICATION OF A CRITICAL ROLE OF ANTHROPOGENIC POLLUTANTS IN GROWING NEW PARTICLES TO CCN SIZE	613
CHARACTERIZATION OF SPRINGTIME ATMOSPHERIC ORGANIC AND ELEMENTAL CARBON OF PM _{2.5} IN A TYPICAL SEMI-ARID AREA OF NORTHEASTERN CHINA.....	614
直接称量法环境空气颗粒物自动监测系统.....	615
REAL-TIME MEASUREMENTS OF SECONDARY ORGANIC AEROSOL FROM THE PHOTOOXIDATION OF NAPHTHALENE USING SINGLE PARTICLE MASS SPECTROMETRY	616
半干旱区气溶胶物理特性的观测研究.....	617
长三角臭氧和细颗粒污染及其对区域污染控制和污染-气候相互作用的启示: SORPES 观测站最 新进展	618
亚洲沙尘的演化和非均相光化学过程研究.....	619
西安 2008 年冬季地表臭氧变化模拟及其主要影响因素	620
BLACK CARBON VARIATION DURING A HIGH POLLUTION HAZE EPISODE IN BEIJING, CHINA.....	621
大型环境舱协助改进外排式空气净化设备性能的评价测试.....	639

中国近海海域气溶胶反演及验证

(边健^{1,2,3} 曹亚楠^{1,2} 徐梦春^{1,2} 徐青山¹)

(1 中国科学院安徽光学精密机械研究所中国科学院大气成分与光学重点实验室, 安徽 合肥 230031; 2 中国科学院大学, 北京, 100039; 3 合肥学院, 数学与物理系, 安徽, 合肥, 230601)

摘要:基于中分辨率成像光谱仪(TERRA/MODIS)的一级数据和相应的辅助数据,利用 Junge 谱近似实际大气气溶胶模型,从 MODIS 两近红外通道卫星数据同时反演中国近海海洋上空气溶胶光学厚度和 Junge 谱指数,并将反演结果与 MODIS 产品和 AERONET 数据作对比分析,验证了此方法的可行性与可靠性,得到了合理的气溶胶 Junge 谱指数与气溶胶光学厚度的空间分布。

关键词: 气溶胶光学厚度, Junge 谱, MODIS, AERONET

中图分类号: P402 文献标识码: A

The inversion and validation of aerosol over east China sea

Bian Jian^{1,2,3}, Cao Yanan^{1,2}, Xu Mengchun^{1,2}, Xu Qingshan¹

(1 Key Laboratory of Atmospheric Composition and Optical Radiation, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;

2 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China;

3 Hefei University, Department of Mathematics and Physics, Hefei 230601, China)

Abstract: Based on the level 1 and relevant ancillary data of the Moderate resolution Imaging Spectro-radiometer(TERRA/MODIS), using the Junge power-law size distribution to approximate the actual atmospheric aerosol model, an iterative algorithm is used in the study for simultaneous determination of the aerosol optical depth and the exponent of the Junge power law from the total reflectance data of two satellite-based, near-infrared bands over the ocean. The inverse method validated with the MODIS product and Aerosol Robotic Network(AERONET) solar direct radiance measurements. The reasonable spatial distribution of the exponent of the Junge law and the aerosol optical thickness are obtained.

Key words: aerosol optical depth, exponent of the Junge law, MODIS, AERONET

收稿日期:

改回日期:

基金项目: 国家自然科学基金(40775028), 装备预研基金(020811ZK09)资助

作者简介: 边健(1981-), 女, 博士研究生, 主要从事气溶胶光学特性以及卫星遥感研究; bianjian0926@163.com

通信作者: 徐青山(1965-), 男, 研究员, 主要从事大气探测、辐射传输、卫星遥感与图像大气订正方面的研究; qshxu@aiofm.ac.cn

1 引言

近年来随着对气溶胶特性的深入研究,利用卫星遥感气溶胶也得到了不断的发展,各种传感器包括多光谱、多角度、偏振、成像扫描等功能的应用对遥感气溶胶光学特性提供了更加全面的信息,先后出现了多种卫星遥感气溶胶的方法。Long等^[1]利用AVHRR数据的单通道算法描述了全球海洋上的平流层和对流层气溶胶光学厚度的分布情况。Higurashi等^[2]利用AVHRR 资料采用双通道反演方法反演了全球的气溶胶光学厚度和Angstrom指数。Mishchenko等^[3]利用偏振特性和阳光反射强度研究了海洋上卫星遥感气溶胶特性。自2000年8月Terra卫星正常运行开始,利用MODIS遥感数据反演海洋或大陆上空气溶胶光学厚度成为这一领域最重要的方法^[4]。NASA每天提供全球绝大多数地区10 km×10 km的MODIS气溶胶光学厚度的反演结果,其气溶胶产品已经广泛应用于大气污染、环境监测等领域。Tanre等^[5] 利用MODIS资料多通道反射率法计算了海洋上气溶胶的特性。Levy^[6]等通过与AERONET观测网的部分观测结果进行比较,得到MODIS第2代算法反演结果与地面观测结果的统计关系及相关系数。Li等^[7]利用中国地区太阳光度计观测网(CSHNET)站点的数据评估了MODIS气溶胶产品在中国区域的适用性。何涛等^[8]提出一种反演气溶胶光学厚度的改进方法,并用MODIS观测数据反演得到的结果与AERONET数据进行比对。从上面研究结果看出,不同情况下MODIS气溶胶产品与地面观测结果的一致性存在差异,原因在于地表的复杂性以及MODIS产品反演算法中气溶胶模型的设置。

Qingshan Xu等^[9]提出一种同时反演海洋上空气溶胶光学厚度与Junge谱指数的物理迭代法,数值模拟显示:如果实际大气为Junge谱分布,则反演的谱指数与气溶胶光学厚度的相对误差都在5%以内,如果实际大气不是Junge谱分布,则反演的气溶胶光学厚度的相对误差在10%以内。本文利用TERRA /MODIS卫星的一级数据资料和相应的辅助数据,利用文献[9]的反演方法得到1km分辨率的气溶胶光学厚度和Junge谱指数结果,并与AERONET站点探测得到的气溶胶光学厚度资料和同期MODIS产品进行对比验证,以研究气溶胶光学厚度和谱指数的反演精度,探讨适合中国近海区域气溶胶光学厚度和谱指数的反演方法。

2 反演算法

卫星反演大气参数的最佳方案是下垫面贡献可以被忽略,卫星接收的信号全部来自于大气的散射辐射。在广阔的大洋上空卫星近红外波段接收的信息满足这个要求,而像SeaWiFS、MODIS等卫星在近红外波段都具有两个用于海洋水色遥感的通道。

忽略海面耀斑与海水泡沫的影响,单次散射假定下,在大洋上空卫星近红外通道接收的表观反射率可以表示为[10-11]:



式中 ρ_m (, ,) 是大气分子表观反射, ρ_a 、 τ_a 、 P (, ,) 分别是气溶胶单次散射反照率、光学厚度与相函数, θ_s 、 θ_o 与 ϕ_s 、 ϕ_o 分别是太阳与观测天顶角和方位角。

大气气溶胶为Junge谱分布时, 气溶胶光学厚度与波长之间的关系可用Angstrom公式表示[12]:

$$\tau(\lambda) = \beta \lambda^{-\alpha} \quad (2)$$

式中 α 是Angstrom波长指数, β 是浑浊度系数。Angstrom波长指数 () 是一种表征气溶胶粒子相对大小的参数, α 越大, 粒子尺度越小, 反之亦然。Junge谱指数与Angstrom波长指数的关系为:

分别用卫星两个近红外通道接收的数据按照 () 式建立两个方程, 经过变换处理后, 两个方程相比, 再结合 () 式可得以下关系式:

$$\frac{[\rho_{p1}(\theta_0, \theta, \phi) - \rho_{m1}(\theta_0, \theta, \phi)][\rho_{p2}^c(\theta_0, \theta, \phi) - \rho_{m2}(\theta_0, \theta, \phi)]}{[\rho_{p2}(\theta_0, \theta, \phi) - \rho_{m2}(\theta_0, \theta, \phi)][\rho_{p1}^c(\theta_0, \theta, \phi) - \rho_{m1}(\theta_0, \theta, \phi)]} = \frac{\omega_{a1}\tau_{a1}P_{a1}(\theta_0, \theta, \phi)\omega_{a2}^c\tau_{a2}^cP_{a2}^c(\theta_0, \theta, \phi)}{\omega_{a2}\tau_{a2}P_{a2}(\theta_0, \theta, \phi)\omega_{a1}^c\tau_{a1}^cP_{a1}^c(\theta_0, \theta, \phi)} \quad (3)$$

式中带上标c的表示利用辐射传输程序计算的两个近红外通道的计算值, () 式等式左边用Y表示, 对 () 式处理可得

$$\alpha = \ln Y / (\ln \lambda_2 - \ln \lambda_1) + \alpha^c \quad (4)$$

α^c 表示辐射传输计算时输入的值。利用求得的 α , 550nm气溶胶光学厚度可用一近红外通道由下式迭代计算[13]:

$$\tau_a(550) = \frac{\rho_p - \rho_m}{\rho_p^c - \rho_m} \tau_a^n(550) \quad (5)$$

式中 $\tau_a^n(550)$ 是辐射传输计算输入的550nm光学厚度。再以计算的 $\tau_a(550)$ 代替 $\tau_a^n(550)$ 进行辐射传输计算, 重复 (5) 式, 直到:

$$|(\rho_p - \rho_p^c) / \rho_p| < \varepsilon \quad (6)$$

成立, $\tau_a(550)$ 即认为是要求的值 (ε 是预先给定的小值)。将求得的 $\tau_a(550)$ 和 ρ_p 重

新进行 () 和 ()，直到：

$$\sum_i^2 \left| (\rho_{pi} - \rho_{pi}^c) / \rho_{pi} \right| < \delta \tag{7}$$

成立 (是预先给定的小值)，则此时Junge谱指数与550nm气溶胶光学厚度即可作为要求的值。

3 算法应用于 MODIS 数据

利用2008年7月3日的 MODIS 卫星一级数据资料和相应的辅助数据，按照上述迭代算法，大气模式用中纬度夏季，气溶胶折射指数取 1.45-i0.0035，辐射传输计算用 S 模式^[14]；反演得到台湾周边海域分辨率为 1 km 的 550nm 气溶胶光学厚度与 Junge 谱指数 如图 1 和图 2 所示；图中黑色区域为陆地或云。图 1 为气溶胶光学厚度反演值，具有从近岸海域到外海数值大小递减的趋势，除了海岸带出现少量高值区外，大部分海域上空的气溶胶光学厚度为 0.02~0.17，统计数值也显示气溶胶光学厚度小于 0.05 的象元占大多数，说明该海域大气十分清洁。图 2 为 Junge 谱指数的反演值；统计结果显示数值范围集中在 2.8~3.8 之间；谱指数为 2.7~3.0 的象元最多。

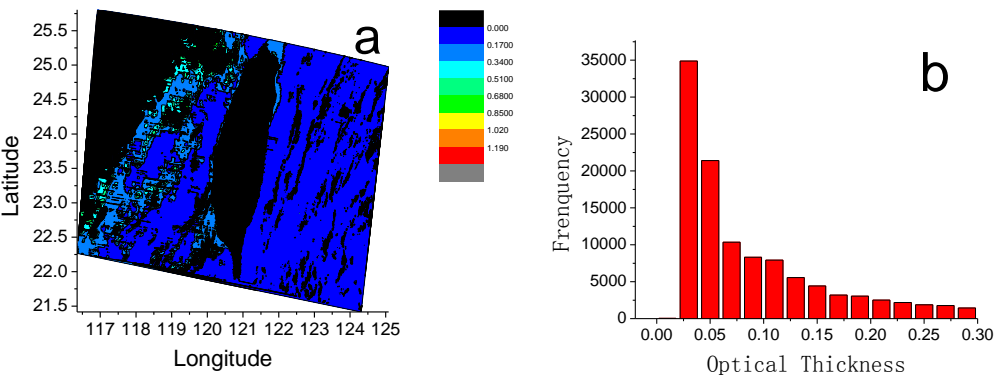


图 1 MODIS 数据反演的 2008 年 7 月 3 日台湾周边海域气溶胶光学厚度空间分布(a)和概率分布 (b)

Fig.1 Spatial distribution(a) and frequency distribution(b) of AOD from MODIS data on 3July,2008

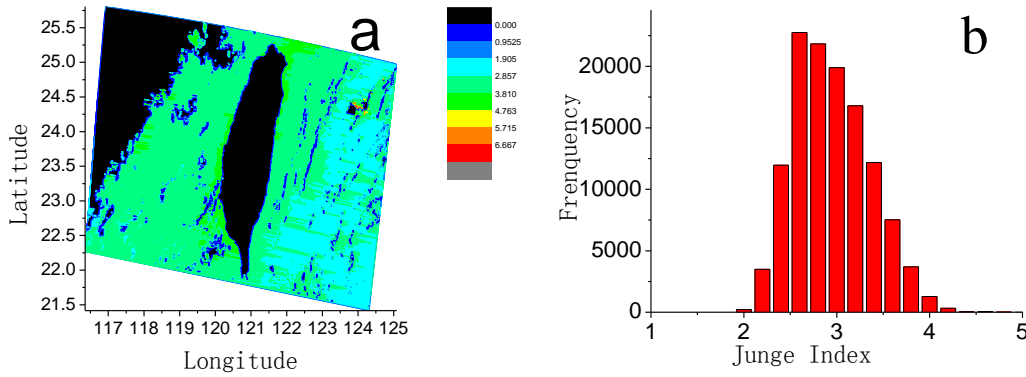


图2 MODIS 数据反演的 2008 年 7 月 3 日台湾周边海域 Junge 谱指数空间分布(a)和概率分布(b)

Fig. 2 Spatial distribution(a) and frequency distribution(b) of Junge index from MODIS data on
3July,2008

4 算法结果分析及验证

气溶胶光学厚度反演值具有从近岸海域到外海递减的趋势,除了海岸带出现少量高值区外,其它海域的气溶胶光学厚度为 0.02~0.3。Junge 谱指数的反演值数值范围为 2~4.3。反演值具有从近岸海域到外海递减的趋势,谱指数为 2.7~3.0 的象元最多。这是因为近海岸地区是经济发达、人口较集中的地区,由沿岸地带人为污染产生的小粒子导致的 Angstrom 指数较大, Junge 谱指数就较大;而在远离海岸的广阔海域,大气气溶胶的主要成分是海盐粒子,粒径较大,因此 Angstrom 指数较小, Junge 谱指数就较小。反演值与文献[15]的结论一致性较好,与实际情况较吻合。

AERONET 是以美国宇航局 NASA 为首建立的全球气溶胶光学特性监测网络,目的是利用地基太阳光度计获取全球具有代表性区域的气溶胶光学特性参数的基准资料,用于验证和评估卫星反演的气溶胶光学特性参数的精度^[16-18]。将 AERONET 观测网台湾中央大学 (TaiWan NCU) 站点的数据与文中反演算法结果以及 MODIS 产品作比较分析,验证反演算法的可行性。由于 AERONET 观测网数据量有限,比对过程中时间匹配不能完全吻合,所以比对过程中可能有偏差。图 3 为气溶胶光学厚度反演结果、MODIS 产品分别与 AERONET 台湾中央大学站 (TaiWan NCU) 观测值的对比图,相关系数分别为 0.9342 和 0.8823。图 4 为 Junge 谱指数反演结果、MODIS 产品分别与 AERONET 台湾中央大学站观测值的对比图,相关系数分别为 0.97638 和 0.84401。通过图 3 和图 4 看出,本算法反演的结果与 AERONET 台湾中央大学站点的太阳光度计观测结果一致性较好,相关系数达到 0.9 以上,与 MODIS 的产品比较,更加逼近 AERONET 的观测值。

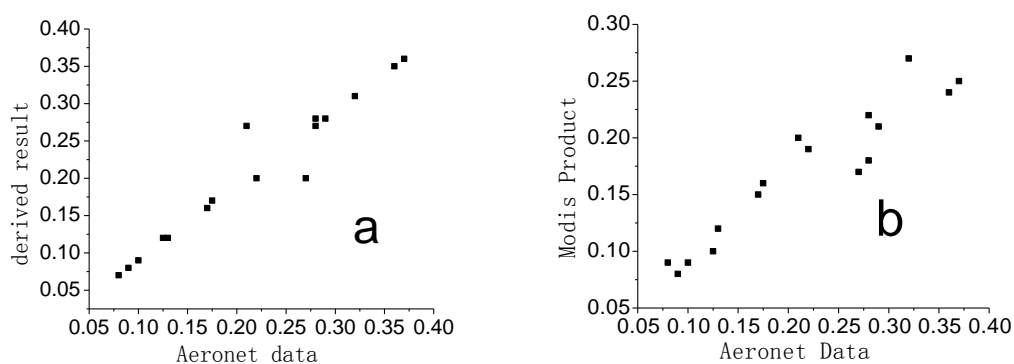


图 3 光学厚度反演结果(a)、MODIS 产品(b)与台湾中央大学站观测值对比

Fig.3 The comparisons between AOD derived by the algorithm(a) and MODIS products(b) with measurements at TaiWan NCU

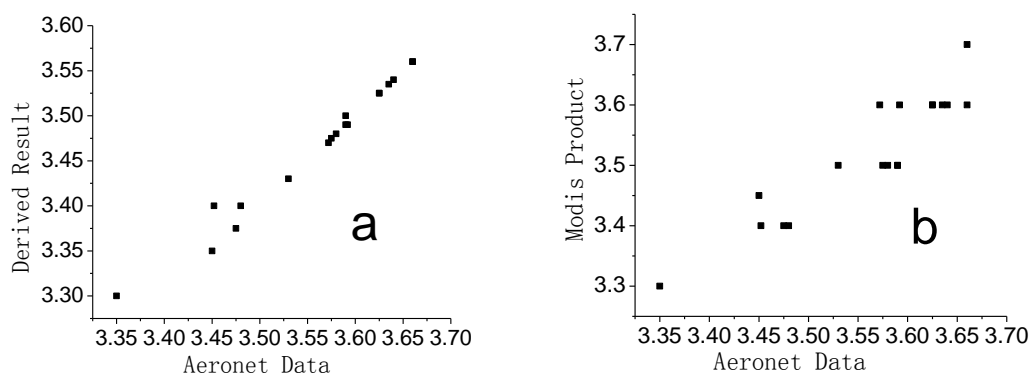


图 4 谱指数反演结果(a)、MODIS 产品(b)与台湾中央大学站观测值对比

Fig.4 The comparisons between Jung Index derived by the algorithm(a) and MODIS products(b) with measurements at TaiWan NCU

5 结论

用 Junge 谱分布近似实际大气气溶胶模型, 根据 Qingshan Xu et al [9]提出的同时反演气溶胶光学厚度与 Junge 指数的物理迭代法, 反演了中国近海海域气溶胶光学厚度和谱指数。本文的反演结果与 MODIS 的产品比较, 更加逼近 AERONET 的观测值, 具有更高的反演精度, 在该区域具有较好的适用性。在迭代算法中使用的气溶胶折射指数是固定的, 而实际大气气溶胶折射指数往往并不是确知的, 如何在卫星遥感反演过程中同时确定气溶胶折射指数需要进一步的研究。

参考文献:

[1] Long C S, Stowe L L. Using the NOAA/AVHRR to study stratospheric aerosol optical thickness following the Mt.

- Pinatubo eruption [J]. Geophysical Research Letter, 1994,21(20) : 2215-2218.
- [2] Higurashi A, Nakajima T. Development of a two channel aerosol retrieval algorithm on global scale using NOAA/AVHRR[J]. J Atmos Sci, 1999, 56 (7) : 924-941.
- [3] Mishchenko M I, Travis L D. Satellite retrieval of aerosol properties over the ocean using polarization as well as intensity of reflected sunlight [J]. J Geophys Res, 1997, 102 (14) : 16989-17013.
- [4] King M D, Kaufman Y J, Menzel W P, et al. Remote sensing of cloud, aerosol, and water vapor properties from the moderate resolution imaging spectrometer (MODIS)[J]. IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing, 1992,30(1):2-27.
- [5] Tanre D, Kaufman Y J, Herman M, et al. Remote sensing of aerosol properties over ocean using the MODIS /EOS spectral radiance[J]. J Geophys Res, 1997, 102(14): 16971-16988.
- [6] Levy R C, Remer L A, Oleg D. Global aerosol optical properties and application to moderate resolution imaging spectroradiometer aerosol retrieval over land[J]. J Geophys Res,2007,112,D13210, doi10.1029/2006JD007815
- [7] Li Zhangqing, Niu Feng, Lee Kwo-Ho, et al. Validation and understanding of moderate resolution imaging spectroradiometer aerosol products(C5) using ground-based measurements from the handheld sun photometer network in China. J Geophys Res,2007,112,D22S07,doi:10.1029/2007JD008479
- [8] 何涛, 赵凤生, 一种反演气溶胶光学厚度的改进方法[J]. 应用气象学报, 2011, 22 (6) : 663-672
- [9] Qingshan Xu,Heli Wei, Ruizhong Rao,etal. Simultaneous determination of aerosol optical thickness and exponent of Junge power law from satellite measurements of two near-infrared bands over the ocean[J]. Optical Express,2007, 15(8),5227-5236
- [10] Gill P E and Murray W, Quasi-Newton methods for unconstrained optimization[J]. J.Inst. Maths, Appl,1972, 9, 91-108
- [11] David A. Siegal, Menghua Wang, Stephane maritorena, and Wayne Robinson, Atmospheric correction of satellite ocean color imagery: the black pixel assumption[J].Appl.Opt.,2000, 39,(21),3582~3591
- [12] Angstrom A., Techniques of determining the turbidity of the atmosphere[J].Tellus, 1961,13, 214-223.
- [13] 徐青山, 魏合理, 赵凤生, 利用 SeaWiFS 数据反演海岸地物光谱反射率[J]. 遥感学报, 2002, 6 (6), 352-356.
- [14] Tanre D, Deroo C, Duhaut P et al. The Second Simulation of the Satellite Signal in the Solar Spectrum(6S)[R]. User Guide. Laboratoire d'Optique Atmospherique, Villeneuve d'aseq, France ,1986,U.S.T.de Lille, 59655
- [15] 董海鹰, 刘毅, 管兆勇, MODIS 遥感中国近海气溶胶光学厚度的检验分析 [J]. 南京气象学院学报, 2007, 30 (3) : 328-337.
- [16] Remer L A, Tame D, Kaufman Y J,et al, Validation of MODIS aerosol optical depth retrival over ocean[J].

Geophysical Research Letters, 2002, 29(12): 1617-1621.

- [17] 张军华, 王美华, 毛节泰, 地基多波段光度计遥感气溶胶误差分析及订正[J]. 大气科学, 2000, 24(6): 855-859
- [18] 全球陆地上空 MODIS 气溶胶光学厚度显著偏高[J]. 科学通报, 2006, 51(19): 2297-2303

Evaluating the degree of oxygenation of organic aerosols during foggy and hazy days in Hong Kong using high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometry (HR-ToF-AMS)

(Yongjie Li¹, Berto Paul Yok Long Lee¹, Chak K. Chan^{1, 2})

¹ Division of Environment,

² Department of Chemical and Biomolecular Engineering,

Hong Kong University of Science and Technology, Clear Water Bay, Hong Kong, keckchan@ust.hk

ABSTRACT: The role of aqueous-phase chemistry in the formation of secondary organic aerosols (SOA) is still poorly constrained. Here we present observation results of the degree of oxygenation of organic aerosols (OA) based on high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometer (HR-ToF-AMS) measurements made at a coastal site in Hong Kong from late April to the end of May, 2011 for 37 days. Two foggy periods and one hazy period were chosen for detailed analysis to compare the changes in degree of oxygenation of OA due to different processes. The Extended Aerosol Inorganic Model (E-AIM) predicted fine particle liquid water content (LWC_{fp}) was up to 85 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ during the foggy days. Particle concentration as measured by the HR-ToF-AMS was up to 60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ during the hazy days. The degree of oxygenation of OA, as indicated by several parameters including fraction of m/z 44 in organic mass spectra (f_{44}), oxygen to carbon elemental ratio (O:C), and carbon oxidation state (), was evaluated against odd oxygen (Ox) concentration, LWC_{fp}, ionic strength (IS), and in-situ pH (pH_{is}). Results suggested that for the hazy period, the high concentration of OA (on average 11 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) and the high degree of oxygenation ($f_{44} = 0.15$, O:C = 0.51, and = -0.31) were mainly due to gas-phase oxidation. During the foggy periods with low photochemical activities, the degree of oxygenation of OA was almost as high as that in the hazy days and significantly higher than that during non-fog/non-haze days. However, the evolution of OA behaved quite differently in these two foggy periods. The first foggy period in late April and early May had larger LWC_{fp} and lower Ox concentration and the OA had more semi-volatile oxygenated organic aerosols (SVOOA) as resolved by positive matrix factorization (PMF). The second foggy period in mid-May had higher Ox concentration and lower LWC_{fp}, and produced more low-volatility oxygenated organic aerosols (LVOOA). Examination into the particle-phase constituents suggests that partitioning may be the dominating process that incorporates oxygenated species into the particle

phase for the first foggy period, while oxidation may be the dominating process for the second foggy period. Both physical and chemical processes are important in multi-phase mechanisms for oxygenated organic aerosol formation.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the University Grants Committee (Special Equipment Grant, SEG-HKUST07)

and the Environment and Conservation Funds (ECF) of Hong Kong SAR (project number: ECWW09EG04).

Recent research advances of PM_{2.5} monitoring and sampling techniques

(蔡春進 (Tsai, Chuen-Jinn))

新竹交通大學環境工程研究所, 新竹, 台灣, 30010

Abstract: Accurate sampling and analysis of PM_{2.5} is essential to determine the compliance with promulgated ambient PM_{2.5} standards and identify the sources of PM_{2.5} pollutants. USA PM_{2.5} FRM (federal reference method) manual samplers or FEM (federal equivalent method) monitors are commonly used but there are still rooms to improve the accuracy. In several air monitoring stations in Taiwan, it was found PM_{2.5} concentrations are over-estimated by the VEREWA-F701 BAM (beta attenuation monitor) by as much as 58.4 %, and 28.4-29.8 % by the earlier version of the Met-One BAM-1020s (without FEM designation). In this talk, reasons why PM_{2.5} concentrations are overestimated by automatic beta attenuation monitors, including positive artifacts due to acid gas adsorption by the glass fiber filter tapes used in the monitors, aerosol water content and volatilization loss of inorganic semi-volatile species will be presented (Liu et al., 2013a). Then the size-selective inlets of current manual PM samplers, including impactors and cyclones, will be reviewed and problems associated with particle bounce, evaporation loss, ambient relative humidity and substrate coating conditions will be discussed. It was found that the BGI VSCC (very sharp cut cyclone) has a better solid particle loading performance than that of the WINS impactor and oil-coated Teflon substrates are capable of resolving solid particle loading problems in impactors (Tsai et al., 2012). The results of using the newly developed MFPPS (multi-filter PM₁₀-PM_{2.5} sampler) in NCTU (Liu et al., 2011) to determine artifacts during filter sampling and conditioning of PM_{2.5} manual samplers will be presented. The evaluation of PM_{2.5} monitoring accuracy of the Model 1405-DF TEOM-FDMS, which is capable of correcting for positive and negative PM_{2.5} artifacts, will also be presented. For obtaining accurate size-classified aerosol samples, a newly developed 10-stage NCTU micro-orifice cascade impactor (NMCI, 56 nm to 10 μm) which contains new nozzle plates with smooth nozzle shape made by the LIGA (Lithography, Electroplating, and Molding) process, will be introduced (Liu et al., 2013b). The laboratory and field comparison test results showed the NMCI outperforms the widely

used micro-orifice uniform deposit impactor (MOUDI, MSP Model 110).

Keywords:PM_{2.5}, sampling artifacts, impactor, cyclone, PM sampling, monitoring

Reference:

- [1]Liu, C.-N., Awasthi, A., Hung, Y.-H., Gugamsetty, B., Tsai, C.-J., Wu, Y.-C., Chen, C.-F., Differences in 24-h average PM_{2.5} concentrations between the beta attenuation monitor (BAM) and the dichotomous sampler (Dichot), Atmos. Environ., doi: 10.1016/j.atmosenv.2013.04.062, 2013a.
- [2]Liu, C.-N., Chen, S.-C. and Tsai, C.-J., A Novel Multi-Channel PM₁₀-PM_{2.5} sampler (MCPSS), Aerosol Sci. Technol., 45: 1480-1487, 2011.
- [3]Tsai, C.-J., Liu, C.-N., Hung, S.-M., Chen, S.-C., Uang, S.-N., Cheng, Y.-S., Zhou, Y.. A Novel Active Personal Nanoparticle Sampler (PENS) for the Exposure Assessment of Nanoparticles in Workplaces, Environ. Sci. Technol., 46: 4546-4552, 2012.
- [4]Liu, C.-N., Awasthi, A., Tsai, C.-J., Collection Efficiency and Interstage Loss of Nanoparticles in Micro-orifice-based Cascade Impactors, Atmos. Environ., 69: 325-333, 2013b.

台灣科學園區周界大氣氣膠特性研究

(蔡仁雄 1, 陳瑞仁 1,*, 蔡朋枝 2, 謝連德 1, 林人杰 1)

1 屏東科技大學環境工程與科學系, 屏東, 91201;

2 中國醫藥大學職業安全與衛生學系, 台中, 40402

摘要: 為瞭解台灣科學園區周界大氣氣膠特性, 本研究於 2012 年春季及夏季於中科后里園區周界之后里聚落(Houli-settlement)、中科后里辦公室(Houli's office of Central Taiwan Science Park)、鯉魚潭淨水廠(Liyutan Water Treatment Plant)及九甲聚落(Jioujia-settlement)等四採樣點以分道採樣器(Dichot)進行大氣懸浮粗、細懸浮微粒採樣, 採得之微粒樣品以離子層析儀分析微粒上水溶性離子成分。初步結果顯示: 春、夏兩季採樣期間四採樣點大氣 PM_{2.5} 及 PM_{2.5-10} 濃度以鯉魚潭淨水廠之測值較高, 九甲聚落及后里聚落之值次之, 而以中科后里辦公室之測值最小; 園區周界大氣懸浮微(PM₁₀)有近 50~60%是由細微粒(PM_{2.5})所提供; 且后里園區大氣 PM_{2.5} 及 PM_{2.5-10} 約一半質量是由水溶性離子組成, 且粗細微粒上之水溶性離子均以 SO₄²⁻、NO₃⁻ 及 NH₄⁺等衍生性氣膠為主(佔 80%以上); 在細微粒(PM_{2.5})上以 SO₄²⁻之含量最多, 而在粗微粒(PM_{2.5-10})上以 NO₃⁻之含量最高。

关键字: 科學園區, PM_{2.5}, PM_{2.5-10}, 水溶性離子, 衍生性氣膠

兰州地区气溶胶消光特性研究

(曹贤洁 张镭 田鹏飞)

兰州大学半干旱气候变化教育部重点实验室

兰州大学大气科学学院

摘要: 利用 2005 年 9 月-2008 年 7 月微脉冲激光雷达 CE370-2 观测资料, 分析了无降水和无沙尘条件下的兰州市气溶胶消光系数和光学厚度的统计特征, 如月平均和日平均气溶胶光学厚度的变化特征、日平均气溶胶光学厚度的频数分布特征, 以及气溶胶垂直分布的季节变化特征。结果表明: 兰州大学半干旱气候与环境观测站 (SACOL) 综合站和城市站点分别有 87.8% 和 78.2% 的气溶胶光学厚度小于 0.4, 且两者的频数分布特征基本一致; 秋冬季的气溶胶光学厚度较春夏偏大, 郊区 (综合站) 的气溶胶光学厚度比市区 (城市站) 的偏小。从垂直分布而言, 气溶胶主要集中分布在 4km 以下, 气溶胶消光系数随高度的增加而减小。1.5km 以下秋冬的气溶胶消光系数较春夏的偏大, 1.5km-4km 高度层内则刚好相反。

关键词: 消光系数, 光学厚度, 垂直分布, 激光雷达

周边气象条件对南京城区污染颗粒物及气体污染物浓度的影响研究

(常炉予¹ 赵天良² 何金海¹, 汤莉莉³, 于红霞⁴)

1 南京信息工程大学气象灾害省部共建教育部重点实验室, 南京, 210044

2 南京信息工程大学大气物理学院, 南京, 210044

3 江苏省环境监测中心, 南京, 210029

4 江苏省环境保护厅, 南京, 210036

摘 要: 本文将 NCEP/NCAR 6 小时再分析资料作为驱动场, 利用 WRF 模式处理得到时空尺度更为精细的风场资料, 发现青奥会时段(2010 年 8 月)南京地区主导风向为海洋吹响大陆的东南风以及来自内陆的西南风。结合南京草场门观测点的污染物浓度资料, 通过相关分析以及合成分析, 得到了该时段南京地区主要污染物(SO_2 , NO_2 , PM_{10})来源的关键输送通道: (1)来自于南京西南部(江西、湖南、湖北等地区)的中远距离输送是对南京地区 SO_2 浓度影响的关键通道; (2)来自于南京东南方向(浙江、上海一带)的近距离输送是对南京地区 NO_2 浓度影响的关键通道; (3)来自于南京西南部(湖南一带)的中远距离输送是对南京地区 PM_{10} 浓度影响的关键通道。

关键词: 南京市, 污染物, 气象条件, 输送通道

1 引言

清洁的空气是人类赖以生存的重要环境要素之一。随着我国工业化进程不断的推进, 环境问题也日益凸显, 特别是空气污染问题的日益严重, 在近年来引起了人们的广泛关注^[1-2]。城市大气环境质量的研究已成为大气污染研究和城市气候研究领域的主要课题之一^[3-6]。省会城市是各省市城市化发展的龙头, 南京早已跻身于全国城市化排行榜的前列。南京地区的首要污染物是大气颗粒物和复合气体包括 PM 、 SO_2 、 NO_2 污染^[7], 硫氧化物和氮氧化物具有腐蚀性和生理刺激作用, 损伤和危害呼吸系统, 严重时则会导致呼吸衰竭^[8], 同时 SO_2 、 NO_2 为酸雨和光化学烟雾的主要前体物, 是造成区域大气复合型污染的重要因^[9]。 PM_{10} 也能够引起一系列严重的心血管及呼吸道疾病^[10-11]。故而研究南京城区空气质量, 特别是大气颗粒物和复合气体浓度具有十分重要的科学意义。

众所周知, 空气污染与气象条件关系密切, 气象要素制约着空气污染物的稀释、扩散、传输和转化过程, 进而影响空气污染物的分布及污染物浓度。在污染源一定的条件下, 污染物浓度的大小主要取决于气象条件^[12]。因此研究气象条件对污染物的影响, 充分利用气象条件来指导人们的生产、生活和工作, 对改善城市空气质量条件有重要意义。许多学者已对我国不同城

市空气污染与气象条件关系进行研究。魏玉香等^[3]通过研究不同气象条件下污染物质量浓度发现：污染物质量浓度与风速反相关，且东南风时浓度最高，另外降水对污染物有清除作用。冯建军等^[13]利用2001–2004年广州市PM₁₀和同期地面气象要素的检测资料，定量分析了PM₁₀与降水量、相对湿度、平均温度和气压之间的关系，得到了较为相似的结论。邓利群等^[14]的研究表明，降水以及风速对颗粒物浓度影响较大，主要是湿清除和促进扩散作用。另外在一定相对湿度范围内，高湿度条件容易造成大气颗粒物的较重污染。甄新蓉等^[15]结合大气环流背景、近地面天气状况和风向、风速等气象要素分析了空气污染状况下的气象条件。许建明等^[16]研究指出，气象条件尤其水平风速是决定污染源同化计算效果的主要因子。还有很多科研成果都分析了气象条件对空气污染的影响^[17–20]，此处不一一列举。

目前国内外学者大多侧重于对大气污染物和当地气象条件的相关性分析，然而某区域的大气污染物浓度不仅仅取决于当地污染源的排放和气象条件，还来自于周边地区的污染物传输过程，这与周边大范围的气象条件密不可分。随着2014年南京青奥会的日益临近，周边污染源的减排控制决策研究对青奥会期间南京市的空气质量保障服务尤为重要。基于以上认识，本文利用2010年8月（青奥会时段）南京草场门测点SO₂，NO₂，PM₁₀等污染物浓度监测数据以及WRF模拟得到的更为精细的气象场数据，初步分析8月大范围气象条件对南京城区污染颗粒物及气体浓度的影响，进而找出影响南京市空气质量的关键区域，为改善2014年青奥会时段南京地区空气质量提供参考和指导。

2 资料与方法

2.1 污染物观测资料

2010年8月南京市草场门观测点SO₂，NO₂，PM₁₀逐时质量浓度。

2.2 气象场资料

将NCEP/NCAR 6小时再分析资料作为WRF3.4的驱动场，选用WRF两层嵌套方案模拟得到时空尺度更精细的气象场资料，具体参数化如下表：

表一：WRF3.4 参数化方案(Domain2)

Tabel 1: The parameterization scheme of WRF3.4(Domain2)

	Domain2
边界层方案	YSU
积云对流方案	Kain-Fritsch
微物理方案	WSM3
长波辐射方案	rrtm
短波辐射方案	Dudhia

东西向格点数	211
南北向格点数	211
网格分辨率	10km

3 青奥会时段南京周边平均风场特征

南京地区位于北纬 $31^{\circ} 14''$ 至 $32^{\circ} 37''$ ，东经 $118^{\circ} 22''$ 至 $119^{\circ} 14''$ ，拥有显著的东亚季风气候，夏季盛行偏南风。图1给出了2010年8月的平均风场，由图可知，青奥会时段南京地区盛行偏南风，由来自西太平洋副热带高压西侧外围东南气流以及我国内陆西南气流两股偏南气流汇合而成。据此认为该时段南京周边地区的主导风向为西南风以及东南风，特别是东南风最为强盛。可见，若不考虑本地污染源，强调周边源的输送，可推知西南和东南风的输送是造成南京地区气体或颗粒物浓度超标的主要原因之一，即周边污染源对南京地区空气质量影响的主要原因是西南和东南通道的大尺度输送。

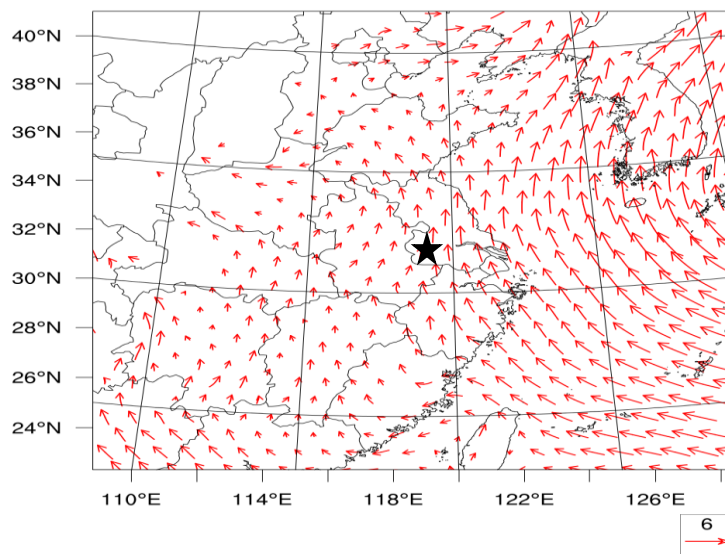


图1 2010年8月我国东部地区对流层低层（925hPa）风场分布

Fig.1 925hPa wind over the East China during August 2010

4 南京城区大气污染周边源影响

为清楚直观地认识南京城市及周边大尺度环流对于污染物的输送过程，并揭示大气污染周边扩散“输送”轨迹路径，本文将南京城区草场门观测点同期时段（2010年8月）的 SO_2 ， NO_2 ， PM_{10} 时间演变序列与WRF得到的精细网格的低空（925hPa）风场（ u ， v ）求相关合成矢量场。有关污染源追踪相关合成矢量数学模型如下：

$$\tilde{R}(x, y) = \tilde{R}_u(x, y)\vec{i} + \tilde{R}_v(x, y)\vec{j}$$

上式中 \tilde{R} 为测点SO₂, NO₂气体及PM₁₀颗粒物浓度与风场u, v分量的合成相关矢, \tilde{R}_u 为污染气体及颗粒物浓度序列与u分量的相关系数场, \tilde{R}_v 为污染气体及颗粒物浓度序列与v分量的相关系数场。

4.1 周边源对南京地区复合气体浓度影响分析

图2给出了SO₂与对流层低层925hPa风场的相关矢分布, 可见我国东部地区风场的相关矢量表现为近乎一致的西南走向, 即南京地区SO₂浓度与经向风和纬向风均表现为显著的正相关, 且最大相关区位于江西、湖南、湖北一带, 这一带恰好是南京“上游”地区(图1), 故推知周边污染源对南京SO₂浓度的影响主要来自于南京西南部(江西、湖南、湖北等地区)的中远距离输送。

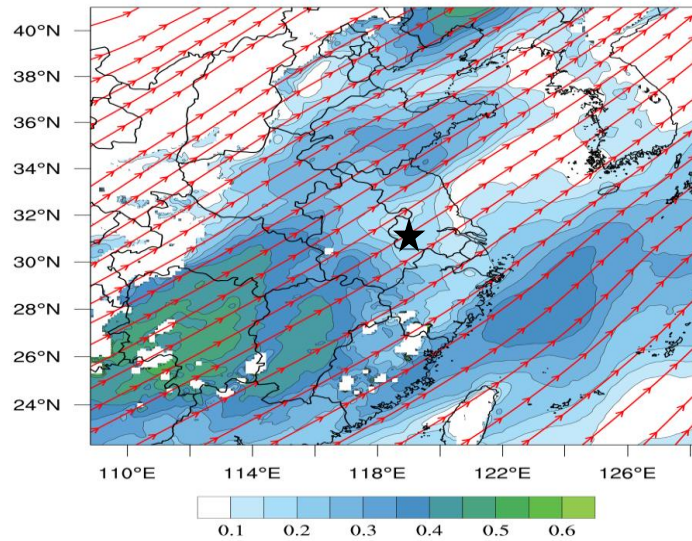


图2 2010年8月南京草场门测点SO₂浓度与925hPa风场的相关分布图,
阴影均通过0.01信度检验

Fig.2 The correlation coefficient between 925hPa wind and the SO₂ concentration in
Caochangmen during August 2010

shaded areas are statistically significant at the 0.01 level according to Student t-test shaded

为进一步验证上述西南通道对南京地区SO₂浓度的重要贡献, 我们选取SO₂浓度高于50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 作为SO₂偏多时次, 低于10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的为SO₂偏少时次, 以下将对浓度异常时次的全风速场做合成分析。

图3给出了SO₂浓度偏高（低）时段对流层低层（925hPa）风场的分布特征。可见，SO₂浓度偏高时（图3a），南京地区的西南风较为强盛。结合相关矢（图2）分析，较强的西南风将我国内陆湖南、江西、湖北一带的SO₂输送至南京地区，进而对该地的空气质量产生重要的影响。相反，SO₂浓度偏低时（图3b），南京周边主导风——西南风并不存在，相关最大区域受偏北风控制，上述西南输送通道未曾建立。综上所述，来自于南京西南部（江西、湖南、湖北等地区）的中远距离输送是对南京地区SO₂浓度影响的关键通道。

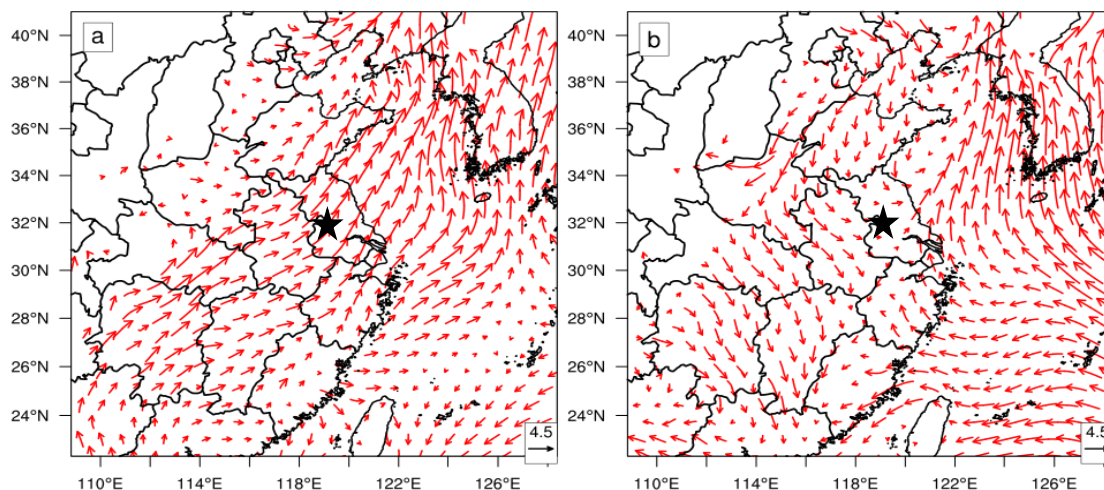


图3 SO₂浓度偏多（a）、偏少（b）时次的925hPa风场

Fig.3 Composite of wind between the more(a) and less(b) concentration of SO₂ at 925hPa

此外，选取NO₂浓度高于 $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ 为NO₂偏多时次，低于 $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ 为NO₂偏少时次。图4给出了NO₂浓度偏高（低）时段对流层低层（925hPa）风场的分布特征。可见，NO₂浓度偏高时（图4a），南京周边盛行风向为由海洋吹向大陆的偏东转偏南风。相反，NO₂浓度偏低时（图4b），南京周边盛行风向为来自内陆的西南风，可见，东南输送通道是影响南京地区NO₂浓度的主要输送路径。

综上所述，影响南京复合气体SO₂和NO₂质量浓度的周边源输送路径存在较大差异：来自于南京西南部（江西、湖南、湖北等地区）的中远距离输送是对南京地区SO₂浓度影响的关键通道，然而来自于南京东南方向（浙江、上海一带）的近距离输送是对南京地区NO₂浓度影响的关键通道。这可能是由污染源空间分布的差异决定的，即江西、湖南、湖北等地区主要排放污染气体为SO₂，而浙江、上海一带排放的污染气体以NO₂为主。

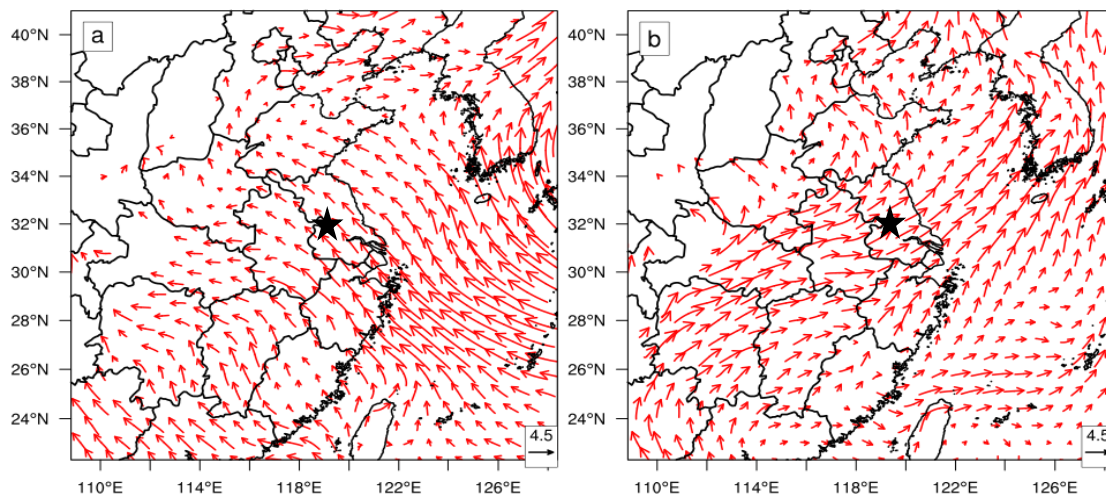


图 4 NO₂浓度偏多 (a)、偏少 (b) 时次的 925hPa 风场

Fig.4 Composite of wind between the more(a) and less(b) concentration of NO₂ at 925hPa

4.1 周边源对南京地区 PM₁₀ 浓度影响分析

图5 给出了南京地区PM₁₀浓度与对流层低层925hPa风场的相关矢分布特征，可见在我国东部地区表现为近乎一致的西南走向，即南京地区PM₁₀浓度与经向风和纬向风均呈正相关，且南京“上游”地区的最大相关区域位于湖南一带，由此推知周边污染源对南京PM₁₀浓度的影响主要来自于南京西南部（湖南省一带）的中远距离输送。此外，由图可知，PM₁₀的来源情况与SO₂相近，西南输送通道为南京地区污染气体SO₂和颗粒PM₁₀来源的主要途径。

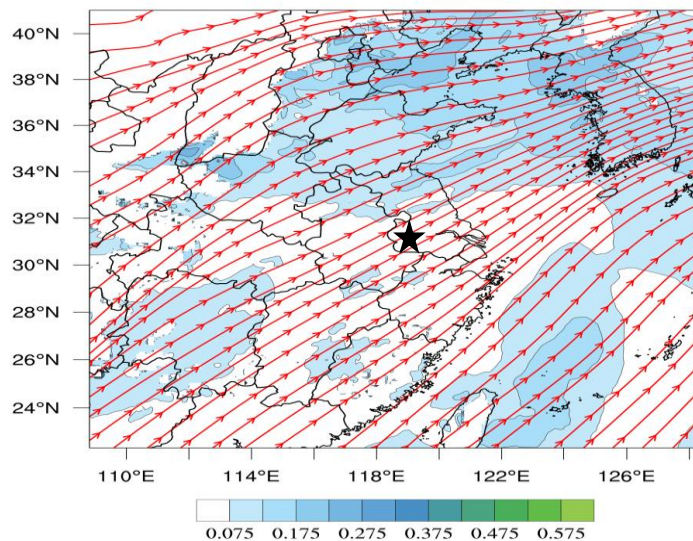


图 5 2010 年 8 月南京草场门测点 PM₁₀ 浓度与 925hPa 风场的相关分布图，
阴影均通过 0.01 信度检验

Fig.5 The correlation coefficient between 925hPa wind and the PM₁₀ concentration in

shaded areas are statistically significant at the 0.01 level according to Student t-test shaded

选取PM10浓度高于 $100\mu\text{g}/\text{m}^3$ 为PM10偏多时次，低于 $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ 为PM10偏少时次。图6给出了PM10浓度偏高（低）时段对流层低层（925hPa）风场的分布特征。可见，PM10浓度偏高时（图6a），南京周边西南风较为强盛，结合相关矢（图5）分析，较强的西南输送通道将我国内陆湖南一带的PM10颗粒物输送至南京地区，进而对该地的空气质量造成重要的影响。相反，PM10浓度偏低时（图6b），影响南京地区的主导风为由海洋吹向大陆的东南风，上述西南输送通道也未曾建立。综上所述，来自于南京西南部（湖南一带）的中远距离输送是对南京地区PM10浓度影响的关键通道。

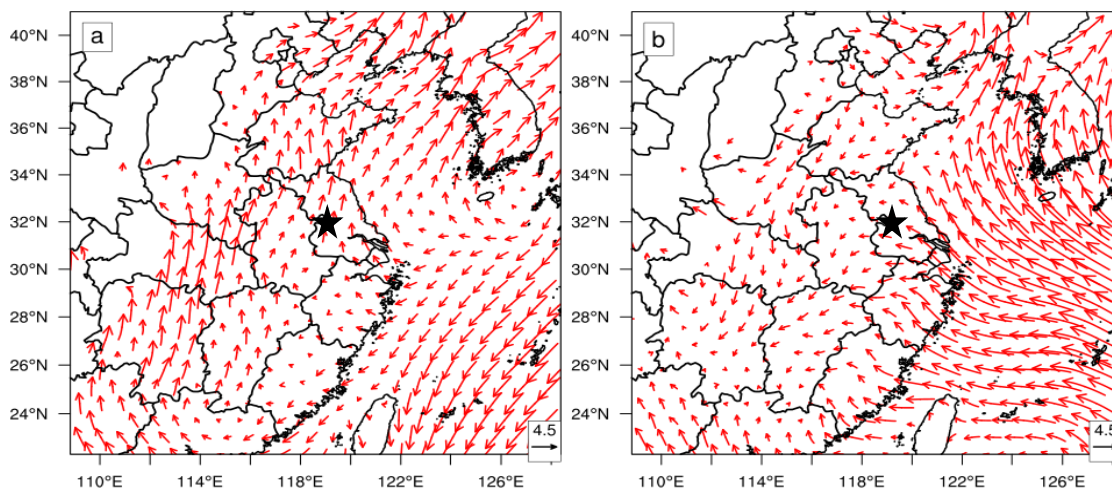


图 6 PM₁₀ 浓度偏多 (a)、偏少 (b) 时次的 925hPa 风场

Fig.6 Composite of wind between the more(a) and less(b) concentration of PM₁₀ at 925hPa

5 结论与讨论

本文将NCEP/NCAR 6小时再分析资料作为驱动场，利用WRF模式处理得到时空尺度更为精细的风场资料，发现青奥会时段（2010年8月）南京地区主导风向为海洋吹响大陆的东南风以及来自内陆的西南风。结合南京草场门观测点的污染物浓度资料，通过相关分析以及合成分析，得到了该时段南京地区主要污染物（SO₂，NO₂，PM₁₀）来源的关键输送通道：（1）来自于南京西南部（江西、湖南、湖北等地区）的中远距离输送是对南京地区SO₂浓度影响的关键通道；（2）来自于南京东南方向（浙江、上海一带）的近距离输送是对南京地区NO₂浓度影响的关键通道；（3）来自于南京西南部（湖南一带）的中远距离输送是对南京地区PM₁₀浓度影响的关键通道。

综上所述，本文利用简单的统计方法，找到了影响南京地区主要污染物来源的主要输送通

道,发现影响南京地区大气颗粒物和复合气体(包括PM₁₀、SO₂、NO₂)质量浓度的周边源区存在较大差异,故本文的研究结果可以为2014年青奥会时段实现“分源分区”减排提供指导,有针对性地对部分工厂实施限排或关停,达到控制大气污染的前提下,尽可能的保持经济快速稳定发展的目标。此外,由于目前收集到的南京地区污染物浓度数据有限,仅考虑了2010年8月份的情况。在下一阶段,会尽量获取更多数据,分析更多年份青奥会时段的情况,以期得到更为可信的统计结果。

参考文献:

- [1] 黄晓璐. 浅谈大气污染的危害及防治措施[J]. 环境科技, 2010, 23(2): 136 137
- [2] 申莉. 谈谈大气污染来源与影响及控制措施[J]. 民营科技, 2009, 6: 99.
- [3] 周淑贞, 束炯. 城市气候学[M]. 北京: 气象出版社, 1994. 49 114.
- [4] Lei X E, Han Z W, Zhang M G. Biological Processes and Mathematical Model on Air Pollution[M]. Physical, Chemical, Beijing: China Meteorological Press, 1998.
- [5] Weber M L. Air Pollution. Assessment Methodology and Modeling[M]. New York: New York Press, 1983.329.
- [6] Fenger J. Urban air quality [J]. Atmospheric Environment, 1999, 33(29): 4877 4900.
- [7] 魏玉香, 童尧青, 银燕, 等. 南京 SO₂, NO₂ 和 PM₁₀ 变化特征及其与气象条件的关系. 大气科学学报, 2009, 32(3): 451 457.
- [8] Shaddick G, Wakefield J. Modelling daily multivariate pollutant data at multiple sites[J]. Journal of the Royal Statistical Society, 2002. 51(2): 351 362.
- [9] Fuenles M, Song H R, Ghosh S K, et al. Spatial association between speciated fine particles and mortality[J]. Biometrics, 2006, 62(5): 855 863.
- [10] 王明星. 大气化学[M]. 2版. 北京: 气象出版社, 1999: 156 160.
- [11] 夏立江. 环境化学[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2003: 159 163.
- [12] 吴兑, 邓雪娇. 环境气象学与特种气象预报[M]. 北京: 气象出版社, 2001.
- [13] 冯建军, 沈家芬, 梁任重, 等. 广州市 PM₁₀ 与气象要素的关系. 中国环境监测, 2009, 25(1): 78 81.
- [14] 邓利群, 钱骏, 廖瑞雪, 等. 2009 年 8~9 月成都市颗粒物污染及其与气象条件的关系. 中国环境科学, 2012, 32(8): 1433 1438.
- [15] 甄新蓉, 陈镭, 毛卓成, 等. 2011 年上海地区空气污染气象条件分析. 大气科学研究与应用, 2012, 1: 51 60.
- [16] 许建明. 城市大气环境数值技术的集成、改进和应用研究: [博士学位论文]. 南京: 南京信息工程大学, 2006.
- [17] 杨德保, 王式功, 黄建国等. 兰州市区大气污染与气象条件的关系. 兰州大学学报(自然科学版), 1994, 30(1): 132 136.
- [18] 任阵海, 苏福庆, 高庆先, 边界层内大气排放物形成重污染背景解析. 大气科学, 2005, 29(1): 57 63.
- [19] 王宏, 林长城, 蔡义勇等. 福州市PM₁₀突变特征与气象条件的关系研究. 热带气象学报, 2008, 24(5):

564 568.

[20] 张国珏, 甄新蓉, 谈建国等. 影响上海市空气质量的地面天气类型及气象要素分析. 热带气象学报, 2010, 26(1): 638 643.

土地覆被资料改变及对空气污染模拟影响的初步分析

(常鸣 陈伟华 王雪梅)

中山大学环境科学与工程学院 广州 510275

*Email: eeswxm@sysu.edu.cn

摘 要: 土地利用/覆盖类型决定了地表反照率、空气动力粗糙度等参数的取值, 从而影响模式中地表-大气系统的能量、物质和动量交换过程的模拟。采用较为准确和与模拟时间接近的下垫面资料, 是提高区域气象和污染物模拟准确性的有力支持。伴随着城市化的过程, 土地覆被/利用类型发生了很大的转变。然而在 WRF/Chem 模式中, 土地覆被资料的更新往往跟不上土地利用改变的速率, 且珠三角地区与实际覆被有较大不同, 使得模拟的结果在部分区域有所偏差。

本研究基于我国 1:25 万土地覆被资料, 与内置的静态地理资料 (Static Geographical Datasets) 进行融合, 并与 2008 年 11 月 1 日-4 日广州中山大学站观测的结果对比, 分析了资料更新对数值模拟结果的影响。结果表明: 更为准确的土地利用数据可以明显提高 WRF 模式在城市周边复杂区域对风速的模拟能力, 而由于污染源清单的不确定性, 污染物模拟结果与观测值偏差较大。但从趋势上看, 更新了的土地覆被资料对于广州中山大学站 $PM_{2.5}$ 、 O_3 模拟的趋势相比模式内置的资料与观测结果更为接近。

CARSNET 气溶胶关键光学特性参数反演研究

(车慧正^{1*}, 夏祥鳌², 张小曳², 王亚强¹, 张晓春³, 孙俊英¹)

¹ 工作单位, 地址, 邮编

1. 中国气象科学研究院, 中关村南大街 46 号, 北京 100081, 中国

2. 中国科学院大气物理研究所, 北京 100029, 中国

3. 中国气象局气象探测中心, 北京 100081, 中国

*Email: chehz@cams.cma.gov.cn

摘 要: 以中国气溶胶地基遥感监测网 (China Aerosol Remote Sensing Network-CARSNET) 北京-CAMS 观测数据为个例, 运用 Dobvic 算法反演分析了气溶胶光学特性, 包括光学厚度、Angstrom 波长指数、单次散射反照率、粒子体积谱分布、相函数、粗细模态粒子有效半径等。分析结果表明, 不同仪器之间气溶胶光学特性呈现出很好的一致性, 气溶胶光学厚度较 SSA 等参数相关性更高; 同时比较 CARSNET 反演结果与 AERONET 同步观测结果的差异, 结果表明, 二者之间仍然存在很好一致性, 说明 CARSNET 反演结果具有较好的精度和可信性, 为今后中国地区气溶胶卫星遥感结果验证、模式模拟、气溶胶气候效应研究都具有重要意义。

关键词: CARSNET; 气溶胶; 光学特性;

Aerosol optical properties over different regions of China measured by CARSNET

Huizheng CHE^{1*}, Xiangao XIA², Xiaoye ZHANG¹, Yaqiang Wang(initial surname)¹, Xiaochun ZHANG³, Junying SUN¹

¹ Chinese Academy of Meteorological Sciences, Beijing 100081, China

² Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, China, 100029

³ Meteorological Observation Centre, CMA, Beijing 100081, China

Abstract : Aerosol optical properties such as aerosol optical depth (AOD), Angstrom Exponent, single scattering albedo, volume size distribution, phase function, radius of fine and coarse particles at Beijing have been retrieved by using Cimel sunphotometer measurements of China Aerosol Remote Sensing Network-CARSNET. The results show different aerosol optical properties over different regions of

China. Validation of CARSNET's retrieval results has been done comparing with the simultaneous measurements of AERONET ones. There is good consistency between two networks' result, which indicates CARSNET data quality can be assured to be used by satellite validation, modeling input, and aerosol climatology studies.

Keywords: CARSNET, aerosol, optical property

基于 CMB 模型的南京市分级颗粒物来源解析研究

(陈璞珑¹ 王体健^{*1} 胡忻²)

1 南京大学大气科学学院, 南京 210093

2 南京大学现代分析中心, 南京 210093

摘 要: 大气颗粒物现已成为南京首要空气污染物, 利用 CMB 模型研究南京大气颗粒物的来源有重要意义。本文对南京市 2010 年 4 月至 2011 年 5 月鼓楼浦口两个站点分级颗粒物样品和各排放源源样品进行浓度和化学成分的特征分析比较, 结合 CMB 模型解析南京市城、郊颗粒物来源, 得到分级颗粒物各类排放源贡献。分析结果表明鼓楼、浦口 PM₁₀ 浓度年均值分别为 $135.8 \pm 66.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $139.9 \pm 77.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 最主要的化学成分是 SO₄²⁻、NO₃、Ca、NH₄⁺、C、Fe、Al、K 等。PM_{2.5} 两个站点浓度年均值分别为 $55.1 \pm 36.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $71.7 \pm 48.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 最主要的化学成分是 SO₄²⁻、NO₃、NH₄⁺、Cl⁻、K、Fe、Ca、Zn、Na、Al 等。各类排放源分别为煤烟尘、建筑尘、冶炼尘、土壤尘、汽车尾气、二次气溶胶以及海盐。颗粒物来源解析结果表明, 粗粒径颗粒物谱段两个站点贡献最大排放源为建筑尘(58.9%、47.3%)和冶炼尘(14.1%、19.7%); 细粒径颗粒物谱段中两个站点贡献最大排放源为二次无机盐气溶胶(58.8%、44.2%)和煤烟尘(15.9%、39.5%)。

关键词: 颗粒物分级; PM₁₀; PM_{2.5}; CMB 模型; 排放源源谱; 来源解析

珠三角地区细颗粒物质量浓度和化学组分变化趋势

(陈伟华¹, 王雪梅^{1*})

¹ 中山大学环境科学与工程学院, 广东, 广州, 510275

*Email: eeswxm@mail.sysu.edu.cn

摘 要: 珠江三角洲 (PRD) 近年来面临着越来越严重的大气污染问题, 其中大气颗粒物污染问题尤为突出。为了解珠三角地区细颗粒物的长期变化趋势, 本文收集 2000-2010 年文献中珠三角地区细颗粒物的相关数据, 总结细颗粒物的质量浓度和化学组分长期变化特征, 及其与污染源排放的关系。结果发现, 2000-2010 年珠三角地区细颗粒物质量浓度先上升后下降, 2004-2005 年浓度最高, 达到 $85 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 整体呈下降趋势, 从 2000 年的 $49 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 下降到 2010 年的 $37 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 11 年的平均质量浓度为 $59.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。细颗粒物中的含碳物质 OC 和 EC 变化趋势与 $\text{PM}_{2.5}$ 相同, 先上升后下降, 整体呈下降趋势, 2004 年含碳物质质量浓度达到最高值, 分别为 19.4 和 $12.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。主要是因 2004 年广州市灰霾天数达到 131 天, 为近十年来灰霾天数最多年份, 佛山市 2004 年能见度较其他年份也有所下降, 2004 年珠三角地区空气污染严重, 污染物浓度较高 (黄健, 等, 2008; 陈欢欢, 等, 2010; 陈慧娴, 2011)。分析 $\text{PM}_{2.5}$ 与化学组分的相关性发现, $\text{PM}_{2.5}$ 与 OC、EC 相关性最高, 达到 0.575 和 0.553。细颗粒物中的水溶性离子 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 均呈上升趋势, 分别从 2000 年的 10.2 、 1.5 和 $2.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 上升到 2010 年的 12.2 、 6.4 、 $5.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 平均质量浓度分别为 12.2 、 3.4 、 $4.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。由于城市化的发展, 珠三角地区工业烟尘、粉尘的直接排放量虽大幅度减少, 但是 SO_2 和 NO_x 等二次粒子的前体物排放量仍然很大, 且 O_3 浓度不断增加, 大气氧化性增强, 有利于无机二次颗粒物的生成 (Wang et al., 2003; Zhanget al., 2004; Zhenget al., 2010), 珠三角地区细颗粒物的无机二次污染日趋严重。珠三角地区细颗粒物中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、OC 和 EC 所占百分比分别为 24%、6%、8%、21% 和 11%, 共占细颗粒物百分达到 70%, 其中 SO_4^{2-} 和 OC 贡献所占百分比最高。珠三角地区 OC/EC 比值主要介于 2-5 之间, 表明珠三角地区二次有机碳的生成比较显著。通过对 PRD 不同功能区的细粒子颗粒物进行分析发现, 道路和工业区细颗粒物质量浓度最高, 可达到 $90 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 城市和近郊约为 $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 背景点浓度最低为 $38 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。水溶性离子 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和含碳物质均为工业区最高, 城市和近郊次之。而 NH_4^+ 为近郊浓度最高, 工业区和道路反而较低, 主要与近郊区的农业活动有关。通过分析水溶性离子与污染源的相关性发现, SO_4^{2-} 与电力消费量达到显著

相关 ($\alpha = 0.05$, $R = 0.626$), 火力发电燃煤产生的 SO_2 通过化学反应产生 SO_4^{2-} 对于细颗粒物中的 SO_4^{2-} 有重要贡献。 NO_3 与机动车保有量 ($\alpha = 0.05$, $R = 0.663$)、电力消费 ($\alpha = 0.05$, $R = 0.625$) 达到显著相关, 机动车尾气和火电厂排放的 NO_x 通过光化学反应生成的 NO_3 是大气中 NO_3 的重要来源 (Zhenget al., 2009); NH_4^+ 与农业化肥施用量 ($R = 0.699$) 达到显著相关, 说明农业活动排放的 NH_3 对于 NH_4^+ 有重要影响 (Zhenget al., 2012)。总体来说, 珠三角地区细颗粒物二次污染问题突出, 细粒子污染与珠三角地区不断增强的大气氧化性有关外, 与工业、机动车尾气排放有很大关系, 因此改善珠三角地区的细颗粒物污染问题, 控制其前体物的排放是关键因素之一。

关键字: 珠三角, 细颗粒物, 质量浓度, 化学组分, 长期变化

参考文献:

- [1] 陈欢欢, 吴兑, 谭浩波, 等. 珠江三角洲 2001-2008 年灰霾天气过程特征分析. 热带气象学报, 2010, 26, (2): 147-155.
- [2] 黄健, 吴兑, 黄敏辉, 等. 1954-2004 年珠江三角洲大气能见度变化趋势. 应用气象学报, 2008, 19(1).
- [3] 陈慧娴. 近 10 年佛山市大气能见度变化特征及气象因子. 广东气象, 2011, 33(1): 32-34.
- [4] Wang T., Ding A.J., Blake D.R., et al. Chemical characterization of the boundary layer outflow of air pollution to Hong Kong during February- April 2001. Journal of Geophysical Research, 2003, 108(D20): 8787-8801, doi:10.1029/ 2002JD003272.
- [5] Zhang Y.H., Zhu X.L., Slanina S., et al., Aerosol pollution in some Chinese cities (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry, 2004, 76(6): 1227-1239.
- [6] Zheng J.Y., Zhang L.J., Che W.W., et al. A highly resolved temporal and spatial air pollutant emission inventory for the Pearl River Delta region, China and its uncertainty assessment. Atmospheric Environment, 2009, 43: 5112-5122.
- [7] Zheng J.Y., Yin S.S., Kan D.W., et al. Development and uncertainty analysis of a high-resolution NH_3 emissions inventory and its implications with precipitation over the Pearl River Delta region, China. Atmospheric Chemistry and Physics, 2012, 12: 7041-7058.
- [8] Zheng J.Y., Zhong L.J., Wang Tao., et al., Ground-level ozone in the Pearl River Delta region: Analysis of data from a recently established regional air quality monitoring network. Atmospheric Environment, 2010, 44: 814-823.

项目资助: 本研究由广东省自然科学基金重点项目 (S2012020011044) “珠江三角洲秋季 $\text{PM}_{2.5}$ 重要来源及区域输送特征研究”资助

基于卫星遥感和地面观测资料分析苏皖两省一次空气污染过程

(陈烨鑫¹, 朱彬¹, 侯雪伟¹, 尹聪¹)

1. 南京信息工程大学大气物理学院, 南京, 210044

摘 要:2012年6月8-11日, 江苏安徽两省发生了一次持续性的空气污染过程。本文利用MODIS卫星观测的气溶胶产品和地面气象观测资料, 并结合火点监测资料和HYSPLIT后向轨迹模式, 分析了苏皖两省该时间段的气溶胶光学厚度(Aerosol Optical Depth, AOD)、细粒子比例(Fine Mode Fraction, FMF)、空气污染指数(Air Pollution Index, API)的特征, 探究了这次空气污染的可能原因。研究表明, 这次过程中苏皖两省8个代表城市的能见度绝大部分时间低于10km, 相对湿度低于90%, API均达到污染等级, AOD也出现显著增长。利用FMF资料, 计算出污染期间, 定义的区域细粒子比例(Regional Fine Mode Fraction, RFMF)高达0.79, 并且污染期间, 高FMF出现的概率高达74.8%, 表明了此次污染事件中污染物以人类活动产生的细粒子为主。此次污染过程中, 苏皖两省天气形势稳定, 不利于污染物扩散。6月8-11日, 在苏皖两省(北部地区为主), 出现大量的火点, 表明有秸秆焚烧现象的存在, 为污染物提供了充足的源。从HYSPLIT模式的模拟结果来看, 在污染期间, 苏皖两省8个代表城市主要受到偏西方向的气流以及局地气流的影响, 偏西方向的气流有利于外部秸秆焚烧的污染物经过输送影响苏皖两省, 同时本地区自身排放的污染物在局地气流的影响下, 不利于扩散出去, 从而造成污染物积累, 形成污染。

关键词: MODIS, 空气污染, AOD, FMF

Study on a continuous air pollution event in Jiangsu and Anhui provinces on the basis of satellite remote sensing and field observation data

Chen Ye-xin¹, Zhu bin¹, Hou Xue-wei¹, YIN Cong¹((School of Atmospheric Physics, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044)

Abstract: From 8 to 11 June 2012, a serious air pollution event occurred in Jiangsu and Anhui provinces. On the basis of MODIS satellite aerosol production, meteorological data, and fire spot data, using HYSPLIT backward trajectory simulation, the variation features of Aerosol Optical Depth(AOD), Fine Mode Fraction(FMF) and Air Pollution Index(API) was investigated, to inferring

the possible causes of the air pollution event. The study indicated that, in Jiangsu and Anhui provinces, during this process, most of time, the visibility was less than 10km, the relative humidity was below 90%, and there was a significant increasing in API and AOD. During the event, the defined Regional Fine Mode Fraction(RFMF) was calculated to get to the value of 0.79, and the ratio of high value of FMF was 74.8%, which meant the major pollutants in air was the aerosol fine particles which was produced by human activities. The atmosphere was stable in Jiangsu and Anhui provinces, providing an inconvenient condition to the diffusion of pollutants. Between Jun.8 to Jun.11, in Jiangsu and Anhui provinces(especially in north area), lots of fire burning spots were detected by MODIS sensor, which suggested that biomass burning had been happened repeatedly and provided an abundant source of pollutants. Backward trajectory analysis indicated that the air mass mainly originated from west, which passed through the region with the air pollutants from biomass burning. In addition, local circulation was not conducive for the diffusion of air pollutants, all of factors led to the air pollution event.

Key words: MODIS, Air pollution, AOD, FMF

台灣大氣中 PM_{2.5} 區域性來源之模擬分析

(陳杜甫、張艮輝*)

雲林科技大學環境與安全衛生工程系，台灣

摘 要：近十年來東亞地區經濟及工業快速發展，使得由人、交通及工業所排放的空氣污染物隨之日益增加(Ohara et al., 2007)，使得空氣污染問題也日益嚴重，污染物不僅會對排放源當地空氣品質造成影響，亦會經由長程傳輸亦會使得其他鄰近國家的空氣品質受到影響，對常處於污染物出流處的鄰近國家而言，境外傳輸的影響為當地空氣污染物污染之來源的一個很重要的來源之一(Shimadera et al., 2009; Koo et al., 2008; Wang, 2005)。台灣位於東亞地區，隔著台灣海峽緊鄰中國大陸，因此對台灣大氣中之 PM_{2.5} 而言，除台灣本島排放之影響外，由境外傳輸至台灣的污染物，亦是另一個重要的影響來源。台灣於 2012 年公告了相當嚴格的 PM_{2.5} 空氣品質標準，要達成此空氣品質標準需要針對 PM_{2.5} 影響來源實施適當的管制措施，因此需釐清台灣大氣中 PM_{2.5} 濃度區域性來源之相對重要性。本研究以 MM5/CMAQ 為工具，進行全年三層巢狀網格套疊模擬(如圖 1)，探討 2007 年東亞污染物排放對台灣大氣 PM_{2.5} 之貢獻來源。要釐清台灣大氣中 PM_{2.5} 區域性來源之貢獻比例，需進行四種不同排放案例模擬，包括(A)基準排放案例：考慮區域內台灣與所有東亞其他國家之排放；(B)東亞零排放案例：僅考慮台灣排放，東亞其他國家零排放；(C)台灣零排放案例：僅考慮東亞其它國家排放，台灣零排放；(D)全部零排放案例：區域內台灣與東亞其他國家皆零排放。

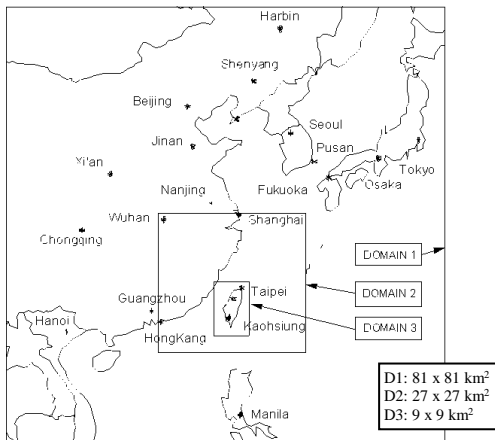


圖 1 三層巢狀網格模式模擬範圍示意圖

研究結果顯示，全年台灣大氣中 PM_{2.5} 區域性來源，台灣本身佔有最高之貢獻比例約為 60%，東亞長程傳輸貢獻約 37%（直接貢獻為 27%，間接貢獻為 9%），東亞背景貢獻乃為全球排放對東亞區域之整體影響，此影響僅約 3%，如表 1 所示。在表中之季節變化上，夏季台灣 PM_{2.5} 受東亞排放長程傳輸的影響較輕微（僅 14%），主要受台灣本身排放生成之影響（81%）。在其餘三季節，境外傳送對於台灣 PM_{2.5} 污染均扮演重要角色，東亞長程傳輸貢獻均達 40%，但仍有高達 57%–58% 來自台灣本身之貢獻。

東亞長程傳輸之間接貢獻代表境外污染物傳送至台灣與台灣本地污染物之交互作用對台灣 PM_{2.5} 濃度之貢獻，換言之，此間接貢獻乃屬台灣可控制之影響；而直接貢獻則是境外污染物直接傳送至台灣之貢獻，此直接貢獻乃屬台灣不可控制之影響。在衍生 PM_{2.5} 成分(表 2)中，間接貢獻對硝酸鹽與銨鹽具有較大影響（各別為 36%、24%），而直接貢獻則是對硫酸鹽有較大影響（57%）。換言之，台灣硫酸鹽不易透過台灣本地污染物排放控制降低長程傳輸之影響，而硝酸鹽與銨鹽之長程傳輸影響，則相當程度可透過台灣本地污染物排放控制降低對台灣 PM_{2.5} 的影響。

表 1 2007 年各季台灣大氣中 PM_{2.5} 區域性來源之貢獻比例(%)

	台灣本身	東亞長程傳輸		東亞背景
		直接	間接	
春	56.9	30.1	10.2	2.8
夏	81.0	8.8	5.8	4.3
秋	57.7	29.0	9.9	3.4
冬	57.5	30.5	9.8	2.3
全年	60.3	27.3	9.4	3.0

表 2 2007 年台灣大氣中各類衍生 PM_{2.5} 區域性來源之貢獻比例(%)

	台灣本身	東亞長程傳輸		東亞背景
		直接	間接	
SO ₄ ²⁻	31.9	56.8	6.0	5.2
NO ₃ ⁻	57.5	6.9	35.6	0.0
NH ₄ ⁺	43.2	32.4	24.2	0.2
SOA	73.8	10.2	16.0	0.0
衍生 PM _{2.5} 合計	44.6	34.5	18.6	2.3

Wang, K.Y., J. Geophys. Res., 110, D07306 (2005).

Ohara, T., H. Akimoto, J. Kurokawa, N. Horii, K. Yamaji, X. Yan, T. Hayasaka, Atmos. Chem. Phys., 4419-4444 (2007).

Koo, Y.S., S.T. Kim, H.Y. Yun, J.S. Han, J.Y. Lee, K.H. Kim, E.C. Jeon, 2008, Atmos. Res., 90, 264-271.

Shimadera, H., K.L. Shrestha, A. Kondo, A. Kaga, Y. Inoue, 2008, J. Environ. Sci., 20(7), 838-845.

西安市大气中二次有机气溶胶的季节组成及变化

(成春雷, 王格慧*)

中国科学院地球环境研究所, 黄土与第四纪地质国家重点实验室, 陕西西安 710075

摘要:二次有机气溶胶是一类重要的大气致霾粒子,为探讨西安市大气二次有机气溶胶的来源和形成机制,本研究以二元羧酸类二次有机气溶胶为对象,分析其组成和来源.本研究采集了西安市 2009 年冬夏季的 PM₁₀ 样品,并利用 GC/MS 对样品中二元羧酸进行了化学表征,同时分析了 WSOC, WSIC, OC 及 EC.研究表明二元羧酸中草酸(C2)浓度最高(冬季:1162±570ng m⁻³;夏季:767±574ng m⁻³),其次,冬季是对苯二甲酸(tPh)(250±118ng m⁻³),夏季是邻苯二甲酸(Ph)(103±50ng m⁻³).这和其他亚洲城市以丁二酸(C4)浓度居第二位的分布规律不同.在冬季高浓度的 tPh 是因为塑料制品和垃圾焚烧产生,而 Ph 则是因为前体物多环芳烃(PAHs)通过燃煤和机动车尾气大量排放后氧化降解形成.夏季壬二酸(C9)的含量比冬季高 4 倍,因为植物排放的长链烃类及脂肪酸(C18)化合物远多于冬季.WSOC,WSIC,OC 及 EC 的浓度呈现出明显的冬高夏低规律,冬季取暖造成来自燃煤排放源的污染物起主导作用,西安市地理位置不利于污染物扩散,灰霾天气频繁出现.WSOC/OC 比值夏季(78±16%)远高于冬季(56±15%),表明夏季气溶胶水溶性成分比重大,氧化更严重,二次有机气溶胶(SOA)转化的比例更大.二元羧酸(diacids)和酮酸(ketoacids)的相关性夏季好于冬季表明夏季氧化程度更深.本研究分别挑选了冬夏季灰霾天气采集的样品,研究了有机气溶胶和含碳化合物组成及比例的区别.冬夏季灰霾期相比,除 C2,C3,C4,C9 夏季高,其他组分冬季灰霾期更高.但是灰霾期内 C2/diacids,C3/C4,WSOC/OC 都是夏季显著高于冬季.二元羧酸在 WSOC 中的比值(仅计算含碳成分)同样表现出夏季灰霾期高于冬季灰霾期的规律.夏季光化学氧化和液相氧化反应速度更快,一次污染物被氧化后,转化为水溶性的二次污染物;冬季因为温度低,光照时间短,大量一次污染物累积在大气中诱发灰霾形成.通过对二元羧酸类有机气溶胶组成的分析表明冬夏季灰霾的成因不同.

关键词:PM₁₀; 二元羧酸; 灰霾; 二次有机气溶胶; 光化学氧化

武汉市大气灰霾期 PM_{1.0} 水溶性组分污染特征研究

(成海容¹, 王祖武^{*1}, 张帆¹, 吕效谱, 刘佳¹, 王新明²)

(1 武汉大学资源与环境科学学院环境工程系, 湖北武汉 430079; 2. 中国科学院广州地球化学研究所有机重点实验室, 广州 510640)

摘 要: 2013 年 1 月, 利用大流量 PM_{2.5} 采样器采集武汉市大气灰霾天和正常天气细颗粒物 (PM_{1.0}) 样品并对其水溶性离子进行测定。武汉市大气中 PM_{1.0} 质量浓度平均值为 117.8±51.5 μg/m³, 灰霾天气 PM_{1.0} 以及其重要水溶性离子的质量浓度远高于正常天气。灰霾期间移动源 (机动车) 对 PM_{1.0} 中水溶性离子组分的贡献比较大, 而正常天气固定源 (工厂) 对 PM_{1.0} 中水溶性离子的贡献较大。

关键词: 武汉市, 大气, PM_{1.0}, 水溶性离子

灰霾是指大量极细微的干性尘粒、烟粒、盐粒等均匀地悬浮在空中, 使水平能见度小于 10 km、空气普遍出现混浊的天气现象。灰霾的本质是大气细颗粒物的污染, 由于颗粒物的散射、吸收带来的消光作用, 降低了空气能见度。大气细颗粒物是影响大气能见度、气候变化以及人体健康的重要污染物[1-4]。细颗粒物粒径小且吸附一些对人体健康有害的微量元素、硫酸盐、硝酸盐和碳组分, 毒性大[4]。而水溶性离子是大气细颗粒物的重要组成部分, 分析其在大气中的组成及来源对于有效控制大气细粒子污染具有重要意义。

目前, 对京津冀、珠江三角洲、长江三角洲大气中 PM₁₀、PM_{2.5} 的研究已有较多报道, 而对于大气亚微米颗粒物 (PM_{1.0}) 的研究相对较少。以往的研究表明, PM_{1.0} 的化学组成较 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 能更好地指示人为污染物的特征[5-7]。武汉市还未有针对大气 PM_{2.5} 化学组分等的相关研究。冬季是武汉市灰霾频发季节, 分析武汉市冬季灰霾大气 PM_{1.0} 的污染水平及化学组分对于有效控制武汉大气细粒子污染具有重要意义。因此, 本文选择武汉为研究对象, 针对武汉市独特的地理和气候特点, 对武汉市大气灰霾期间 PM_{2.5}、水溶性离子的浓度水平和特征进行报道。

1 样品的采集与分析

采样地点设在武汉市武昌区, 位于武汉大学校园内测绘工程与遥感国家重点实验室楼顶

*通讯作者: 王祖武, 博士, 教授。

(30° 30' N, 14° 21' E)。周边人口聚集, 商贸发达, 交通流量大, 是较为典型的城区站。采样仪器为大流量 BGI PM1.0 采样器, 以石英纤维滤膜收集样品。采样时间从 2013 年 1 月 20 至 2 月 6 号, 每天天采集一次样品, 采样时间为 24 小时, 控制流速为 0.3m³/min, 共采集了 17 个 PM1.0 样品。采样前, 将石英纤维滤膜置于 450℃ 的马弗炉中灼烧 4h, 然后于干燥器中冷却 24h 后称重。采好样品的石英纤维膜, 密封后于 -18℃ 的冰箱保存备用。PM1.0 质量浓度值根据采样前后滤膜的质量差和大气的采样体积得到。

剪取八分之一石英滤膜加入 10ml 的超纯水, 超声提取 15min, 然后采用 0.22μm 的过滤器过滤定容。水溶性离子 (Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, and Ca²⁺) and anions (Cl⁻, NO₃⁻, and SO₄²⁻) 使用离子色谱仪 (Metrohm 883 Basic IC plus, Switzerland) 测定。

2 结果与讨论

2.1 PM1.0 与水溶性离子的质量浓度水平

武汉市大气中 PM_{1.0} 质量浓度平均值为 117.8±51.5μg/m³, 超过国家大气环境质量标准 PM_{2.5} 的限值 (75μg/m³), 高于香港、台北等城市, 低于西安市。采样期间, 武汉市大气 PM_{1.0} 中总水溶性组分质量浓度为 53.5±26.6μg/m³, 占 PM_{1.0} 质量浓度的 45.4%, 表明水溶性离子组分是武汉市大气 PM_{1.0} 的重要组成部分之一。阴离子中离子质量浓度依次为 SO₄²⁻> NO₃⁻> Cl⁻; 阳离子为 NH₄⁺> K⁺> Na⁺> Ca²⁺> Mg²⁺。SO₄²⁻、NO₃⁻和 NH₄⁺平均质量浓度分别为 19.9±9.2μg/m³, 19.7±11.7μg/m³ 和 10.6±5.4μg/m³, 分别占总离子浓度的 37.2%, 36.8%和 19.8%, 表明 SO₄²⁻、NO₃⁻和 NH₄⁺为水溶性离子主要组分。

根据灰霾标准, 我们把 2013 年 1 月 20 日-31 日定义为灰霾日, 2 月 1 日-2 月 6 日为非灰霾日。表 1 给出了灰霾天气和正常天气中 PM_{1.0} 和水溶性离子组分的平均质量浓度值, 可以看出灰霾天气 PM_{1.0} 以及其重要水溶性离子的质量浓度远高于正常天气。例如, 灰霾天气 PM_{1.0} 和 SO₄²⁻ 的平均质量浓度分别为 145.1±41.5μg/m³ 和 24.1±9.28μg/m³, 正常天气 PM_{1.0} 和 SO₄²⁻ 的平均质量浓度分别为 67.7±21.3μg/m³ 和 12.2±5.3μg/m³。

表 1 武汉市大气 PM1.0 灰霾天和正常天气 PM1.0 及水溶性离子的质量浓度

Table 1 The average concentrations of PM_{1.0} and water soluble ions in total, haze and normal days in Wuhan

采样日 (μg/m ³)	PM _{1.0}	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
所有采样日 (n=17)	117.82	0.26	10.56	1.24	0.04	0.23	1.58	19.67	19.87
灰霾天 (n=11)	145.12	0.33	12.65	1.48	0.05	0.38	1.75	24.41	24.05
正常天 (n=6)	67.76	0.15	6.73	0.80	0.02	0.05	1.27	10.99	12.21

2.2 武汉市水溶性离子的来源

SO₂ 和 NO₂ 在大气中能发生化学反应,生成硫酸盐和硝酸盐。研究表明硫酸盐中硫的含量(硝酸盐中氮的含量)与总硫(总氮)的比值能够评价大气当中 SO₂ 向 SO₄²⁻的转化率(SOR)以及 NO₂ 向 NO₃⁻的转化率(NOR), SOR 和 NOR 的大小可以用来作为生成二次污染物的指示器, SOR 和 NOR 的值越高,说明大气当中的 SO₂ 和 NO₂ 生成二次污染物越多。

$$\text{SO}_2 \text{ 的转化率 (SOR) } = n \text{ SO}_4^{2-} / (\text{SO}_4^{2-} + n \text{ SO}_2) \quad (1)$$

$$\text{NO}_2 \text{ 的转化率 (NOR) } = n \text{ NO}_3^- / (n \text{ NO}_3^- + n \text{ NO}_2) \quad (2)$$

武汉市大气灰霾天 SOR 和 NOR 值为 0.24 和 0.18, 正常天气 SOR 和 NOR 值为 0.22 和 0.13。Ohta 和 Okia 等^[8]研究发现当 SOR 比值超过 0.10 时, SO₂ 在大气中发生光化学反应。采样期间所有样品的 SOR 值都超过了 0.10, 说明有光化学反应发生, 同时 NOR 的值灰霾天气高于非灰霾天气, 说明灰霾天 NO₂ 的二次转化率高于正常天气的二次转化率。

大气颗粒物中 NO₃⁻与 SO₄²⁻的质量比(NO₃⁻/SO₄²⁻)可以用来比较移动源和固定源对大气中硫和氮贡献量的相对大小。如果颗粒物中 NO₃⁻/SO₄²⁻的比值越大, 表明移动源(机动车)的贡献率越大。发达国家大气污染物主要来自汽车尾气, 因此 NO₃⁻/SO₄²⁻的比值一般大于 1。我国能源主要以煤炭为主, NO₃⁻/SO₄²⁻一般小于 1。武汉市大气灰霾期间和正常天气 NO₃⁻/SO₄²⁻的平均值分别为 1.01 和 0.89, 说明灰霾期间移动源(机动车)对 PM_{1.0}中水溶性离子组分的贡献比较大, 而正常天气固定源(工厂)对 PM_{1.0}中水溶性离子的贡献较大。

3 结论

武汉市大气中 PM_{1.0} 质量浓度平均值为 117.8±51.5μg/m³, 灰霾天气 PM_{1.0} 以及其重要水溶性离子的质量浓度远高于正常天气。采样期间所有样品的 SOR 值都超过了 0.10, 说明有光化学反应发生, 同时 NOR 的值灰霾天气高于非灰霾天气, 说明灰霾天 NO₂ 的二次转化率也高于正常天气的二次转化率。灰霾期间移动源(机动车)对 PM_{1.0} 中水溶性离子组分的贡献比较大, 而正常天气固定源(工厂)对 PM_{1.0} 中水溶性离子的贡献较大。

参考文献:

- [1]Cheung H C, Wang T, Baumann K, et al. Influence of regional pollution outflow on the concentrations of fine particulate matter and visibility in the coastal area of southern China[J]. Atmospheric Environment, 2005, 39(34):6463-6474.
- [2]Chow J C, Watson J G, Park K, et al. Comparison of particle light scattering and fine particulate matter mass in central California[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2006, 56(4):398-410.
- [3]Keim B D, Meeker L D, Slater J F. Manual synoptic climate classification for the East Coast of New England (USA) with an application to PM_{2.5} concentration[J]. Climate Research, 2005, 28(2): 143-154.
- [4]Pope C A, Burnett T, Thun M J, et al. Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution[J]. Journal of the American Medical Association, 2002, 287(9):1132-1141.
- [5]LUNDGREN D A, HLAIN G D N, RICH T A, et al. PM₁₀ / PM_{2.5} / PM₁ data from a tripartite sampler. Aerosol Science Technology, 1996, 25 (3) : 353-357.

- [6]L EE Shuncheng , CHENG Yan , HO K F , et al.PM1.0 and PM2.5 characteristics in the roadside environment of Hong Kong . *Aerosol Science and Technology* , 2006 , 40 (4) :157-165.
- [7]沈振兴, 韩月梅等, 西安冬季大气亚微米颗粒物的化学特征及来源解析. *西安交通大学学报*, 2008, 42(11):1418-1423.
- [8] Ohta, S.; Okita, T. A chemical characterization of atmospheric aerosol in Sapporo. *Atmos. Environ.* 1990, 24A, 815-822.

东亚季风减弱背景下我国空气质量变化的模拟研究

(程叙耕¹, 赵天良^{1,*}, 徐祥德², Feng Liu³, 韩永翔¹, 车慧正⁴, 何金海¹)

¹ 南京信息工程大学 大气物理学院, 江苏 南京 210044

² 中国气象科学研究院灾害天气国家重点实验室 北京 10081

³ Center for Atmospheric Science, Division of Illinois State Water Survey, Prairie Research Institute, University of Illinois at Urban-Champaign, Champaign, Illinois, USA

⁴ 中国气象科学研究院, 中国气象局大气成分观测与服务中心, 中国气象局大气化学重点开放实验室, 北京 100081

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (41175093; 4107506)

摘 要: 本文采用的全球空气质量模型系统 (GEM-AQ/EC), 设计了一个 10 年 (1995-2004 年) 全球气溶胶气候模拟的敏感性试验, 设定 10 年间模拟中全球人为气溶胶 (硫酸盐, 黑碳和有机碳) 排放源无年际变化, 即取除了气溶胶排放源因素变化对中国区域大气环境的影响, 利用这一途径分离出气象条件对气溶胶浓度影响贡献, 模拟分析出在东亚季风减弱背景下中国区域大气环境的变化。研究结果显示: 夏季季风减弱使黄河以南到华南广大地区地面气溶胶浓度全部呈现上升的趋势, 环渤海湾地区气溶胶浓度下降趋势。环渤海湾地区的气溶胶浓度与风场间的相关关系弱, 而黄河以南地区二者有强反相关关系, 所以季风环流的变化是影响夏季黄河以南区域气溶胶浓度的主要因素, 此外, 与季风风雨带相联系的湿沉降过程亦会影响东部地区气溶胶浓度的分布。冬季, 全国除青藏高原东部、贵州东部和广西以外, 冬季地面气溶胶浓度在 1995-2004 年十年间均呈上升趋势, 同时冬季风有减弱趋势, 气溶胶浓度与风场有反相关关系, 所以大气环流仅是影响冬季中国东部气溶胶浓度因素之一。在研究冬季强弱季风年浓度与干沉降合成差图对比分析发现二者分布类型呈反向一致, 干沉降清除是影响冬季中国中东部地区气溶胶浓度的又一因素。

关键词: 季风减弱, 气溶胶浓度, 空气质量

1. 引言

在我国减排进程中, 近年来沙尘暴, 雾霾成灾及城市灰霾等空气污染事件频繁发生, 这与城市快速扩张、机动车增加等人为因素直接相关, 同时天气气候等自然因素也起了重要作用。为了更

完整地认识我国减排进程中大气环境变化的复杂性，有必要深入研究天气气候变化的自然因素对我国大气环境的影响。东亚季风是构成我国气候系统的主要部分，其变化直接决定我国天气气候异常。东亚季风在海-陆-气系统相互作用下自形成至今是在处于不断变化之中。从 20 世纪中后期起也发生了明显变弱的年际变化[1][2]。东亚季风年代际持续减弱不仅表现为近地面风速持续变小而且引起了我国的气温和降水时空异常以及大气边界层结构等变化，这些自然因素决定了大气污染物的传输扩散，化学转化，沉降清除等自然条件的变化，与我国空气质量变化紧密相联。因此，基于东亚季风和我国大气环境观测的气候分析以及全球气溶胶气候模拟，侧重分析东亚季风持续减弱对我国减排进程中大气环境质量的影响。

气溶胶的直接、间接辐射效应改变地气系统辐射平衡，进而会导致亚洲季风的减弱[3][4]。随着观测以及卫星资料丰富，科学家已经注意到季风强度异常对气溶胶的传输扩散的影响和季风异常带来降水异常对气溶胶的清除过程影响。Liu 等利用印度季风指数（IMI）选取了 2002 和 2003 年（分别对应弱季风年和强季风年），分析了 550nm 波长的气溶胶光学厚度，研究表明盛夏东亚气溶胶空间分布与 7 月份平均风速强度年际变化密切相关，遂其认为与印度夏季风相关的气溶胶传输机制对东亚气溶胶的时空分布形势具有不可忽略的作用[5]。Zhang 等通过模式研究了亚洲季风对气溶胶年际和季节变化的影响，发现在北半球夏季从南半球吹来的越赤道气流可以稀释气溶胶浓度，同时和季风相关的雨带从中国南部向北移动的过程中导致气溶胶的湿沉降，排放源无季节变化的敏感性试验表明亚洲夏季风可以减弱中国东部地区上空 PM_{2.5} 浓度 50–70%。在年际变化方面，与弱季风年相比强季风年的夏季 PM_{2.5} 的浓度更低[6]。Zhu 等研究发现东亚季风区内气溶胶浓度与夏季风指数呈明显的负相关；季风环流的变化远胜于同期降水、气温的变化对气溶胶浓度的影响。东亚气溶胶浓度增加不应仅归咎于经济高速发展带来的人为排放的增加，东亚季风环流变化所起到的作用同样不容忽视[7]。本文利用 GEM-AQ/EC 模式的 10 年结果注重讨论东亚夏冬季风的年代际和年际变化对中国东部气溶胶浓度的影响，以期更完整地认识东亚季风对我国大气环境变化的影响。

2. 模式介绍及方法

全球气溶胶气候模式 GEM-AQ/EC 是一个多尺度化学天气气候模拟系统。它在加拿大天气预报业务模式 GEM 中在线耦合了气相化学模块 ADOM 和气溶胶模块 CAM [19]，其中化学模块 ADOM 包含了 50 类气体，116 个化学反应和 19 个光化学反应。气溶胶模式 CAM 考虑了黑炭、有机碳、硫酸盐、海盐和沙尘等 5 类主要大气气溶胶，各种气溶胶粒子分布谱按其粒子直径从 0.01 到 40.96 μm 从小到大分为 12 个尺度档。CAM 考虑了气溶胶排放、传输、化学转化和干湿沉降等主

要大气气溶胶过程，并与微物理的云模块相结合来处理气溶胶与云降水的相互作用。其大气气溶胶过程的气溶胶质量守恒方程表示如下：

$$\frac{\partial x_{ip}}{\partial t} = \frac{\partial x_{ip}}{\partial t} \Big|_{TRANSPORT} + \frac{\partial x_{ip}}{\partial t} \Big|_{SOURCE} + \frac{\partial x_{ip}}{\partial t} \Big|_{CLEAR-AIR} + \frac{\partial x_{ip}}{\partial t} \Big|_{DRY} + \frac{\partial x_{ip}}{\partial t} \Big|_{IN-CLOUD} + \frac{\partial x_{ip}}{\partial t} \Big|_{BELOW-CLOUD}$$

在上式中，气溶胶质量为 x_{ip} ，其中 p 表示不同的五种气溶胶种类，i 为气溶胶粒子谱的不同 12

个尺度档。气溶胶质量的局地变化 $\frac{\partial x_{ip}}{\partial t}$ 是由气溶胶传输 (TRANSPORT)、排放源 (SOURCES)、化学转化，湿增长和碰并增长 (CLEAR-AIR)、干沉降 (DRY)、云内清除 (IN-CLOUD) 和云下冲刷 (BELOW-CLOUD) 过程所决定的。气溶胶传输过程考虑了大气平流和对流输送以及次网格的湍流扩散；排放源包括地球表面向大气中自然和人为的气溶胶排放；化学转化产生了二次气溶胶粒子；湿增长和碰并增长影响气溶胶内部混合和外部混合；气溶胶粒子的干清除是被植被吸附或重力沉降到地面的过程，云降水导致的气溶胶云中清除和云下冲刷是大气中气溶胶湿清除的两种方式，二者之和即是大气气溶胶的湿沉降。归纳起来气溶胶质量的局地变化主要受到排放源与气象条件因子的影响，除排放源 (SOURCES) 项外，其余均为气象条件因子。

在模拟试验中，GEM-AQ/EC 模式垂直分为 28 层，顶层高度为 10hPa，水平分辨率为全球统一的 $1^\circ \times 1^\circ$ ，以 NCEP/NCAR-再分析气象场每二十四小时驱动，连续模拟了 1995 到 2004 年之间的 10 年。Gong 和 Zhao 等介绍了 GEM-AQ/EC 模式系统[8][9]及其包括黑碳气溶胶在内的 5 种主要气溶胶模拟设置，并依据全球地面观测站点资料和卫星数据详细地评估了其模拟结果。气溶胶模式 GEM-AQ/EC 合理地模拟了全球气溶胶排放量、大气浓度和气溶胶光学厚度及其年际变化和季节特征。气溶胶的来源可分为自然源和人为源两种，自然源排放如火山爆发、森林大火等，而人为源排放如化石燃料和生物质燃烧等，本模拟中人为排放的气溶胶共三种：黑碳 (BC)，有机碳 (OC)，硫化物 (SF)。人为气溶胶在模拟的时间段内 (1995-2004 年) 设为恒定即无年际变化，因此，模拟的人为气溶胶浓度 10 年间的年际变化可全部归因于气象因子影响。

3. 模拟试验的结果分析

3.1 资料与方法

(1) 资料

资料来自 GEM-AQ/EC 模式输出的 1995 年 1 月 1 日至 2004 年 12 月 31 日地面层逐日气溶胶和风场资料。由于 GEM-AQ/EC 模式中人为气溶胶排放模拟的十年间没有年际变化，所以其变化完全是由于气象条件的变化而引起的，通过人为气溶胶的模拟结果就可以研究季风年代际减弱对大气环境质量的影响。本模拟中人为排放的气溶胶共三种：黑碳 (BC)，有机碳 (OC)，硫化物 (SF)。

后文中的气溶胶均指这三种气溶胶之和。

(2) 方法

本文首先对逐日气溶胶和风场资料的做夏冬季节平均处理,夏季月份为当年的6月-8月,冬季为当年12月-次年2月,为方便后文简写为当年冬季,如1995年冬季为1995年12月-1996年2月的平均值;然后对夏冬季节平均的气溶胶和风场资料做线性拟合趋势分析,继而将两季节气溶胶浓度十年变化的趋势分别除以对应季节的十年平均本底浓度,得出两季节地面大气气溶胶十年浓度变化占十年平均的百分比,这样就可表示出十年间夏冬季节气溶胶相对本地的变化幅度。最后利用强弱季风年合成差讨论东亚季风的年际变化对气溶胶浓度的影响。不少学者分别从海陆气压差、高压特征、风场特征、环流特征等分别建立了各种表征季风强弱的东亚夏季风指数(East Asia Summer Monsoon Index,简称EASMI)和东亚冬季风指数(East Asia Winter Monsoon Index,简称EAWMI)季风指数[10][11],结合本文研究对象,由前述影响气溶胶浓度分布主要的两个因子是风场和降水,所以本文分别选择李建平和曾庆存的ESAKI[12],王会军和姜大膀的EAWMI[13]用作研究季风变化,前者使用动态环流标准化变率定义EASMI,后者直接用东亚区域850hPa水平风速的标准化序列表示冬季风强弱,本文将指数中大于1.0的年份定义为强季风年,小于-1.0的为弱季风年。已有的一些对季风指数的进行综合对比研究表明,各种季风指数在表征季风区内不同因子随季风变化方面(如降水,风场,环流异常等)各有千秋,但其反映东亚季风的年代际的变化趋势是一致的[14],即自1980年代以来东亚夏季风年代际减弱趋势,1980年代中期以后东亚冬季风有显著的线性减弱趋势,这和同时段全球变暖大背景相一致[15]。

3.2 东亚夏季风年际减弱的影响分析

图1为夏季地面大气气溶胶浓度的十年间变化百分比分布图,在工业发达的环渤海湾地区边界层气溶胶浓度下降了5%-10%,甚至更高,模式中排放源的月平均没有年际变化,下降原因全部由气象条件作用,说明夏季风减弱的气象背景条件使得环渤海湾地区气溶胶浓度下降,有利于夏季本地空气质量改善;在黄河以南地区,地面气溶胶浓度全部呈现上升的趋势,特别是长江流域以南地区十年间气溶胶浓度增长达到25%以上,说明夏季黄河以南的地区同样在季风减弱影响下气溶胶浓度反而增加,空气质量受气象条件影响会下降。

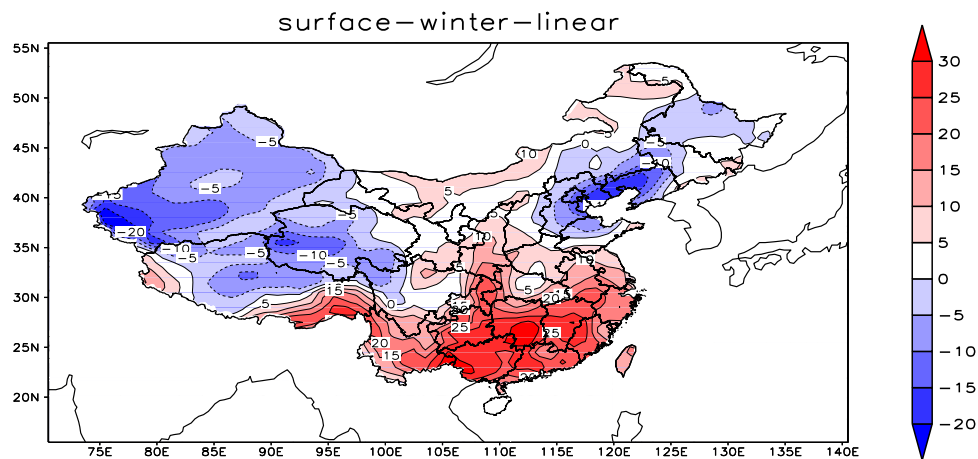


图 1 中国区域夏季地面大气气溶胶十年浓度变化占十年平均的百分比（单位：%）

Fig.1 Distribution of the summer surface-layer aerosols concentrations decadal change accounted for the time-averaged (unit:%).

东亚季风减弱年际和年代际减弱最显著的特征是近地面风速持续减小[16]，风场对气溶胶浓度有正反两个方面的影响，一方面风场在气溶胶的传输中起到了重要作用，从气溶胶高浓度处吹来的气流裹挟着大量悬浮微粒，使得气溶胶浓度上升；另一方面风可以扩散稀释气溶胶粒子，从空气洁净地区吹来的气流因其稀释了局地上空的气溶胶粒子[6]。图 1 中出现的分布特征是否与季风减弱背景下地面风速（以下简称风速）减小有关？以图 1 中两个显著区域（环渤海和黄河以南地区）为对象，接下来研究了对应地区的气溶胶浓度与模式输出地面风速间的关系。

环渤海地区的夏季平均气溶胶浓度十年间有下降趋势，而对应的风速的变化趋势几近为零，只有从 2000 年开始，二者波动变化略显一致（图 2a），季节平均气溶胶浓度与风速十年的回归分析（图 2c）没有显著的关系，所以在环渤海湾地区风场的传输扩散作用不是导致该地气溶胶粒子浓度下降的原因；而在黄河以南地区，夏季气溶胶浓度有上升趋势，对应的风速有显著下降趋势，二者呈反位相的关系（图 2b, 2d），气溶胶浓度与风场有明显的反相关关系，二者相关系数 R^2 为 0.8752，即风场越强，气溶胶浓度越弱。夏季，在黄河以南的地区由于盛行偏南季风，季风由海洋吹向陆地同时带来洁净空气稀释了内陆上空的空气，有利于空气质量的改善，所以夏季风风场强度以及风向的年际变化直接影响该地区上空的气溶胶浓度，随着夏季偏南风年代际减弱，风速不断下降，气溶胶浓度不断在上升（图 2b）。由以上分析可以推断出在黄河以南地区风场的传输扩散作用是影响该地气溶胶浓度的主要因素。

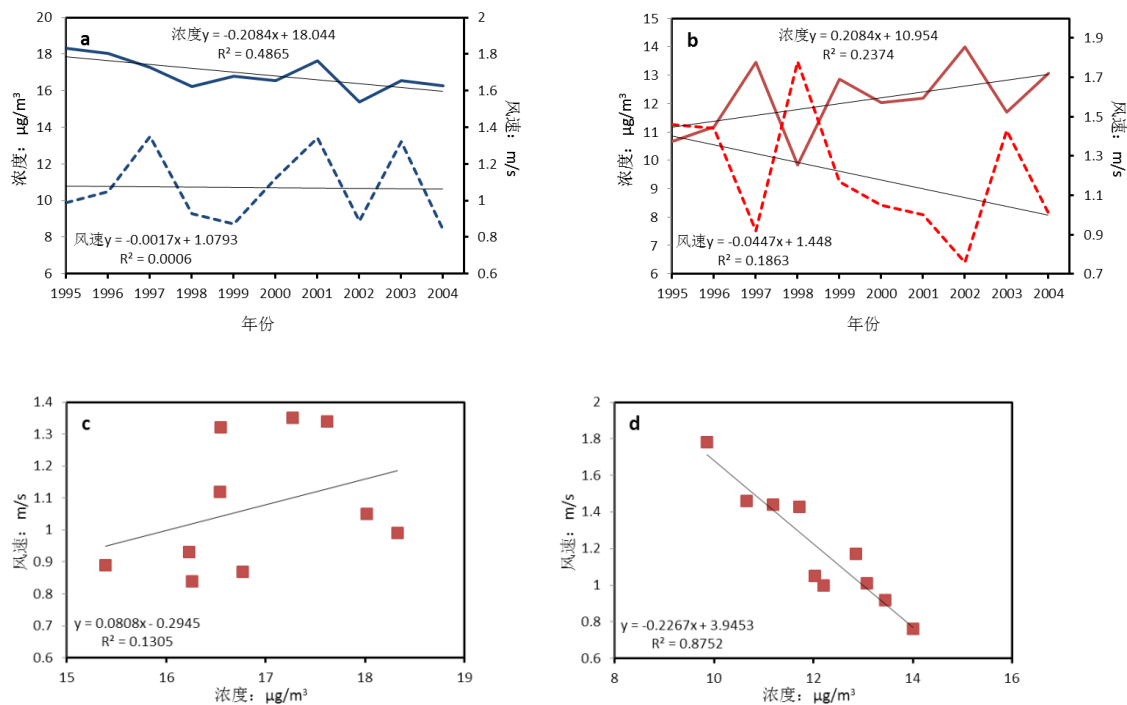


图2 a,b 分别为夏季环渤海湾地区和黄河以南地区人为气溶胶浓度和地面风速年际变化（实线为人气溶胶浓度，虚线为风速）；c,d 分别为夏季环渤海湾地区和黄河以南地区人为气溶胶浓度随地面风速的散点分布

Fig.2 Inter-annual variations of the summer surface-layer anthropogenic aerosol concentrations and wind speed during 1995-2004 over the Bohai Bay rim area(a) and the south of the Yellow River(b) (solid line for aerosol concentration and dashed line for wind speed). The scatter plots of summer surface-layer anthropogenic aerosol concentrations and wind speed during 1995-2004 over the Bohai Bay rim area(c) and the south of the Yellow River(d).

夏季风不仅有存在年代际减弱同时又有强的年际变化，强夏季风年以从南方到北方强的偏南风气流为特征，同时长江中下游地区降水量偏少而北方偏多，雨带的移动与偏南风强度有关；相反在弱季风年，偏南风气流减弱，南方地区降水偏多，北方减少。以上强弱季风年的气象要素特征相对于气候平均态而言得出的[7]。

为量化夏季风减弱给气溶胶浓度带来的影响，本研究根据 EASMI 结合模式模拟的时间长度，选出 1995-2004 年间的强季风年份（1997，2002）和弱季风年份（1996，1998，2003），进而对相应强弱年份中国东部气溶胶浓度做合成分析。在图 3a 中东部地区呈现一致正的浓度差，说明相对于强季风年，弱季风年中国中东部地区的气溶胶浓度较高，特别是四川盆地和京津冀地区均超过了 $8 \mu\text{g}/\text{m}^2$ ，而在云南至华南一带地区相对浓度差较低。

夏季风不仅通过气流的传输影响气溶胶浓度，还通过影响降水带南北迁移，进而影响湿沉降清

除过程来改变气溶胶浓度，由于东部地区全年的降水量大部分集中在夏季，所以夏季风降水的变化对气溶胶湿沉降量起到决定作用。仍然选取前述的强弱季风年份对湿沉降量作合成分析(图 3b)，图中湿沉降合成差明显呈带状分布，反映的是季风雨带的南北迁移。在弱季风年，夏季偏南季风较弱，北方地区少雨而南方地区降水偏多，导致北方地区湿沉降量较强季风年减少，所以图 3b 中东北、华北到黄淮地区以及四川盆地地区湿沉降量弱季风年偏少，而夏季湿沉降过程是气溶胶粒子主要清除机制，反映在在图 3a 中对应的区域弱季风年气溶胶浓度较高；在长江以南地区弱季风年因雨量增多，气溶胶湿沉降量有所增多，另外在华南地区，夏季降水主要来自台风系统，在模拟的十年间台风登陆频次比过去平均次数多[17]，华南地区的湿沉降量增多，所以在图 3a 中云南至长江以南地区气溶胶浓度在弱季风年并无明显的增加。

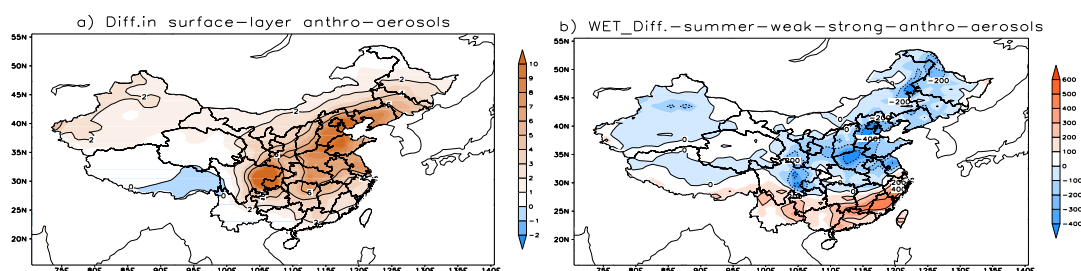


图 3 夏季中国区域气溶胶地面浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) (a 图) 及湿沉降 (单位: $\text{kg} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{season}^{-1}$) (b 图) 强弱季风年的合成图 (弱年-强年)

Fig.3 Composite differences of the simulated summer surface-layer anthropogenic aerosol concentrations and wet deposition between the weakest and strongest EASM years(weak-strong).(a)Surface-layer anthropogenic aerosol concentrations(unit: $\mu\text{g}/\text{m}^3$). (b)wet deposition (unit: $\text{kg} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{season}^{-1}$)

3.3 东亚冬季风对大气环境年际变化的影响

图 4 为冬季地面大气气溶胶浓度的十年间变化占十年平均的百分比分布图，全国除青藏高原东部、贵州东部和广西以外，冬季地面气溶胶浓度在 1995-2004 年十年间均呈上升趋势，东部地区十年增长的浓度的百分比自南向北逐渐递增，增幅最大区域位于东北北部，超过了 30%，东北北部更是达 40%到 50%，但东北地区平均气溶胶浓度没有东部其他地区高，尤其是北部多为森林覆盖人口稀少，所以气溶胶浓度实际增幅并不高。而华北大部、长江中下游地区十年增长的气溶胶浓度占到平均浓度百分比超过了 10%，华北大部增长 20%以上，由于这些地区平均浓度较大，所以实际增长相对较多，长江以南地区气溶胶浓度增幅不明显，广西地区出现了下降的趋势。

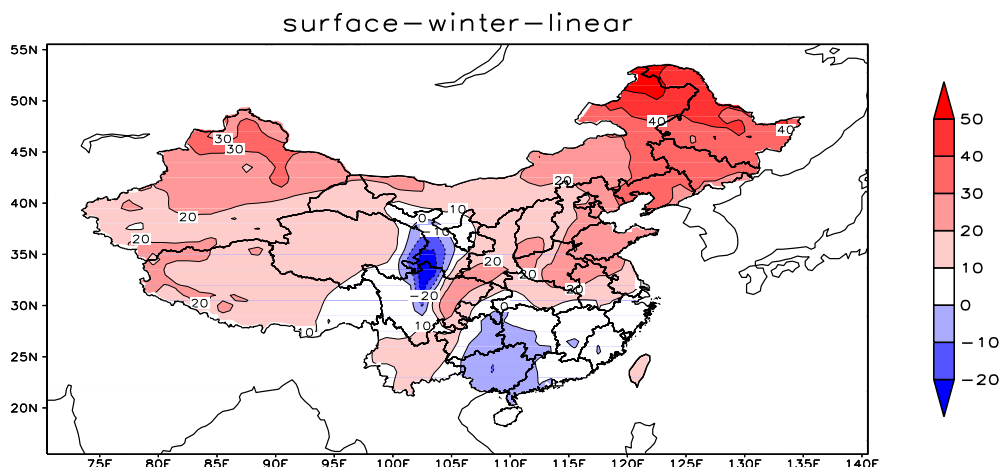


图4 中国区域冬季地面大气气溶胶十年浓度变化占十年平均的百分比（单位：%）

Fig.4 Distribution of the winter surface-layer aerosol concentrations decadal change accounted for the time-averaged (unit:%).

东部地区冬季平均气溶胶浓度有上升趋势，对应的风速有弱的下降趋势，二者亦有反位相的关系（图 5a），气溶胶浓度与风场有反相关关系(图 5b)，风速越大，气溶胶浓度越高，但相关关系不如夏季明显。看来风场仅是影响冬季中国东部气溶胶浓度因素之一，而非主导因素。与夏季风一样，冬季风不仅有存在年代际减弱又有强的年际变化，不同的是冬季受季风影响的区域扩展至中部地区。相对于弱季风年，强东亚冬季风年份中国大陆中东部及其东部大部分海域在整个对流层盛行偏北风距平，中国大陆表面温度偏低[13]。

本研究仍旧采用与夏季部分相同的办法，根据 EAWMI 结合模式模拟的时间长度，选出 1995-2004 年间的强冬季风年份（1995，1998，2003）和弱冬季风年份（1999），进而对相应强弱年份中国区域气溶胶浓度做合成分析。弱冬季风年与强年浓度合成差显示，相对于强年，西北和华北地区气溶胶浓度偏大，尤其在黄土高原地区形成大值带，在长江流域及其以南地区气溶胶浓度相对强年减小，东北地区浓度有减小不明显（图 6a）。在弱季风年，中东部地区的偏北风距平减小，风速相对较弱，在西北、华北地区因风速减小，向外输送及扩散作用减弱导致气溶胶浓度的上升，而长江流域及其以南地区位于西北、华北风场的下游地区，风速偏弱，上游向下游输送的气溶胶减少，模式中固定了排放源的年际变化，使得长江流域及其以南地区在弱年气溶胶浓度偏小。当然，如前文所述，风场仅是影响冬季中国东部气溶胶浓度因素之一，还要考虑气溶胶在大气中清除过程。

中国中东部地区受季风影响，全年降水量集中在夏季，相较于夏季，冬季的湿沉降清除过程在冬季月份发生频次少，影响气溶胶浓度分布型不及干沉降过程。遂在冬季选取前述的强弱冬季风年份对干沉降量作合成分析，相对于弱季风年，强东亚冬季风年份华北北部、西北地区和华

南沿海干沉降量偏少，尤以黄土高原和华南沿海地区最明显，东北及山东至云贵以南地区（除华南沿海外）干沉降量偏多，干沉降大值区位于云贵高原地区（图 6a）。对比图 6a 与图 6b，二者分布类型呈反向一致，即干沉降大（小）的区域对应于气溶胶浓度偏低（高）的区域，所以除去前文所述的风场环流因子外，干清除过程是影响冬季中国中东部地区气溶胶浓度的又一因素。

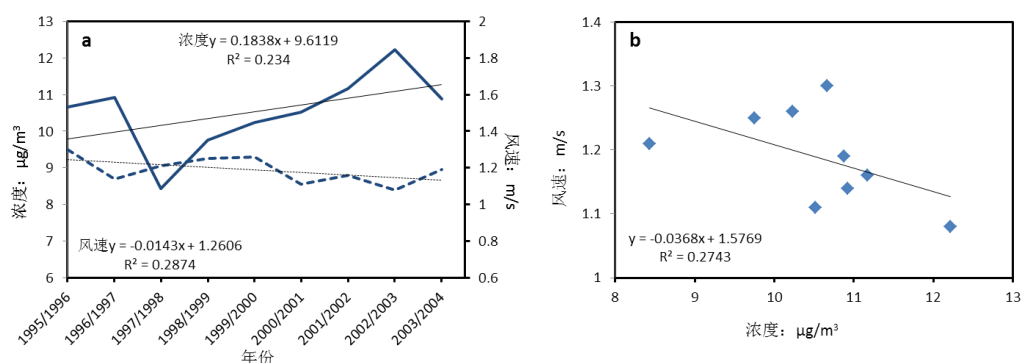


图 5 a 冬季东部地区人为气溶胶浓度和地面风速年际变化（实线为人为气溶胶浓度，虚线为风速）；b 冬季东部地区人为气溶胶浓度随地面风速的散点分布

Fig.5 Inter-annual variations of the winter surface-layer anthropogenic aerosol concentrations and wind speed during 1995-2004 over eastern China (a) (solid line for aerosol concentration and dashed line for wind speed). The scatter plot of winter surface-layer anthropogenic aerosol concentrations and wind speed during 1995-2004 over eastern China (b).

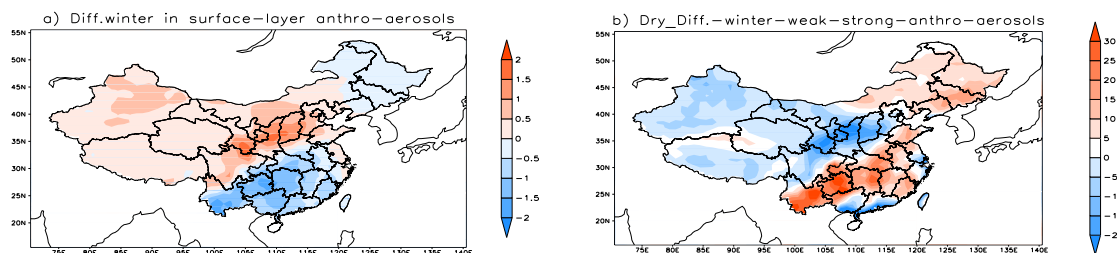


图 6 冬季中国区域气溶胶地面浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) (a 图) 及湿沉降 (单位: $\text{kg} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{season}^{-1}$) (b 图) 强弱季风年的合成图 (弱年-强年)

Fig.6 Composite differences of the simulated winter surface-layer anthropogenic aerosol concentrations and wet deposition between the weakest and strongest EAWM years (weak-strong). (a) Surface-layer anthropogenic aerosol concentrations (unit: $\mu\text{g}/\text{m}^3$). (b) Dry deposition (unit: $\text{kg} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{season}^{-1}$)

4 讨论与结论

本文采用的全球空气质量模型系统 (GEM-AQ/EC)，设计了一个 10 年 (1995-2004 年) 全球气溶

胶气候模拟的敏感性试验，设定 10 年间模拟中全球人为气溶胶（硫酸盐，黑碳和有机碳）排放源无年际变化，即取除了气溶胶排放源因素变化对中国区域大气环境的影响，利用这一途径剥离出气象条件对气溶胶浓度影响贡献，模拟分析出在东亚季风减弱背景下中国区域大气环境的变化。

夏季，十年间季风减弱的气象背景条件使得环渤海湾地区气溶胶浓度下降趋势，在黄河以南地区，地面气溶胶浓度全部呈现上升的趋势，环渤海湾地区的气溶胶浓度与风场间的相关关系弱，而黄河以南地区二者有强反相关关系，所以季风环流的变化是影响夏季黄河以南区域气溶胶浓度的主要因素，此外，与季风风雨带相联系的湿沉降过程亦会影响东部地区气溶胶浓度的分布。冬季，全国除青藏高原东部、贵州东部和广西以外，冬季地面气溶胶浓度在 1995-2004 年十年间均呈上升趋势，同时冬季风有减弱趋势，气溶胶浓度与风场有反相关关系并不显著，所以大气环流仅是影响冬季中国东部气溶胶浓度因素之一，而非主导因素。在研究冬季强弱季风年浓度与干沉降合成差图对比分析发现二者分布类型呈反向一致，干清除过程是影响冬季中国中东部地区气溶胶浓度的又一因素。

总的来说，东亚季风减弱导致中国东部大部地区气溶胶浓度上升，空气质量恶化，但是季风减弱导致在各种气象要素的时空异常，并影响大气边界层结构和地-气交换，这些因素决定了大气污染物的传输扩散、化学转化、沉降清除和物理条件等，在本文的研究中发现夏冬两季气溶胶浓度受季风减弱影响的因素以及地理分布有很大差异，除了夏季可以断定季风减弱主要通过环流变化影响南部地区（这一点已取得广泛的共识）外，冬季季风减弱影响中国区域气溶胶浓度的途径还不甚明了，这也是我们今后工作的重点。

参考文献：

- [1] 严中伟, 季劲钧, 叶笃正. 60 年代北半球夏季气候跃变 II. 海平面气压和 500hPa 高度变化[J]. 中国科学, B 辑, 1990, (8):879-885
- [2] 姜大膀, 王会军. 20 世纪后期东亚夏季风年代际减弱的自然属性[J]. 科学通报, 2005, 50(20):2256-2262.
- [3] Menon, S, Hansen J, Nazarenko L et al. Climate effect of black carbon aerosols in China and India[J]. Science, 297, 2250-2253, doi:10.1126/science.1075159.
- [4] Bao Z, Zhu C, Hulugalla R, et al. Spatial and temporal characteristics of aerosol optical depth over East Asia and their association with wind fields[J]. Meteorol. Appl., 15:455-463(2008), doi:10.1002/met.87.
- [5] Zhao T L, Gong S L, Zhong X Y et al. Asian dust storm influence on North America ambient PM levels: observation evidence and controlling factors[J]. Atmos. Chem. Phys., 8, 2717-2728, 2008.
- [6] Zhang L, Liao H, Li J P. Impact of Asian summer monsoon on seasonal and interannual variations of aerosols

- over eastern China[J]. *J. Geophys. Res.*, 115, D00K05, doi:10.1029/2009JD012299, 2010.
- [7] Zhu J, Liao H, Li J. Increase in aerosol concentrations over eastern China due to the decadal-scale weakening of the East Asian summer monsoon[J]. *Geophysical Research Letter*, 2012, 39, L09809.
- [8] Gong S L, Lavoué D, Zhao T L, et al. GEM-AQ/EC, an on-line global multi-scale chemical weather modeling system: model development and evaluation of global aerosol climatology[J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2012, 12: 8237-8256.
- [9] Zhao T L, Gong S L, Huang P, et al. Hemispheric transport and influence of meteorology on global aerosol climatology[J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2012, 12: 7609-7624.
- [10] 江滢, 翟盘茂. 几种亚洲季风指数与中国夏季主要雨型的关联[J]. *应用气象学报*, 2005, 16: 70-76.
- [11] 高辉. 东亚冬季风指数及其对东亚大气环流异常的表征[J]. *气象学报*, 2007, 65 (2) : 272-279.
- [12] Li J P, Zeng Q C. A united monsoon index[J]. *J. Geophys. Res.*, 2002, 29 (8), 1274.
- [13] 王会军, 姜大膀. 一个新的东亚冬季风强度指数及其强弱变化之大气环流场差异[J]. *第四纪研究*, 2004, 24 (1) : 19-27.
- [14] 邵鹏程, 李栋梁. 东亚冬季风指数的分类和比较[J]. *气象科学*, 2012, 32 (2) : 226-235.
- [15] 黄荣辉, 顾雷, 陈际龙, 黄刚. 东亚季风系统的时空变化及其对我国气候异常影响的最近研究进展[J]. *大气科学*, 2008, 32 (4) : 691-719.
- [16] Xu M, Chang C, Fu C B, et al. Steady decline of east Asian monsoon winds, 1969-2000: Evidence from direct ground measurements of wind speed[J]. *J. Geophys. Res.*, 111, D24111, doi:10.1029/2006JD007337.
- [17] 杨慧娟, 李宁, 雷飏. 我国沿海地区近 54a 台风灾害风险特征分析[J]. *气象科学*, 2007, 27 (4) : 413-418.

PM_{2.5} and PM_{10-2.5} chemical composition and source apportionment near a Hong Kong roadway

(Y. Cheng^{a,b,c,}, S. C. Lee^c, Z. L. Gao^a, K. F. Hod^a, Y. W. Zhang^a, Y. Huang^c, J. C. Chow^{a,b,e}, J. G.*

Watson^{a,b,e}, J. J. Cao^b, and R. J. Zhang^f)

a Department of Environmental Science and Technology, School of Human Settlements and Civil Engineering, Xi'an Jiaotong University, No.28 Xianning West Road, Xi'an, Shaanxi, 710049, China

b State Key Laboratory of Loess Quaternary Geology, Institute of Earth and Environment, CAS, Xi'an, Shaanxi, 710075, China

c Department of Civil and Structural Engineering, Research Center for Environmental Technology and Management, The Hong Kong Polytechnic University, Hung Hom, Kowloon, Hong Kong

d School of Public Health and Primary Care, The Chinese University of Hong Kong

e Division of Atmospheric Sciences, Desert Research Institute, Reno, Nevada, USA

f Key Laboratory of Regional Climate-Environment Research for Temperate East Asia, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100029, China

**Corresponding author. Tel.: 029-83395078*

E-mail address: chengyan@mail.xjtu.edu.cn

Abstract

Twenty-four-hour PM_{2.5} and PM₁₀ samples were collected simultaneously at a highly-trafficked roadside station in Hong Kong every sixth day from October 2004 to September 2005. Mass concentrations of PM_{2.5}, PM_{10-2.5} (or PM_{coarse}, defined as PM₁₀ – PM_{2.5}), organic carbon (OC), elemental carbon (EC), water-soluble ions, and up to 25 elements were determined. Investigation on the chemical compositions and potential sources of aerosols shows distinct differences between PM_{2.5} and PM_{10-2.5}. Annual average mass concentration was 55.4±25.5 µg m⁻³ and 25.9±15.5 µg m⁻³ for PM_{2.5} and PM_{10-2.5}, respectively. EC, OM (OM=OC×1.4), and ammonium sulfate (NH₄)₂SO₄ comprised over ~82% of PM_{2.5}, accounting for ~29%, ~27%, and ~25% of the PM_{2.5} mass, respectively. Low OC/EC ratios (less than 1) in PM_{2.5} suggested influence from fresh diesel-engine

exhaust. Seven factors were resolved for PM_{2.5} data by Positive Matrix Factorization (PMF) Model, including vehicle emissions (~29%), secondary aerosol (~27%), waste incinerator/biomass burning (~23%), residual oil combustion (~10%), marine aerosol (~6%), industrial exhaust (~4%), and resuspended road dust (~1%). PM_{10-2.5} showed significant difference in chemical composition as compared to PM_{2.5}, with geological material and trace elements being the most abundant components (~28%), followed by unidentified material (~26%), OM(~12%), sea salt (~10%), and ammonium nitrate (NH₄NO₃, ~10%). EC and (NH₄)₂SO₄, the major components (>54%) in PM_{2.5}, each accounted for only ~7% of PM_{10-2.5}. Average OC/EC ratio in PM_{10-2.5} was 7.8±14.2, suggesting the impact from combustion sources other than vehicular exhaust. The sources for PM_{10-2.5} comprised of ~20% vehicle-related resuspended dust (e.g., tire dust/brake linear/petrol evaporation), ~17% local resuspension road dust, ~17% marine aerosol, ~12% secondary aerosol/field burning, ~11% vehicle emissions, and ~23% unidentified material.

Key word: PM_{2.5}, PM_{10-2.5}, roadside monitoring

1. Introduction

On-road vehicle mission is a major source of air pollution in mega-cities of the world (Mage et al., 1996). With rising environmental and resultant health awareness in Hong Kong, there are increasing concerns on particulate matter (PM) pollutions due to the continuously growing vehicle numbers and kilometers driven. Emission inventories in Hong Kong show that PM emitted from vehicles accounts for about 30% of total respirable suspended particulates in ambient atmosphere (<http://www.epd.gov.hk>). Approximately ~30% of total vehicles in Hong Kong are diesel-fueled, thus street-level human exposes and its potential effects on human health are of great concerns.

Emissions from on-road vehicles have a wide range of particle sizes (Thorpe and Harrison, 2008), from ultrafine (particles with aerodynamic diameters less than 100 nm), fine (PM_{2.5}, particles with aerodynamic diameters less than 2.5 μ m), to coarse particles (PM_{10-2.5}, particles with aerodynamic diameters between 10-2.5 μ m). PM_{2.5} and PM_{10-2.5} particles differ in sources, chemical composition, and removal processes. PM_{2.5} are mainly originated from combustion sources, like engine exhausts (Toner et al., 2006), and biomass burning formed within the atmosphere by chemical processes, like gas-to-particle conversion (Cheng et al., 2010b; Fraser et al., 1998). PM_{10-2.5} are mainly dominated from resuspended road dust (Abu-Allaban et al., 2003; Kupiainen et al., 2005) and mechanical processes, like tire wear emissions (Councell et al., 2004). Differences in chemical characteristics and evidence from epidemiological studies of adverse health effects support the setting of separate standard for coarse particles. Consideration and progress have been given in the Environmental Protection Agency (EPA) to establishing PM_{10-2.5} national ambient air quality standard (NAAQS).

Roadside air quality studies related to real-world emissions are limited in China, although vehicle engine missions have been attributed to elevated PM mass concentrations in many urban atmosphere, such as Beijing (Ma et al., 2011), Xi'an (Cao et al., 2005), Shanghai (Waheed et al., 2010), Guangzhou (Wang et al., 2006), and Hong Kong (Louie et al., 2005a; So et al., 2007; Yuan et al., 2006). In the present study, 24-hr PM_{2.5} and PM_{10-2.5} are investigated to: 1) determine the chemical characteristics at a roadside station; 2) evaluate the source attributions in a vehicle-dominant urban environment in Hong Kong.

2. Methods

2.1. Sampling location

The climate in Hong Kong is sub-tropical, influenced by the Asian monsoons. The cooling of the Asian land mass during winter and its heating during summer give rise to a large-scale monsoonal winds, which results in prevailing winds from the north/northeast/east in cold season (September to April) and from the southwest in warm season (May to August).

The Hong Kong Polytechnic University (PU) Roadside Station (22.30 °N, 114.17 °E) is located on a ground level within ~1 meter (m) away from Hong Chong Road, ~10 m from the eight-floor university building, and ~400 m from the tunnel entrance. The Hong Chong Road, ~30 m in width with four lanes for two-ways directions, is the main access to the highly-trafficked Cross Harbor Tunnel (CHT) in Hong Kong. Vehicle classes and numbers were recorded at the toll gates. During the sampling period, daily traffic flow remained at ~120,000 vehicles per day with frequent braking and congestion near the station because of its close vicinity to the public bus stations (100 meters to the southwest), toll gates (200 meters to southeast), and intersection (200 meters to the southwest).

Data from the toll gates provide vehicle counts of nine vehicle classes, including private car, motor cycle, taxi, private/public light bus, private/public single deck bus, private/public double deck bus, ≤ 5.5 ton goods vehicle, 5.5 - 24 ton goods vehicle, and ≥ 24 ton goods vehicle. The private cars and motor cycles were fueled with gasoline; >99% taxis were fueled with liquid petroleum gasoline (LPG); and buses and goods vehicles were mostly fueled with diesel. During the sampling period, Hong Chong Road had an average traffic flow of 5,125 vehicles per hour (ranging from 1,030 to 6,876 vehicles per hour) with a mix of gasoline-fueled vehicles (ranging from 10.1 to 68.1% with an average of 37.2%), diesel-fueled vehicles (ranging from 12.7 to 54.9% with an average of 31.8%), and LPG-fueled taxis (ranging from 7.5 to 69.7% with an average of 30.7%).

2.2. Sample collection

The 24-hour PM_{2.5} and PM₁₀ sampling was performed once every sixth day for one year from 8 October 2004 through 23 September 2005 and 40 valid sample sets were obtained. Approximately 5% of field blanks were collected for blank subtraction of passive deposition and error propagation. One URG-3000ABC sampler (URG corporation, Chapel Hill, USA), equipped with three inlets (PM_{1.0}, PM_{2.5}, and PM₁₀ cutpoint Cycles, Teflon® Coated Aluminum, URG corporation, Chapel Hill, USA), was used. The sampling inlets were about 1.5 m above street level. PM_{2.5} and PM₁₀ channels were used

in this study to collect multi PM_{2.5} and PM₁₀ samples simultaneously. The sampler was equipped with two parallel channels containing 47-mm Teflon-membrane and quartz-fiber filters for both PM_{2.5} and PM₁₀ air stream. Each channel (four channels in total) operated at ~8.3 L/min. Both the Teflon-membrane and quartz-fiber filters were weighed twice before and after sampling, respectively, using a Sartorius Model MC5 Microbalance (Göttingen, Germany) with a sensitivity of $\pm 1 \mu\text{g}$ in the 0-250 mg range. Before weighing, filters were equilibrated for 24h in a desiccator at temperature of 20-30 °C and relative humidity of 30-40%. Prior to sampling quartz-fiber filters were preheated in an electric furnace at 900 °C for three hours to remove carbonaceous contaminants. Collected quartz-fiber filter samples were stored in a refrigerator at about 4 °C to prevent the evaporation of volatile components prior to chemical analyses.

2.3. Chemical analysis

The Teflon-membrane filters were analyzed for 51 elements (from Na to U) by X-ray fluorescence (PAN Analytical, Netherlands), following the methodology described previously (Watson et al., 1999), at the Environmental Analysis Facility of the Desert Research Institute (DRI, Reno, NV, USA). Half of the quartz-fiber filters were extracted with distilled-deionized water and analyzed for chloride (Cl⁻), nitrate (NO₃⁻), sulfate (SO₄⁼), water-soluble sodium (Na⁺), potassium (K⁺), calcium (Ca⁺⁺), and ammonium (NH₄⁺) ions by ion chromatography (DIONEX 600, USA), following the standard methodology (Chow and Watson, 1999), in the Air Laboratory of the Hong Kong Polytechnic University. OC and EC were measured on a 0.5 cm² quartz-fiber filter punch from the remaining half of the quartz-fiber filters using a DRI Model 2001 carbon analyzer (Atmoslytic Inc., Calabasas, CA) with a thermal-optical reflectance (TOR) method following the Interagency Monitoring of Protected Visual Environments (IMPROVE) protocol (Chow et al., 2004; Chow et al., 2001; Chow et al., 1993). Major mass constituents, including OC, EC, SO₄⁼, NO₃⁻, NH₄⁺, and elements (e.g., Al, Si, Ca, Fe, and Zn), were detected in almost every sample. Concentrations of only 25 elements for XRF analysis were reported here because elements, such as Sc, Co, Ga, Se, Y, Nb, Mo, Pd, Ag, Cd, In, Sb, Cs, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Hf, Ta, Wo, Ir, Au, Hg, Tl, and U, seldom showed concentrations higher than three times their respective minimum detectable limits. Replicate chemical analyses were conducted on ~10% of the samples as part of quality control and quality assurance. Liab standard speculating procedures were followed to ensure the validity of each measurement.

3. Results and discussion

3.1. Particle mass concentrations and mass closure

For the integrated particulate sample collection with URG sampler, comparisons of $PM_{2.5}$ and PM_{10} mass concentrations from the Teflon and quartz fiber filter membranes were conducted at the first place because particles were sampled on different substrates (i.e., Teflon membranes and quartz fiber filters). Good agreements (slopes > 0.95 ; intercepts close to 1; $n=40$) and high correlations ($R^2 > 0.95$) indicate consistent sampling and gravimetric analysis resulting from the Teflon and quartz fiber filter membranes in the present study, as shown in Fig. 1. A similar phenomenon was found from the observations of Engelbrecht et al. (Engelbrecht et al., 2001) in US and of Louie et al. (Louie et al., 2005a) in Hong Kong. Since quartz filters are known to have positive sampling artifacts by absorbing gaseous organic compounds and water and tend to shred and loose part of material after heating, the following discussion refers to Teflon membrane mass unless otherwise specified.

The annual average mass concentration was $55.4 \pm 25.5 \mu\text{g m}^{-3}$ for $PM_{2.5}$ and $25.9 \pm 15.5 \mu\text{g m}^{-3}$ for $PM_{10-2.5}$, at the PU roadside station (Table 1). On average, $PM_{2.5}$ contributed $\sim 70\%$ to PM_{10} and $PM_{10-2.5}$ only occupied nearly 30% of PM_{10} . At a sampling location (~ 10 m high and ~ 8 m away from Hong Chong Road) near to the PU roadside station in this study, the 24h $PM_{2.5}$ and $PM_{10-2.5}$ mass concentrations were 56.8 ± 16.0 and $19.3 \pm 26.8 \mu\text{g m}^{-3}$, respectively, from June 1998 to May 1999 (Chan and Kwok, 2001). The lower $PM_{10-2.5}$ mass concentration in his study is due to enhanced distance from the traffic. More than 70% of 24h $PM_{2.5}$ concentrations were above $35 \mu\text{g m}^{-3}$, the 24 h National Ambient Air Quality Standards in US. The annual average of $PM_{2.5}$ at PU Supersite was similar with that measured during 2000/2001 at MK (a typical roadside in Hong Kong) (Louie et al., 2005a), but much higher than the HT background site of Hong Kong (Louie et al., 2005a) by a factor of 2.3 and higher than the US EPA's annual $PM_{2.5}$ NAAQS of $15 \mu\text{g m}^{-3}$ by a factor of 3.7. Less than five percent of the PM_{10} exceed $180 \mu\text{g m}^{-3}$, the short-term 24-hr Air Quality Standards in HK. The annual average PM_{10} at PU Supersite was 1.2 times the 2005 annual average value of $68.6 \mu\text{g m}^{-3}$ at MK by HKEPD (Hong Kong Environmental Protection Department), which is reasonable because the instruments used by HKEPD is TEOM 1400 (Tapered Element Oscillating Microbalance). TEOM were supposed to underestimate the true values due to loss of semi-volatile compounds constitutes,

like ammonium nitrate (Charron et al., 2004). All evidence showed that the PU roadside Supersite represents pedestrian exposure in a source-dominated environment (i.e., on-road vehicle exhausts).

The chemical characterization and seasonal variation of PM_{2.5} at the PU Roadside Station was similar with that in previous roadside studies in Hong Kong (Louie et al., 2005a; So et al., 2007). Overall, EC, OM (OM=OC×1.4), and (NH₄)₂SO₄ comprised the majority of PM_{2.5}, accounting for ~29%, ~27%, and ~25% of the total PM_{2.5} mass (Fig. 2.). The total amount of NH₄NO₃, sea-salts, geological material and trace elements, and unidentified material only contributed about 19% to PM_{2.5}. PM_{10-2.5} showed significant difference in chemical composition (Fig. 2.) with fine size fractions, with the geological material and trace elements being the most abundant components (~28%) followed by unidentified material (~26%). The third abundant component was OM, contributing ~12% of PM_{10-2.5} mass. The percentage of sea salt (~10%) and NH₄NO₃ (~10%) in PM_{10-2.5} was much higher than that in PM_{2.5}. EC and (NH₄)₂SO₄, the major components in fine particles, accounted for only ~7% of PM_{10-2.5} for each. The annual average concentrations for the major chemical speciation in PM_{10-2.5} followed the decreasing sequence of OC (2.1±1.8 µg m⁻³), NO₃⁻ (1.9±1.6 µg m⁻³), EC (1.7±2.7 µg m⁻³), SO₄⁼ (1.4±1.5 µg m⁻³), Si (1.3±1.0 µg m⁻³), Fe (1.3±0.53 µg m⁻³), Cl⁻ (0.96±0.64 µg m⁻³), Na⁺ (1.0±0.75 µg m⁻³), Al (0.69±0.55 µg m⁻³), and Ca (0.77±0.46 µg m⁻³), as show in Table 1.

Several studies also observed the high unidentified material in coarse particles, ranging from 20% to 50% (Cheung et al., 2011; Hueglin et al., 2005; Yin et al., 2005). The possible explanation for unidentified material included unmeasured water content, metal and oxides, hydrogen, and oxygen that related to geological materials and organics. The unidentified material can be regressed upon each individual chemical component to identify the related material (Harrison et al., 2003). The relationships of mass decrement with SO₄⁼ and NO₃⁻ can be used as an indicator of bound water content since approximately 80% of the bound water content has been found to associate with SO₄⁼ and NO₃⁻ and 20% with organic compounds (Speer et al., 2003). However, in this study, unidentified material has poor relationships with SO₄⁼ and NO₃⁻ (R=0.38 and 0.27, respectively). The best relationships were with crustal elements, like Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, with the correlation coefficients (R) of 0.84, 0.84, 0.81, 0.78, 0.78, 0.73, and 0.74, respectively. This suggested the mass decrement was ascribed to the unmeasured materials caused by the metal and oxides, hydrogen, and oxygen that related to geological materials, rather than bound water content.

The underestimation of OM probably is the secondary reason for the high unidentified material in

coarse particles. The study on coarse OM in Hong Kong is quite limited by far. Only the coarse water-soluble organic carbon aerosols (WSOC) were examined (Yu et al., 2004b) and it was found that coarse WSOC ($> 2.1 \mu\text{m}$) was largely made of the low molecular weight polar compound group, which likely associates with sea-salts. Investigation of suburban samples at the same location of Yu et al. (2004b) in Hong Kong, conducted by Chen and Yu (Yu and Chen, 2007) suggested a value of 2.1 ± 0.3 for the OM-to-OC ratio. A study (Edgerton et al., 2009) conducted in the southeastern United States, reported the upper limits for OM/OC in $\text{PM}_{10-2.5}$ fraction are 2 for urban sites and 2.6-2.7 for rural sites. Therefore, OM is possibly underestimated in this study because we used a low factor of 1.4 to correct the unmeasured materials in organics. Furthermore, negative relationship between OM and the unidentified material occurred in this study, with the correlations coefficient being 0.69.

3.2. Characteristics of chemical species in $\text{PM}_{2.5}$ and $\text{PM}_{10-2.5}$

Through previous investigation it is found that substantial differences exist in chemical characteristics between fine and coarse aerosols. In this section, the sources and formation of major chemical constituents will be further identified for fine and coarse aerosols using Enrichment Factor (EF), OC/EC ratio and linear regression method. Examining the contributions of individual speciation in fine and coarse particles to PM_{10} showed that OC, EC, SO_4^{2-} , NH_4^+ , and K^+ were more abundant in the fine fraction whereas Cl⁻, Al, Si, Ca, Ti, and Fe were enriched in the coarse fraction (Table 1).

Based upon the assumption that all detected Al in fine and coarse particles originate from resuspended soil material, the earth crust is considered the dominant source of the elements that show EF values close to one using Al as a reference element ($\text{EF}_{\text{crust}} = (\text{X}/\text{Al})_{\text{air}}/(\text{X}/\text{Al})_{\text{crust}}$). Elements with EF_{crust} value larger than five are called enriched elements and have some sources other than crustal weathering, which may be anthropogenic. Based on the results of EF analyses (Table 2), five elements (Al, Si, Ca, Ti, and Fe) at PU Supersite station closely resembled material from the earth crust (Taylor, 1995), regardless of size ranges. Coarse Na, Mg, K, and Mn were also related to crustal elements, while the fine mode part possibly combined with those in origin of non-crustal sources, showing slightly higher EF. Several trace elements in coarse particles, including Se, Sr, and Zr, were also mainly from upper crust. For the remaining species, anthropogenic sources dominate their emissions. The ratio of OC to EC concentrations has been used to study emission and transformation

characteristics of carbonaceous aerosols. The underlying hypothesis is EC is from primary anthropogenic sources and is not formed by reactions involving gaseous hydrocarbon precursors in the atmosphere, while OC may be emitted directly from sources as primary particles, but secondary organic aerosols can also be formed in the atmosphere from the low vapor pressure products by atmospheric chemical reactions. At a source-dominated site, like roadside, the OC/EC ratios should reflect the properties of primary source. Numerous studies on vehicle emissions (Gillies et al., 2001; Laschober et al., 2004; Norbeck, 1998) indicated low primary OC/EC ratios of around or less than 1. In this study, the average OC/EC ratios at PU Supersite were less than 1 for $PM_{2.5}$ (0.7 ± 0.3), showing the characteristics of local primary vehicle emissions. Moreover, the time series of OC and EC in fine particles follow each other through years (Fig. 3.), indicating OC and EC have the same origin. However the average OC/EC ratio for $PM_{10-2.5}$ (7.8 ± 14.2) was much higher than that for fine particles and the trends of coarse OC and EC were different, as shown in Fig. 3. These indicate that OC and EC have different sources. Coarse organic aerosols are perhaps secondary or formed from other sources. Since the concentrations of coarse OC aerosols are stable through years, the biologic aerosols and tire dust are expected to be potential sources. Coarse EC showed similar trend to fine EC in summer, suggesting soot macro-aggregates from ships are main sources.

Fine sulfate and nitrate were mainly associated with ammonium in this study, which is supported by the similar temporal variations and high inter-species correlation coefficients, as shown in Fig. 4. and Table 3, respectively. Ammonium sulfate (or ammonium bisulfate) and ammonium nitrate are formed from conversion of gases to particles. Significant increase was found in concentrations of ammonium, sulfate and nitrate when air mass was from Mainland China in this study, indicating they are mainly regional inputs. Based on previous studies, sulfate is a representative species for regional inputs in Hong Kong, and ~40% of fine mode sulfate has been found to arise from the Mainland China (Pathak et al., 2003). Coarse sulfate and nitrate had better relationship with Na, rather than ammonium, as shown in Fig. 4. and Table 4. Since the coarse sulfate and nitrate did not accurately follow the fluctuations of fine sulfate and nitrate ($R=0.39$), it is concluded that regional inputs have less contributions to coarse sulfate and nitrate. However, it is clear that coarse sulfate and nitrate were influenced by seasonal variation because the concentrations were higher in cold seasons than in warm season. The underlying reasons for the sources of coarse sulfate and nitrate may need further study.

Inter-species correlations in $PM_{2.5}$ also give information on elements (Table 3). Both K^+ (K) and Pb

also had good relationships with Br and Rb, which is supported by a previous study by Louie et al. (2005a). Both K^+ and Pb associate with material burning, like field burning (biomass burning) and lead fueled burning, suggesting these four elements were from material burning process. In addition, good relationships were found between As and Au, as well as Cr and Ni, which is most likely to be related to some emissions that transported from upwind region since there is no industries in Hong Kong territory. The crustal-elements correlated moderately ($R > 0.70$) for each other, e.g., Al, Si, Ca, Ti, and Fe.

As can be seen from Table 4, the typical crustal elements, such as Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Fe, and Mn, showed good correlations to each other. These elements were most likely to have originated from the resuspended road dust. Previous studies have reported a strong contribution of resuspended road dust to the coarse particles (Lin et al., 2005; Manoli et al., 2002). Elements K and Rb were probably also from burning process, the same as fine particles. Coarse Cl and Na correlated moderately to each other, which is consistent with the expectation since both elements in coarse fraction are representative for marine aerosols (Fitzgerald, 1991).

Correlations among different size fractions were conducted and the results were shown in Table 5. Nearly half of the species showed good correlations between $PM_{2.5}$ and PM_{10} , while these species had poor relationships with $PM_{10-2.5}$. In addition, $PM_{2.5}$ indicates totally different properties with $PM_{10-2.5}$.

3.3. Source apportionments for $PM_{2.5}$ and $PM_{10-2.5}$ with Positive Matrix Factorization (PMF) Model

The PMF was applied to apportion source contributions to $PM_{2.5}$ and $PM_{10-2.5}$ measured at PU Supersite, separately. For input data for the PMF, two files are needed, one file with the concentrations and one with the uncertainties associated with those concentrations. In this study, the measured concentration values were used directly, and the uncertainty took account of both sampling and chemical analytical errors. The PMF model results were selected from the runs with Q (true) is less than 1.5 times Q (robust).

Seven factors were resolved for $PM_{2.5}$ data, including vehicle emissions, secondary aerosol, waste incinerator/biomass burning, residual oil combustion, marine aerosol, industrial exhaust, and resuspended road dust (Fig. 5.). Among the seven source categories for $PM_{2.5}$, vehicle is the most important contributor to fine particles, occupying ~29% of total $PM_{2.5}$ mass, as shown in Fig. 6. . The profile of diesel-fueled vehicle by PMF is characterized with high proportion of EC, followed by OC,

and trace elements (e. g. Ba, Zr, Na, Sb, Cu, Fe, Sr, Sn, Ni, Ca, P, Mg, etc.), as shown in Fig. 5. The properties of these profiles are identical with the Hong Kong tunnel study (Cheng et al., 2010a) and previous studies on vehicle emissions (Gertler, 2002; Norbeck, 1998). The second important source, amounting for ~27% of $PM_{2.5}$, was distinguished by large contributions of sulfate, ammonium, nitrate, soluble sodium and phosphorus, suggesting its association with secondary aerosols. It has been shown through previous analyses in previous studies (Cheng et al., 2006; Louie et al., 2005b; Pathak et al., 2003) that long-range transported secondary aerosols impact the air quality at the sampling site when the air mass traveled over China before reaching Hong Kong. The third source, waste incinerator/field burning, was ~23% of total $PM_{2.5}$ mass, characterized by multi-elements such as K^+ , As, Rb, and Pb (Louie et al., 2005b). The waste incinerator/field burning are mainly generated from Guang Dong province that is located at the north of Hong Kong territory. The fourth source identified by PMF is residual oil combustion (~10% of $PM_{2.5}$), distinguished by Ni and V, which are good indicator for residual oil combustion used for ships or utility at container terminal (Yu et al., 2004a; Yuan et al., 2006). The spatial variations of Ni and V in Hong Kong have been found to have linkage with the location of container ports (Yu et al., 2004a). The resuspended road dust profile is represented by Mg, Al, Si, Ca, and Ti in this study, which is similar with the chemical profiles obtained by a previous study (Ho et al., 2003). Marine aerosol and industrial exhaust contribute ~6% and ~4% of total $PM_{2.5}$ mass. The paved soil dust contributes ~7% of total $PM_{2.5}$ mass and caused by vehicle- and wind-generated turbulence. The last identified source is suspended road dust, characterized by Mg, Al, Si, Ca, Ti.

Five factors were resolved for $PM_{10-2.5}$ data and they are vehicle emissions, resuspended road dust, marine aerosols, secondary aerosol and field burning, and other vehicle-relate dust such as tire dust, break linear, and petrol evaporation. The profile of each source is shown in Fig. 5. and the annual mass concentrations and percentages of each factor to the measured total $PM_{10-2.5}$ mass can be found in Fig. 6. . Four out of the five sources for $PM_{10-2.5}$ data are common with those for $PM_{2.5}$ data, such as resuspended road dust, marine aerosol, vehicle emissions, and secondary aerosol/field burning. The corresponding profiles for four sources have similar indicators, but the contribution of each source to PM mass are different; they are ~17% for resuspended road dust, ~17% for marine aerosol, ~11% for vehicle emissions, and ~12% for secondary aerosol/field burning in $PM_{10-2.5}$. An extra source is vehicle-relate dust (tire dust, break linear, and petrol evaporation), occupying ~20% of total $PM_{10-2.5}$.

mass. Finally, ~23% of PM_{10-2.5} was not identified materials, which is similar with the mass closure results.

4. Conclusions

The annual average mass concentration was $55.4 \pm 25.5 \mu\text{g m}^{-3}$ for PM_{2.5} and $25.9 \pm 15.5 \mu\text{g m}^{-3}$ for PM_{10-2.5}, at the PU roadside station. On average, PM_{2.5} contributed ~70% to PM₁₀ and PM_{10-2.5} only occupied nearly 30% of PM₁₀. The three most abundant species for PM_{2.5} in descending rank are EC, sulfate, and OC. Low OC/EC ratios (less than 1) in PM_{2.5} were found at PU Supersite, indicating that fresh vehicle exhaust is the main source. On the other hand, PM_{10-2.5} comprise of multi-components, with several abundant species of OC, nitrate, sulfate, Si, Fe, Cl, ammonium, and Na. The OC/EC ratios in PM_{2.5} and PM_{10-2.5} were 0.7 ± 0.3 and 7.8 ± 14.2 , suggesting that carbonaceous aerosols have different sources in fine and coarse particles. Five elements (Al, Si, Ca, Ti, and Fe) at PU Supersite station closely resembled material from the earth crust, regardless of size ranges. Coarse Cl and Na correlated moderately to each other, representing marine aerosols.

The PMF was applied to apportion source contributions to PM_{2.5} and PM_{10-2.5} measured at PU Supersite, separately. Seven factors were resolved for PM_{2.5} data, including vehicle emissions, secondary aerosol, waste incinerator/biomass burning, residual oil combustion, marine aerosol, industrial exhaust, and resuspended road dust. Five factors were resolved for PM_{10-2.5} data, including vehicle related dust (tire dust/brake linear/petrol evaporation), resuspended road dust, marine aerosol, secondary aerosol/field burning, vehicle emissions.

Acknowledgments

This project is supported by Hong Kong Polytechnic University (G-YX3L, G-YF23), Natural Science Foundation of China (NSFC-21107084), Xi'an Jiaotong University (No. 0814100), State Key Laboratory of Loess & Quaternary Geology (SKLLQG0804), and the Research Grants Council of Hong Kong (RGC 5197/05E, PolyU 5175/09E and BQ01T).

Reference

- Abu-Allaban, M., Gillies, J.A., Gertler, A.W., Clayton, R., Proffitt, D., 2003. Tailpipe, resuspended road dust, and brake-wear emission factors from on-road vehicles. *Atmos Environ* 37, 5283-5293.
- Cao, J.J., Wu, F., Chow, J.C., Lee, S.C., Li, Y., Chen, S.W., An, Z.S., Fung, K.K., Watson, J.G., Zhu, C.S., Liu, S.X., 2005. Characterization and source apportionment of atmospheric organic and elemental carbon during fall and winter of 2003 in Xi'an, China. *Atmos Chem Phys* 5, 3127-3137.
- Chan, L.Y., Kwok, W.S., 2001. Roadside suspended particulates at heavily trafficked urban sites of Hong Kong - Seasonal variation and dependence on meteorological conditions. *Atmos Environ* 35, 3177-3182.
- Charron, A., Harrison, R.M., Moorcroft, S., Booker, J., 2004. Quantitative interpretation of divergence between PM₁₀ and PM_{2.5} mass measurement by TEOM and gravimetric (Partisol) instruments. *Atmos Environ* 38, 415-423.
- Cheng, Y., Lee, S.C., Ho, K.F., Chow, J.C., Watson, J.G., Louie, P.K.K., Cao, J.J., Hai, X., 2010a. Chemically-specified on-road PM_{2.5} motor vehicle emission factors in Hong Kong. *Sci Total Environ* 408, 1621-1627.
- Cheng, Y., Lee, S.C., Ho, K.F., Wang, Y.Q., Cao, J.J., Chow, J.C., Watson, J.G., 2006. Black carbon measurement in a coastal area of south China. *J Geophys Res-Atmos* 111.
- Cheng, Y.H., Liu, Z.S., Chen, C.C., 2010b. On-road measurements of ultrafine particle concentration profiles and their size distributions inside the longest highway tunnel in Southeast Asia. *Atmos Environ* 44, 763-772.
- Cheung, K., Daher, N., Kam, W., Shafer, M.M., Ning, Z., Schauer, J.J., Sioutas, C., 2011. Spatial and temporal variation of chemical composition and mass closure of ambient coarse particulate matter (PM_{10-2.5}) in the Los Angeles area. *Atmos Environ* 45, 2651-2662.
- Chow, J.C., Watson, J.G., 1999. Ion chromatography in elemental analysis of airborne particles, Landsberger, S. and Creatchman, M. ed. Gordon and Breach Science, Amsterdam.
- Chow, J.C., Watson, J.G., Chen, L.W.A., Arnott, W.P., Moosmuller, H., 2004. Equivalence of elemental carbon by thermal/optical reflectance and transmittance with different temperature protocols. *Environ Sci Technol* 38, 4414-4422.
- Chow, J.C., Watson, J.G., Crow, D., Lowenthal, D.H., Merrifield, T., 2001. Comparison of IMPROVE and NIOSH carbon measurements. *Aerosol Sci Tech* 34, 23-34.
- Chow, J.C., Watson, J.G., Pritchett, L.C., Pierson, W.R., Frazier, C.A., Purcell, R.G., 1993. The Dri Thermal Optical Reflectance Carbon Analysis System - Description, Evaluation and Applications in United-States Air-Quality Studies. *Atmos Environ a-Gen* 27, 1185-1201.

- Councell, T.B., Duckenfield, K.U., Landa, E.R., Callender, E., 2004. Tire-wear particles as a source of zinc to the environment. *Environ Sci Technol* 38, 4206-4214.
- Edgerton, E.S., Casuccio, G.S., Saylor, R.D., Lersch, T.L., Hartsell, B.E., Jansen, J.J., Hansen, D.A., 2009. Measurements of OC and EC in Coarse Particulate Matter in the Southeastern United States. *J Air Waste Manage* 59, 78-90.
- Engelbrecht, J.P., Swanepoel, L., Chow, J.C., Watson, J.G., Egami, R.T., 2001. PM_{2.5} and PM₁₀ concentrations from the Qalabotjha low-smoke fuels macro-scale experiment in South Africa. *Environ Monit Assess* 69, 1-15.
- Fitzgerald, J.W., 1991. Marine Aerosols - a Review. *Atmos Environ a-Gen* 25, 533-545.
- Fraser, M.P., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1998. Gas-phase and particle-phase organic compounds emitted from motor vehicle traffic in a Los Angeles roadway tunnel. *Environ Sci Technol* 32, 2051-2060.
- Gertler, A.W., Gillies, J. A., Pierson, W. R., Rogers, C. F., Sagebiel, J. C., Abu-Allaban, M., Coulombe, W., Tarnay, L., Cahill, T. A., Grosejean, D., Grosjean, E., 2002. Emissions from diesel and gasoline engines measured in highway tunnels. Health Effects Institute, Boston MA USA.
- Gillies, J.A., Gertler, A.W., Sagebiel, J.C., Dippel, W.A., 2001. On-road particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀) emissions in the Sepulveda Tunnel, Los Angeles, California. *Environ Sci Technol* 35, 1054-1063.
- Harrison, R.M., Jones, A.M., Lawrence, R.G., 2003. A pragmatic mass closure model for airborne particulate matter at urban background and roadside sites. *Atmos Environ* 37, 4927-4933.
- Ho, K.F., Lee, S.C., Chow, J.C., Watson, J.G., 2003. Characterization of PM₁₀ and PM_{2.5} source profiles for fugitive dust in Hong Kong. *Atmos Environ* 37, 1023-1032.
- Hueglin, C., Gehrig, R., Baltensperger, U., Gysel, M., Monn, C., Vonmont, H., 2005. Chemical characterisation of PM_{2.5}, PM₁₀ and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland. *Atmos Environ* 39, 637-651.
- Kupiainen, K.J., Tervahattu, H., Raisanen, M., Makela, T., Aurela, M., Hillamo, R., 2005. Size and composition of airborne particles from pavement wear, tires, and traction sanding. *Environ Sci Technol* 39, 699-706.
- Laschober, C., Limbeck, A., Rendl, J., Puxbaum, H., 2004. Particulate emissions from on-road vehicles in the Kaisermuhlen-tunnel (Vienna, Austria). *Atmos Environ* 38, 2187-2195.
- Lin, C.C., Chen, S.J., Huang, K.L., Hwang, W.I., Chang-Chien, G.P., Lin, W.Y., 2005. Characteristics of metals in nano/ultrafine/fine/coarse particles collected beside a heavily trafficked road. *Environ Sci Technol* 39, 8113-8122.
- Louie, P.K.K., Chow, J.C., Chen, L.W.A., Watson, J.G., Leung, G., Sin, D.W.M., 2005a. PM_{2.5} chemical composition in Hong Kong: Urban and regional variations. *Sci Total Environ* 338, 267-281.
- Louie, P.K.K., Watson, J.G., Chow, J.C., Chen, A., Sin, D.W.M., Lau, A.K.H., 2005b. Seasonal characteristics and

- regional transport of PM_{2.5} in Hong Kong. *Atmos Environ* 39, 1695-1710.
- Ma, W.L., Sun, D.Z., Shen, W.G., Yang, M., Qi, H., Liu, L.Y., Shen, J.M., Li, Y.F., 2011. Atmospheric concentrations, sources and gas-particle partitioning of PAHs in Beijing after the 29th Olympic Games. *Environ Pollut* 159, 1794-1801.
- Mage, D., Ozolins, G., Peterson, P., Webster, A., Orthofer, R., Vandeweerd, V., Gwynne, M., 1996. Urban air pollution in megacities of the world. *Atmos Environ* 30, 681-686.
- Manoli, E., Voutsas, D., Samara, C., 2002. Chemical characterization and source identification/apportionment of fine and coarse air particles in Thessaloniki, Greece. *Atmos Environ* 36, 949-961.
- Norbeck, J.M., Durbin, T. D., Truex, T. J., 1998. Measurement of primary particulate matter emissions from light-duty motor vehicles, Report to the coordinating research council under CRC project No. E24-2. Environmental Research and College of Engineering Technology (CE-CERT), U.C., Riverside, C.A. .
- Pathak, R.K., Yao, X.H., Lau, A.K.H., Chan, C.K., 2003. Acidity and concentrations of ionic species of PM_{2.5} in Hong Kong. *Atmos Environ* 37, 1113-1124.
- So, K.L., Guo, H., Li, Y.S., 2007. Long-term variation of PM_{2.5} levels and composition at rural, urban, and roadside sites in Hong Kong: Increasing impact of regional air pollution. *Atmos Environ* 41, 9427-9434.
- Speer, R.E., Edney, E.O., Kleindienst, T.E., 2003. Impact of organic compounds on the concentrations of liquid water in ambient PM_{2.5}. *J Aerosol Sci* 34, 63-77.
- Taylor, S.R.a.M., S. M. , 1995. The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews of Geophysics* 33, 241-265.
- Thorpe, A., Harrison, R.M., 2008. Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review. *Sci Total Environ* 400, 270-282.
- Toner, S.M., Sodeman, D.A., Prather, K.A., 2006. Single particle characterization of ultrafine and accumulation mode particles from heavy duty diesel vehicles using aerosol time-of-flight mass spectrometry. *Environ Sci Technol* 40, 3912-3921.
- Waheed, A., Zhu, Y., Tan, M., Bao, L., Zhang, G., Li, Y., Iida, A., Li, X., 2010. Characterization and source identification of fine particulate matter in the atmosphere of downtown Shanghai using mu-SXRF and ICP-MS. *Nucl Sci Tech* 21, 197-203.
- Wang, X.H., Bi, X.H., Sheng, G.Y., Fu, J.M., 2006. Chemical composition and sources of PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols in Guangzhou, China. *Environ Monit Assess* 119, 425-439.
- Watson, J., Chow, J., Frazier, C., 1999. X-ray fluorescence analysis of ambient air samples, Landsberger, S. and

- Creatchman, M. ed. Gordon and Breach Science Amsterdam.
- Yin, J., Allen, A.G., Harrison, R.M., Jennings, S.G., Wright, E., Fitzpatrick, M., Healy, T., Barry, E., Ceburnis, D., McCusker, D., 2005. Major component composition of urban PM₁₀ and PM_{2.5} in Ireland. *Atmos Res* 78, 149-165.
- Yu, J.Z., Chen, X., 2007. Measurement of organic mass to organic carbon ratio in ambient aerosol samples using a gravimetric technique in combination with chemical analysis. *Atmos Environ* 41, 8857-8864.
- Yu, J.Z., Tung, J.W.T., Wu, A.W.M., Lau, A.K.H., Louie, P.K.K., Fung, J.C.H., 2004a. Abundance and seasonal characteristics of elemental and organic carbon in Hong Kong PM₁₀. *Atmos Environ* 38, 1511-1521.
- Yu, J.Z., Yang, H., Zhang, H.Y., Lau, A.K.H., 2004b. Size distributions of water-soluble organic carbon in ambient aerosols and its size-resolved thermal characteristics. *Atmos Environ* 38, 1061-1071.
- Yuan, Z.B., Lau, A.K.H., Zhang, H.Y., Yu, J.Z., Louie, P.K.K., Fung, J.C.H., 2006. Identification and spatiotemporal variations of dominant PM₁₀ sources over Hong Kong. *Atmos Environ* 40, 1803-1815.

Figure Captions

- Fig. 1. Comparison of gravimetric mass concentrations from Teflon-membrane and quartz fiber filters.
- Fig. 2. Average mass closures for PM_{2.5} and PM_{10-2.5}.
- Fig. 3. Time series of carbonaceous aerosol in fine and coarse particles.
- Fig. 4. Time series of ions in fine and coarse particles.
- Fig. 5. Factor loadings obtained from positive matrix factorization (PMF) analysis of chemical constituents of PM_{2.5} (a) and PM_{10-2.5} (b).
- Fig. 6. The average mass concentrations and percentages of identified sources for PM_{2.5} (a) and PM_{10-2.5} (b).

Table Captions

- Table 1 Annual average concentrations of PM_{2.5}, PM_{10-2.5}, and chemical species.
- Table 2 Enrichments factors for elements in PM_{2.5} and PM_{10-2.5}.
- Table 3 Correlation coefficients of inter-species in PM_{2.5}.
- Table 4 Correlation coefficients of inter-species in PM_{10-2.5}.
- Table 5 Correlations among different size factions.

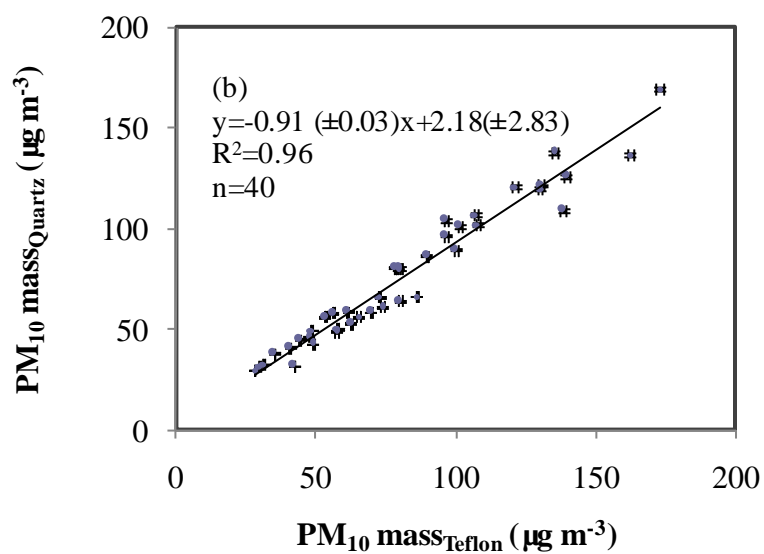
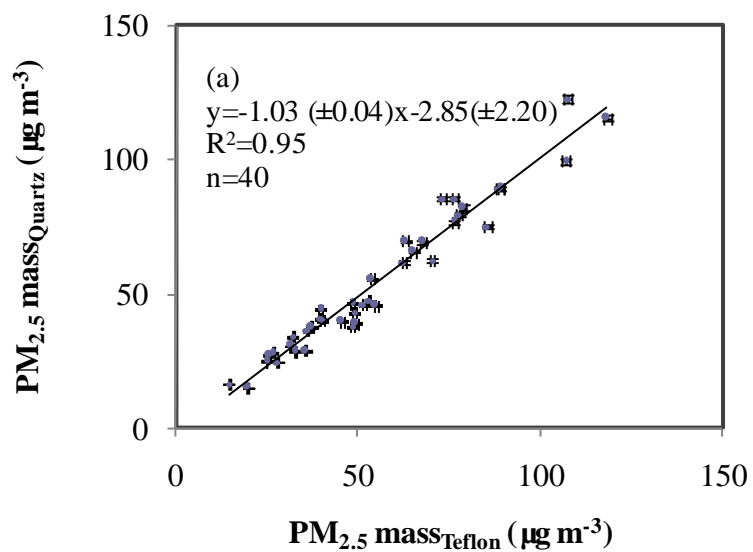


Fig. 1. Comparison of gravimetric mass concentrations from Teflon-membrane and quartz fiber filters.

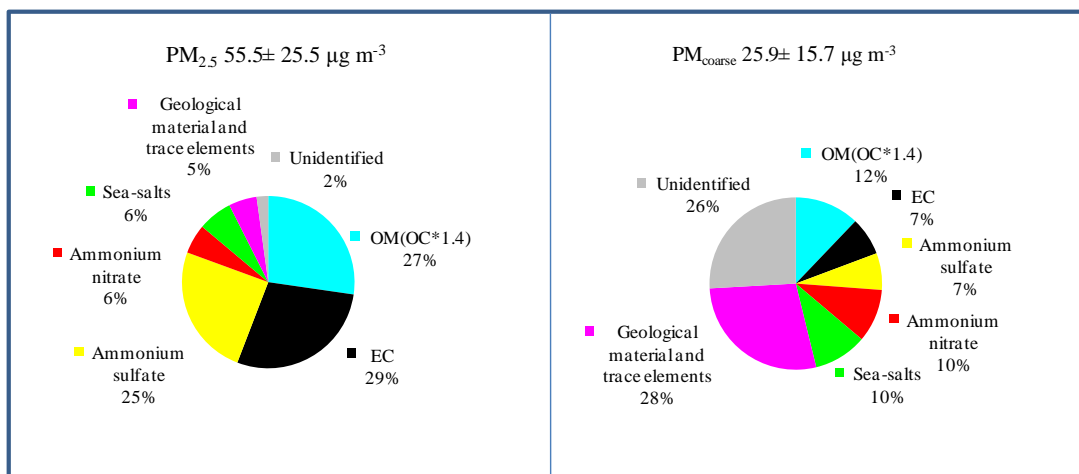


Fig. 2. Average mass closures for PM_{2.5} and PM_{10-2.5}.

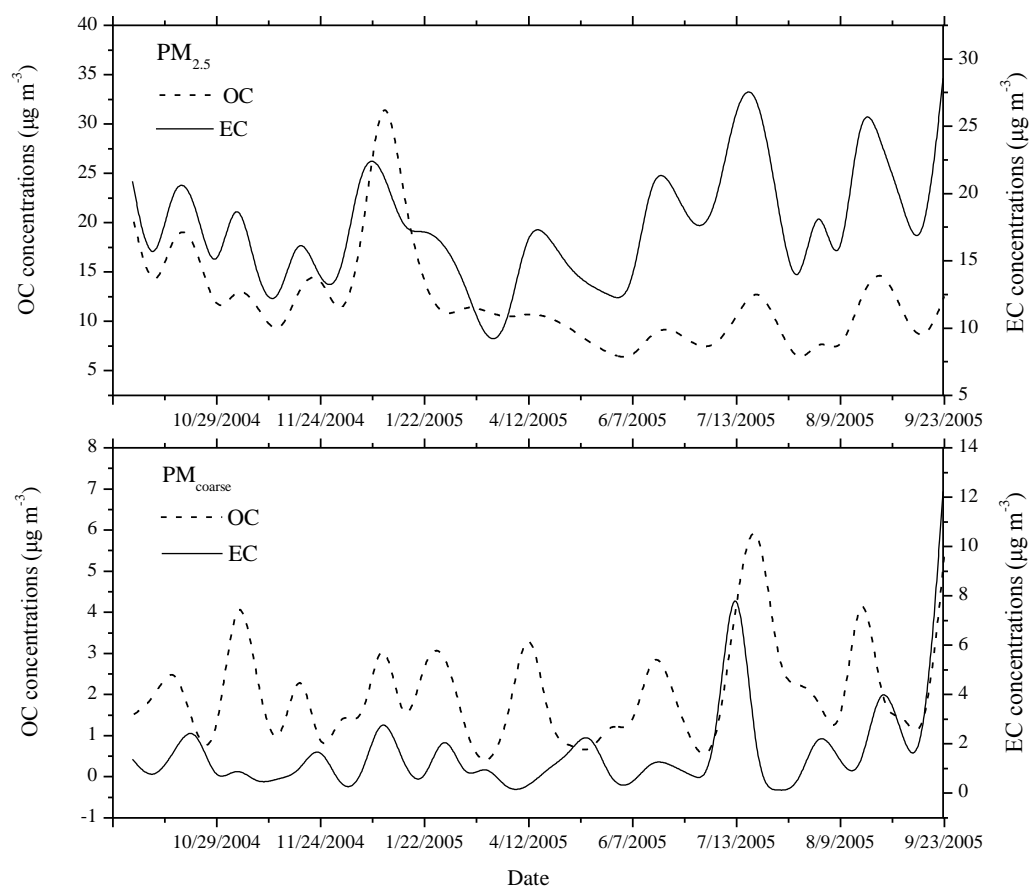


Fig. 3. Time series of carbonaceous aerosol in fine and coarse particles.

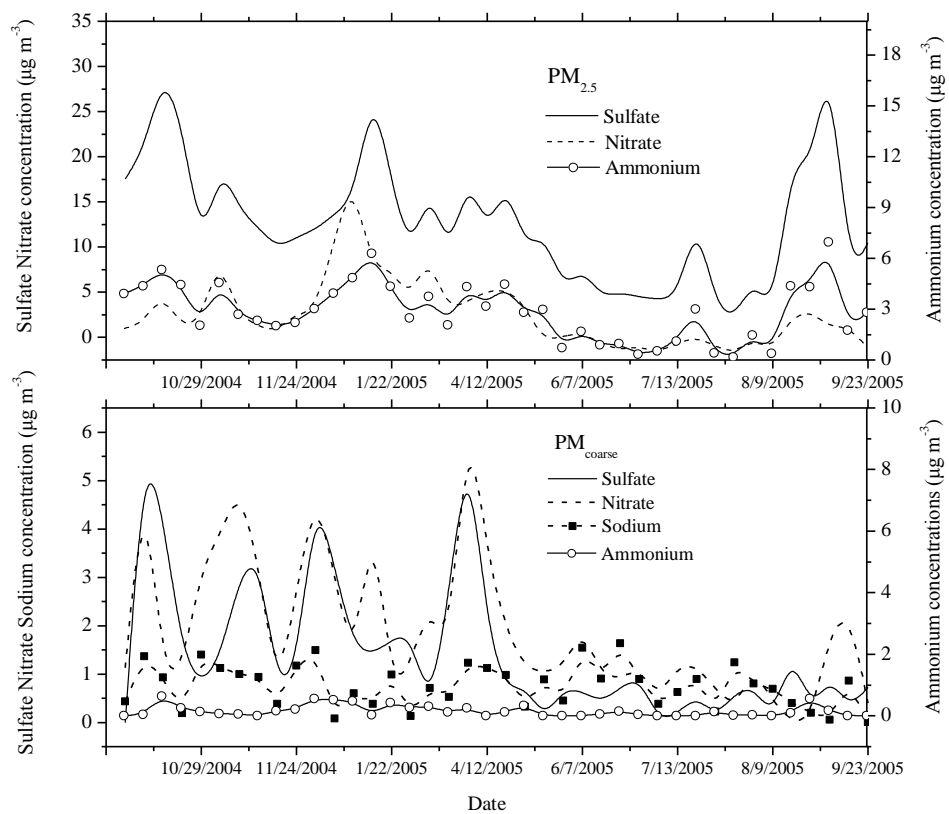


Fig. 4. Time series of ions in fine and coarse particles.

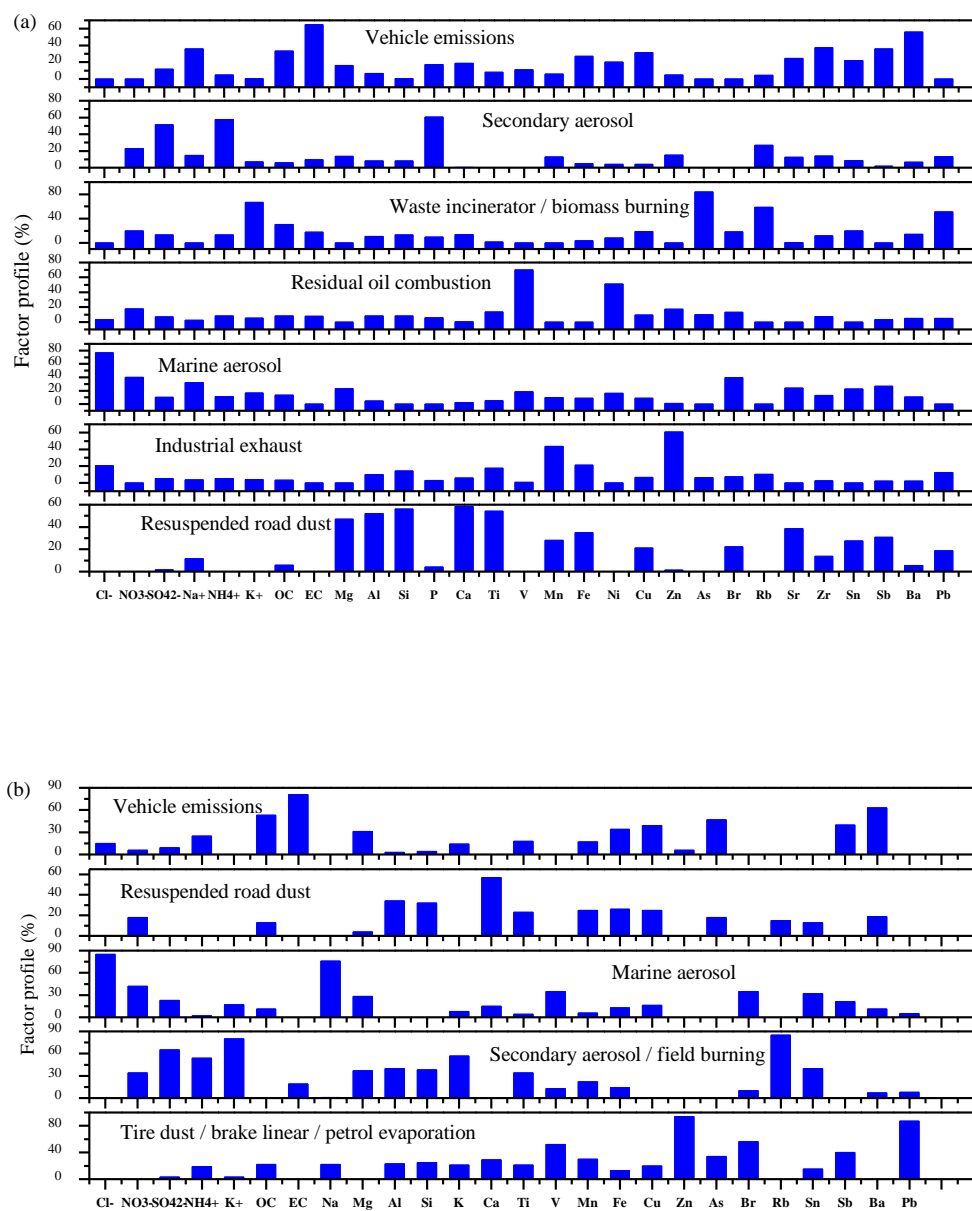


Fig. 5. Factor loadings obtained from positive matrix factorization (PMF) analysis of chemical constituents of $PM_{2.5}$ (a) and $PM_{10-2.5}$ (b).

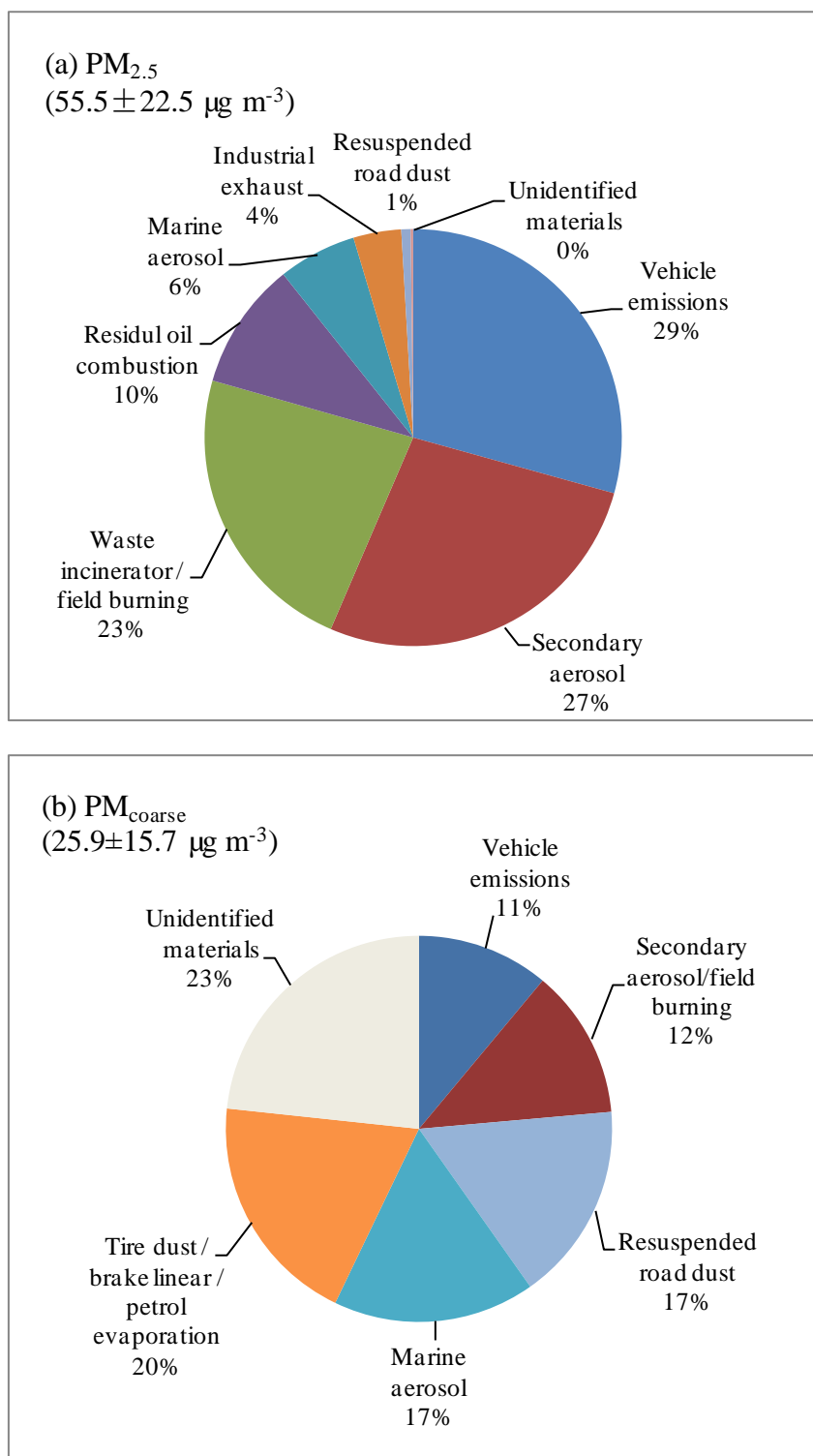


Fig. 6. The average mass concentrations and percentages of identified sources for PM_{2.5} (a)

and PM_{10-2.5} (b).

Table 1 Annual average concentrations of PM_{2.5}, PM_{10-2.5}, and chemical species.

	PM _{2.5}		PM _{coarse}		PM ₁₀		PM _{2.5} /PM ₁₀	PM _{coarse} /PM ₁₀
	Average	SD ^a	Average	SD ^a	Average	SD ^a		
Mass (Teflon)	55.5	25.5	25.9	15.7	81.3	37.7	0.68	0.32
OC	11.1	5.8	2.1	1.8	13.2	6.4	0.85	0.16
EC	17.3	5.4	1.7	2.7	18.9	7.2	0.91	0.09
Chloride (Cl ⁻)	0.42	0.30	0.96	0.64	1.4	0.75	0.31	0.71
Nitrate (NO ₃ ⁻)	2.6	2.1	1.9	1.6	4.5	3.0	0.59	0.43
Sulphate (SO ₄ ²⁻)	12.7	7.6	1.4	1.5	14.1	8.3	0.90	0.10
Soluble Sodium (Na ⁺)	1.5	0.26	1.0	0.75	2.5	0.86	0.62	0.40
Ammonium (NH ₄ ⁺)	2.8	1.7	0.17	0.18	3.0	1.82	0.96	0.06
Soluble Potassium (K ⁺)	0.59	0.69	0.09	0.17	0.68	0.80	0.87	0.14
Sodium (Na)	0.72	0.29	0.75	0.45	1.5	0.62	0.50	0.52
Magnesium (Mg)	0.20	0.08	0.22	0.13	0.41	0.18	0.48	0.54
Aluminum (Al)	0.30	0.19	0.69	0.55	0.96	0.73	0.31	0.71
Silicon (Si)	0.54	0.39	1.3	1.0	1.8	1.4	0.30	0.72
Phosphorus (P)	0.20	0.12	0.017	0.012	0.20	0.11	1.01	0.08
Sulphur (S)	4.9	2.9	0.39	0.27	5.2	2.8	0.94	0.07
Chlorine (Cl)	0.31	0.32	1.1	0.75	1.3	0.92	0.24	0.82
Potassium (K)	0.71	0.69	0.27	0.20	0.97	0.87	0.73	0.28
Calcium (Ca)	0.22	0.12	0.77	0.46	0.97	0.58	0.23	0.79
Titanium (Ti)	0.023	0.015	0.053	0.036	0.075	0.048	0.31	0.71
Vanadium (V)	0.018	0.018	0.0038	0.0025	0.019	0.020	0.93	0.20
Manganese (Mn)	0.031	0.023	0.020	0.013	0.050	0.030	0.63	0.40
Iron (Fe)	0.57	0.26	1.3	0.53	1.8	0.78	0.32	0.70
Nickel (Ni)	0.0058	0.0046	0.0022	0.0012	0.0066	0.0052	0.88	0.34
Copper (Cu)	0.024	0.010	0.034	0.017	0.057	0.025	0.42	0.60
Zinc (Zn)	0.30	0.25	0.060	0.052	0.35	0.27	0.86	0.17
Arsenic (As)	0.016	0.012	0.0077	0.0070	0.016	0.015	0.98	0.48
Bromine (Br)	0.014	0.013	0.0065	0.0043	0.019	0.015	0.74	0.34
Rubidium (Rb)	0.0052	0.0042	0.0047	0.0048	0.007	0.007	0.79	0.71
Strontium (Sr)	0.0048	0.0030	0.0071	0.0051	0.010	0.006	0.49	0.72
Zirconium (Zr)	0.0077	0.0043	0.0081	0.0043	0.012	0.0054	0.62	0.65
Tin (Sn)	0.029	0.019	0.013	0.011	0.034	0.025	0.85	0.38
Antimony (Sb)	0.041	0.011	0.012	0.010	0.050	0.010	0.81	0.23
Barium (Ba)	0.048	0.016	0.058	0.035	0.090	0.043	0.54	0.65
Lead (Pb)	0.061	0.059	0.016	0.017	0.069	0.067	0.88	0.23

^a standard deviation; * total number of samples are equal to 40.

Table 2 Enrichments factors for elements in PM_{2.5} and PM_{10-2.5}.

Enrichment Factors	PM _{2.5} EF	PM _{coarse} EF
Sodium (Na)	6.8	3.1
Magnesium (Mg)	4.0	2.0
Aluminum (Al)	1.0	1.0
Silicon (Si)	0.5	0.5
Phosphorus (P)	78.6	2.8
Sulphur (S)	NA *	NA
Chlorine (Cl)	NA	NA
Potassium (K)	6.9	1.1
Calcium (Ca)	2.0	3.0
Titanium (Ti)	2.1	2.1
Vanadium (V)	81.7	7.4
Manganese (Mn)	14.3	3.9
Iron (Fe)	4.4	4.2
Nickel (Ni)	79.1	12.9
Copper (Cu)	260.2	159.1
Zinc (Zn)	1168.6	98.6
Arsenic (As)	2817.5	598.4
Bromine (Br)	NA	NA
Rubidium (Rb)	12.7	4.9
Strontium (Sr)	3.7	2.4
Zirconium (Zr)	11.1	5.0
Tin (Sn)	1450.8	275.8
Antimony (Sb)	55639.6	6791.5
Barium (Ba)	24.0	12.4
Lead (Pb)	832.4	94.9

* Not Applicable.

Table 3 Correlation coefficients of inter-species in PM_{2.5}.

PM _{2.5}	Mass	OC	EC	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Br	Rb	Sr	Y	Zr	Sn	Sb	Au	Pb		
Mass	1.00																																						
OC	0.81	1.00																																					
EC	0.45	0.41	1.00																																				
Cl ⁻	0.18	0.33	-0.25	1.00																																			
NO ₃ ⁻	0.63	0.72	0.01	0.58	1.00																																		
SO ₄ ²⁻	0.86	0.54	0.18	0.10	0.48	1.00																																	
Na ⁺	0.21	0.12	-0.21	0.34	0.29	0.27	1.00																																
NH ₄ ⁺	0.89	0.60	0.20	0.13	0.61	0.96	0.22	1.00																															
K ⁺	0.82	0.91	0.19	0.32	0.64	0.65	0.15	0.66	1.00																														
Na	0.46	0.25	-0.16	0.24	0.30	0.49	0.31	0.48	0.35	1.00																													
Mg	0.51	0.30	-0.14	0.11	0.33	0.55	0.12	0.57	0.40	0.67	1.00																												
Al	0.80	0.67	0.21	0.14	0.49	0.70	0.09	0.72	0.72	0.57	0.71	1.00																											
Si	0.77	0.66	0.16	0.13	0.49	0.65	0.14	0.67	0.70	0.61	0.75	0.97	1.00																										
P	0.83	0.42	0.24	-0.07	0.34	0.96	0.17	0.93	0.53	0.51	0.55	0.65	0.62	1.00																									
S	0.85	0.47	0.20	-0.01	0.40	0.97	0.21	0.95	0.59	0.55	0.60	0.70	0.67	0.99	1.00																								
Cl	0.12	0.21	-0.12	0.87	0.52	0.05	0.08	0.14	0.15	0.06	0.03	0.06	0.01	-0.11	-0.06	1.00																							
K	0.83	0.88	0.19	0.27	0.58	0.68	0.12	0.67	0.98	0.40	0.50	0.78	0.78	0.58	0.64	0.10	1.00																						
Ca	0.73	0.67	0.23	0.06	0.35	0.60	-0.01	0.59	0.73	0.54	0.72	0.93	0.94	0.59	0.63	-0.05	0.82	1.00																					
Ti	0.71	0.63	0.30	0.11	0.38	0.55	0.12	0.57	0.61	0.57	0.66	0.92	0.90	0.54	0.58	-0.01	0.68	0.89	1.00																				
V	0.51	0.46	0.49	0.01	0.54	0.28	0.09	0.40	0.22	0.17	0.10	0.39	0.33	0.29	0.29	0.11	0.20	0.23	0.49	1.00																			
Cr	0.61	0.55	0.00	0.11	0.48	0.58	0.09	0.60	0.62	0.50	0.69	0.73	0.75	0.54	0.59	-0.02	0.66	0.75	0.72	0.26	1.00																		
Mn	0.56	0.49	0.11	0.24	0.28	0.50	0.12	0.46	0.56	0.62	0.54	0.71	0.77	0.44	0.49	0.12	0.65	0.73	0.69	0.07	0.55	1.00																	
Fe	0.63	0.61	0.39	0.10	0.22	0.47	-0.01	0.46	0.59	0.50	0.49	0.78	0.81	0.46	0.49	-0.05	0.67	0.84	0.85	0.22	0.57	0.84	1.00																
Ni	0.53	0.50	0.38	0.03	0.57	0.31	0.09	0.43	0.30	0.25	0.17	0.41	0.35	0.31	0.32	0.11	0.27	0.26	0.47	0.95	0.30	0.09	0.20	1.00															
Cu	0.77	0.89	0.51	0.14	0.53	0.56	-0.02	0.62	0.80	0.35	0.38	0.73	0.71	0.51	0.53	0.05	0.79	0.76	0.76	0.49	0.61	0.55	0.76	0.51	1.00														
Zn	0.66	0.64	0.29	0.23	0.37	0.51	0.20	0.50	0.61	0.59	0.34	0.71	0.72	0.46	0.49	0.15	0.64	0.67	0.77	0.39	0.51	0.83	0.82	0.38	0.70	1.00													
Ga	0.41	0.31	0.10	0.00	0.26	0.38	0.25	0.40	0.24	0.21	0.28	0.37	0.31	0.35	0.36	-0.02	0.16	0.26	0.37	0.43	0.26	0.02	0.20	0.55	0.33	0.22	1.00												
As	0.66	0.81	0.13	0.24	0.69	0.35	0.09	0.47	0.86	0.05	0.25	0.50	0.53	0.21	0.27	0.11	0.82	0.51	0.30	0.17	0.43	0.17	0.25	0.30	0.56	0.20	0.06	1.00											
Br	0.61	0.80	0.07	0.50	0.81	0.34	0.22	0.45	0.74	0.46	0.40	0.61	0.64	0.24	0.31	0.39	0.72	0.58	0.58	0.48	0.51	0.43	0.45	0.50	0.67	0.54	0.15	0.66	1.00										
Rb	0.67	0.70	0.17	0.15	0.37	0.58	0.08	0.52	0.87	0.32	0.18	0.49	0.48	0.51	0.53	-0.09	0.85	0.58	0.44	0.05	0.56	0.36	0.41	0.12	0.63	0.43	0.03	0.64	0.54	1.00									
Sr	0.05	0.11	-0.25	0.02	0.08	0.16	-0.19	0.17	0.15	0.10	0.50	0.25	0.28	0.15	0.17	-0.10	0.23	0.27	0.13	-0.18	0.29	0.09	0.15	-0.09	0.13	-0.05	0.28	0.17	0.03	0.04	1.00								
Y	0.64	0.40	0.45	0.02	0.12	0.67	-0.41	0.65	0.31	0.31	0.09	0.17	0.00	0.63	0.61	0.27	0.22	0.12	0.30	0.46	0.48	0.47	0.27	0.49	0.64	0.63	0.12	-0.69	-0.15	0.37	-0.26	1.00							
Zr	0.29	0.27	0.15	0.16	0.17	0.27	-0.05	0.22	0.33	0.14	0.17	0.22	0.18	0.25	0.23	0.19	0.30	0.23	0.27	0.21	0.30	0.15	0.14	0.23	0.33	0.21	0.03	0.26	0.24	0.42	-0.10	0.39	1.00						
Sn	0.42	0.38	0.05	0.16	0.42	0.38	0.13	0.42	0.53	0.18	0.30	0.36	0.38	0.29	0.34	0.01	0.44	0.37	0.25	0.12	0.49	0.33	0.22	0.20	0.31	0.24	0.04	0.48	0.30	0.16	0.04	0.31	-0.12	1.00					
Sb	0.22	0.27	0.22	0.17	0.10	0.14	0.09	0.12	0.23	0.13	0.22	0.40	0.40	0.08	0.11	-0.13	0.27	0.39	0.46	0.25	0.20	0.34	0.45	0.21	0.31	0.27	0.12	0.10	0.23	0.01	0.11	-0.03	0.04	0.28	1.00				
Au	-0.13	-0.34	-0.10	-0.11	-0.10	-0.45	0.17	-0.56	-0.44	0.10	0.02	-0.04	-0.03	-0.67	-0.61	0.00	-0.40	0.09	0.16	0.11	0.34	-0.23	-0.13	0.73	-0.31	-0.06	0.99	1.00	-0.18	-1.00	-0.28	.	0.13	-0.29	-0.61	1.00			
Pb	0.84	0.87	0.18	0.23	0.57	0.71	0.18	0.72	0.95	0.43	0.50	0.80	0.80	0.61	0.66	0.11	0.96	0.80	0.70	0.24	0.73	0.65	0.66	0.31	0.82	0.68	0.23	0.77	0.70	0.83	0.15	0.42	0.33	0.42	0.23	-0.42	1.00		

Table 4 Correlation coefficients of inter-species in PM_{10-2.5}.

	PM _{10-2.5}	Mass	OC	EC	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Br	Rb	Sr	Y	Zr	Sn	Sb	Pb		
Mass		1.00																																					
OC		0.20	1.00																																				
EC		-0.14	0.33	1.00																																			
Cl ⁻		-0.14	-0.28	-0.19	1.00																																		
NO ₃ ⁻		0.50	-0.11	-0.34	0.27	1.00																																	
SO ₄ ²⁻		0.55	-0.03	-0.22	0.25	0.70	1.00																																
Na ⁺		0.23	-0.22	-0.32	0.66	0.73	0.63	1.00																															
NH ₄ ⁺		0.30	0.15	0.11	-0.20	-0.06	0.31	0.00	1.00																														
K ⁺		0.49	0.18	-0.02	-0.08	0.23	0.35	0.08	0.41	1.00																													
Na		0.22	-0.04	-0.38	0.70	0.47	0.35	0.58	-0.03	0.12	1.00																												
Mg		0.75	0.19	-0.15	0.08	0.41	0.52	0.36	0.34	0.39	0.39	1.00																											
Al		0.84	0.24	0.05	-0.40	0.25	0.40	-0.04	0.40	0.59	-0.12	0.63	1.00																										
Si		0.84	0.25	0.05	-0.43	0.26	0.40	-0.05	0.39	0.55	-0.13	0.64	0.99	1.00																									
P		-0.07	-0.14	0.08	0.30	-0.17	0.17	0.15	0.17	-0.02	0.36	0.23	-0.09	-0.10	1.00																								
S		0.23	0.07	-0.04	-0.07	0.01	-0.12	-0.14	0.21	0.29	0.20	0.21	0.14	0.15	0.32	1.00																							
Cl		-0.08	-0.22	-0.30	0.88	0.39	0.29	0.65	-0.17	0.13	0.78	0.09	-0.35	-0.38	0.24	0.06	1.00																						
K		0.81	0.25	0.07	-0.35	0.23	0.34	-0.02	0.43	0.73	-0.02	0.61	0.94	0.93	-0.01	0.32	-0.24	1.00																					
Ca		0.78	0.25	0.07	-0.42	0.21	0.36	-0.09	0.37	0.63	-0.13	0.55	0.96	0.96	-0.10	0.09	-0.36	0.90	1.00																				
Ti		0.78	0.28	0.08	-0.43	0.20	0.32	-0.06	0.42	0.59	-0.10	0.66	0.94	0.94	-0.12	0.30	-0.36	0.91	0.91	1.00																			
V		0.29	0.08	0.02	-0.14	-0.18	-0.10	0.08	0.19	0.37	-0.18	0.15	0.37	0.34	-0.03	0.13	-0.18	0.43	0.32	0.35	1.00																		
Cr		0.25	0.35	0.00	-0.54	-0.31	-0.20	-0.34	0.09	0.05	-0.34	0.28	0.43	0.42	-0.20	0.00	-0.60	0.35	0.40	0.49	0.40	1.00																	
Mn		0.73	0.17	0.12	-0.46	0.17	0.37	-0.15	0.43	0.57	-0.19	0.48	0.90	0.88	-0.08	0.15	-0.45	0.86	0.88	0.83	0.40	0.37	1.00																
Fe		0.74	0.40	0.22	-0.55	0.06	0.24	-0.21	0.42	0.48	-0.28	0.57	0.91	0.92	-0.02	0.15	-0.53	0.84	0.90	0.92	0.36	0.57	0.84	1.00															
Ni		0.25	-0.10	-0.14	-0.15	0.21	0.25	0.00	0.24	0.61	-0.12	0.17	0.47	0.42	0.03	0.10	-0.07	0.46	0.51	0.50	0.33	0.19	0.53	0.43	1.00														
Cu		0.55	0.35	0.17	-0.38	0.13	0.35	0.03	0.20	0.35	-0.15	0.37	0.60	0.61	0.00	-0.05	-0.37	0.53	0.62	0.59	0.46	0.32	0.53	0.67	0.35	1.00													
Zn		0.67	0.39	0.00	-0.46	0.24	0.14	-0.08	0.16	0.37	-0.09	0.35	0.65	0.67	0.07	0.56	-0.43	0.69	0.62	0.68	0.43	0.38	0.66	0.68	0.21	0.60	1.00												
Ga		0.56	0.07	0.05	-0.16	0.52	0.41	0.04	0.17	0.36	0.05	0.31	0.36	0.38	-0.38	-0.32	-0.06	0.34	0.24	0.21	0.10	-0.20	0.46	0.19	-0.16	0.07	0.29	1.00											
As		0.04	0.37	0.02	-0.37	0.00	-0.09	-0.34	-0.20	0.02	-0.35	-0.20	0.19	0.19	-0.83	0.35	-0.33	0.09	0.15	0.23	0.12	0.38	0.26	0.27	-0.14	0.04	0.53	0.26	1.00										
Br		0.55	0.07	-0.35	0.00	0.70	0.47	0.38	0.05	0.34	0.27	0.33	0.41	0.40	0.07	0.35	0.20	0.45	0.33	0.35	0.04	-0.05	0.35	0.23	0.38	0.22	0.49	0.01	0.14	1.00									
Rb		0.35	0.38	0.04	-0.37	-0.27	-0.28	-0.40	0.38	0.87	-0.10	0.10	0.62	0.57	-0.14	0.55	-0.20	0.73	0.69	0.63	0.68	0.29	0.72	0.63	0.64	0.24	0.71	0.33	0.16	0.04	1.00								
Sr		0.63	0.14	-0.10	0.03	0.38	0.45	0.31	0.39	0.78	0.12	0.44	0.64	0.60	-0.15	0.10	0.10	0.67	0.66	0.62	0.55	0.10	0.59	0.50	0.54	0.38	0.42	0.28	-0.15	0.33	0.71	1.00							
Y		0.22	0.22	0.02	0.03	0.26	0.61	0.20	0.42	-0.11	-0.02	0.51	0.12	0.18	-0.39	0.10	0.09	0.05	0.07	0.06	0.15	0.04	0.18	0.14	-0.18	0.10	0.04	0.80	-0.03	-0.16	-0.89	-0.02	1.00						
Zr		0.14	0.10	-0.20	0.00	0.14	0.06	0.04	-0.12	-0.33	0.19	0.30	-0.04	0.03	0.03	0.02	0.09	-0.07	-0.03	0.06	-0.48	0.04	-0.16	0.06	-0.07	-0.10	-0.08	-0.48	-0.10	0.09	-0.38	-0.22	0.42	1.00					
Sn		0.31	0.39	0.11	-0.22	0.22	0.16	-0.10	0.16	0.21	0.09	0.01	0.27	0.29	0.70	0.52	-0.22	0.40	0.23	0.29	-0.09	-0.05	0.34	0.23	0.11	0.16	0.68	0.28	0.33	0.56	0.22	0.05	-0.50	-0.20	1.00				
Sb		0.00	0.03	0.31	-0.32	0.02	0.03	-0.19	-0.03	0.08	-0.34	-0.23	0.03	0.05	0.19	0.30	-0.33	0.07	0.08	0.06	0.02	-0.05	0.13	0.13	0.42	0.37	0.31	-0.07	-0.09	0.29	0.05	-0.01	-0.11	-0.31	0.42	1.00			
Pb		0.55	0.40	0.11	-0.32	0.27	0.20	-0.07	0.08	0.27	0.12	0.30	0.40	0.42	0.19	0.41	-0.24	0.53	0.37	0.45	0.15	0.07	0.45	0.44	0.15	0.32	0.73	0.38	0.04	0.46	0.37	0.27	-0.20	0.14	0.79	0.35	1.00		

Table 5 Correlations among different size factions.

R	PM _{2.5} &PM ₁₀	PM _{coarse} &PM ₁₀	PM _{2.5} &PM _{coarse}
Mass	0.95	0.86	0.67
OC	0.96	0.51	0.25
EC	0.95	0.76	0.51
Cl ⁻	0.51	0.92	0.14
NO ₃ ⁻	0.84	0.74	0.26
SO ₄ ²⁻	0.99	0.54	0.39
Na ⁺	0.49	0.96	0.23
NH ₄ ⁺	0.99	0.51	0.42
K ⁺	0.98	0.69	0.55
Na	0.71	0.86	0.30
Mg	0.71	0.91	0.34
Al	0.92	0.99	0.85
Si	0.91	0.99	0.84
P	0.98	-0.12	-0.26
S	0.99	0.01	-0.11
Cl	0.59	0.95	0.26
K	0.99	0.92	0.88
Ca	0.90	0.99	0.86
Sc	0.03	0.85	-0.23
Ti	0.85	0.98	0.72
V	0.99	0.59	0.47
Cr	0.62	0.84	0.09
Mn	0.90	0.71	0.33
Fe	0.84	0.97	0.69
Ni	-0.13	1.00	0.08
Cu	0.94	0.39	0.56
Zn	0.79	0.94	0.38
Ga	0.97	0.58	-0.25
As	0.75	0.75	0.24
Br	0.95	0.61	0.33
Rb	0.79	0.90	0.61
Sr	0.26	0.88	-0.19
Sn	0.82	0.65	0.15
Sb	0.15	0.57	-0.64
Pb	0.97	0.42	0.18

大气环境对博物馆内文物的影响

(程燕^{1,*}, 郭伟¹, 樊巍巍¹, 张云伟¹, 张仁健²)

1 西安交通大学人居环境与建筑科学学院地球环境科学系, 西安, 710049;

2 中国科学院大气物理研究所, 北京, 10029

*通讯作者: 程燕, 邮箱: chengyan@mail.xjtu.edu.cn

摘要: 越来越多的国内外研究结果表明, 大气环境问题成为造成文物古迹损害的重要因素^[1]。其中影响最大的是降尘、酸雨、酸性气体和菌类微生物等。根据近年来关于大气环境对博物馆内文物影响的研究文献, 本文主要侧重收集了气溶胶、酸性气体、大气微生物以及温湿度对文物的影响研究文献, 并论述了其对文物的损害机理以及分析研究的方法, 并从大气污染、生物侵害等方面着手, 对博物馆环境的主要影响因素进行分析并提出相应改善对策。现将有关问题作扼要综述。

关键词: 酸性气体, 大气微生物, 温湿度, 馆藏文物

引言:

据国际博物馆协会定义: 博物馆是一个为社会及其发展服务的、非盈利的永久性机构, 并向大众开放。它为研究、教育、欣赏之目的征集、保护、研究、传播并展出人类及人类环境的物证[2]。博物馆作为历史文物和标本的收藏与研究部门, 是人类进步重要的标志, 在向社会讲述历史、传播文化教育方面起着龙头的作用[3]。我国拥有五千年悠久文明史, 每个朝代都遗留了令世瞩目的文物古迹。从万里长城, 到敦煌壁画, 从云冈石窟, 到秦兵马俑, 无一不是惊世之作, 无价之宝。然而, 几十年工业的发展导致的环境污染已对文物古迹构成了严重的威胁。近年来博物馆室内空气质量和文物保护的研究日益受到关注[4]。其中对博物馆内文物影响最大的就是气溶胶、酸性气体、大气微生物以及室内温湿度。目前有关我国博物馆文物保存环境的研究还相对匮乏, 多部分都只是针对某一方面因素的具体研究, 对文物腐蚀有着重要影响的大气污染因素的分析研究还缺乏系统性, 故本文中开展该方面的研究以期更好地了解大气污染因素, 为文物的妥善保存和保护奠定基础[5, 6]。

1 气溶胶对文物的危害

气溶胶是由碳组分、硫酸盐、硝酸盐、海盐和矿物等组成的混合物, 其对全球与区域气候、环境系统、能见度及人体健康有着重要影响。对博物馆内文物造成损害的颗粒物主要是指粒径 $\leq 10\mu\text{m}$ 的大气降尘, 尤其是 $\text{PM}_{2.5}$ 。这些细颗粒物化学活性较大沉降、附着在文物表面, 污损文物, 甚至与彩绘颜料中的某些成分发生化学反应, 造成颜料的变色、退色, 从而改变颜料层内部结构, 造成彩绘层的松散。由于元素碳是性质较为稳定的化合物, 一般不发生化学反应, 所以常被用来做为污染源的示踪。碳气溶胶对文物的影响主要表现为在其原有色彩上进行沉降、覆盖, 使其表面灰黑[7], 影响美学观赏价值和视觉效果。另外可与大理石表面结合形成黑壳[8]。Chang 等[9]、Novakov 等

[10]还认为元素碳还可在液相系统中加速气粒反应过程（如 SO_2 、 NO_x 氧化形成硫酸盐与硝酸盐）。我国的博物馆根据其展示方式的不同分为半封闭式和全封闭式两种，不同的类型所遭受的主要影响因素有所差异，而且所取得科学研究进展也有所不同，下面对其分别阐述。

关于半封闭式博物馆内文物保存环境的研究，以秦兵马俑坑室研究为例。开始于 1989 和 1992 年对兵马俑博物馆一号坑和馆外环境的研究开启了对博物馆环境研究的先河，当时的研究表明馆内俑坑内存在一定程度上的有害气体和粉尘颗粒物污染[11]。2004 年通过对兵马俑馆内气溶胶（硫酸盐、有机物、乳油、硝酸盐和氨）的研究得出其在馆内浓度较高且呈酸性[4]。2006—2007 年进行的兵马俑室内大气污染综合观测研究，结果发现兵马俑馆内一号坑和二号坑存在较高浓度的细颗粒物（ $\text{PM}_{2.5}$ ）污染，其中所含碳气溶胶浓度也较高。如董俊刚等在国庆期间对秦兵马俑的碳气溶胶的分析表明国庆黄金周期间（10 月 1~7 日）馆内碳气溶胶明显高于馆外，有机碳与元素碳分别为馆外的 2.3 与 1.6 倍，馆内碳气溶胶占气溶胶组分的 42.1%[12]。此外于 2006—2007 年开展的兵马俑室内大气污染综合观测得出不同地点和季节气溶胶的酸碱性有所差异，室内外气溶胶中的硫酸盐都是经二次转化形成。

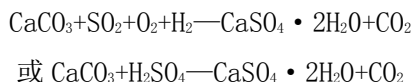
对于全封闭式博物馆的研究，杨雅媚等[13]采用示踪黑碳颗粒物对汉阳陵的研究表明，室内外大气 $\text{PM}_{2.5}$ 主要由硫酸盐、硝酸盐和铵盐等二次离子组成，这三种对文物有较大影响的化学成分在室内占到了 30%以上。通过对大气颗粒物（ $\text{PM}_{2.5}$ ）的分析表明，室内 $\text{PM}_{2.5}$ 主要与室外浓度有关，受室外污染物的渗入明显，与馆内游客关系不大。馆内大气污染物中的硫酸盐、硝酸盐等可沉降或吸附到文物表面，不但有潜在的研磨作用，还能将有害化学物质携带到文物、艺术品的表面，导致对文物材料的化学侵蚀和物理风化[14]。胡塔峰等[15]通过对秦兵马俑铜车马展厅和一号坑室采集的冬季大气悬浮颗粒物进行单颗粒分析得出，在博物馆室内大气悬浮颗粒中占有相当数最的硫酸钙等可溶性盐。硫酸钙细粒会溶解并渗入表面的孔隙内，随着温度升高、水分蒸发，这些盐会结晶。体积增大，产生应力造成材料开裂剥落，在漆层表面形成坑和裂缝。李华等在 2008 年冬季通过采样兵马俑陶器库内污染大气进行的室内水溶性离子分析，发现离子溶液呈酸性，库内 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 K^+ 、 NH_4^+ 等含量较高且两两之间均表现出明显的相关性（如 SO_4^{2-} 与 NO_3^- 、 K^+ 、 NH_4^+ 的相关性分别为 0.89, 0.68, 0.98），有共同的来源[16]。而这也证实了室内细颗粒中多为一些无机盐和含碳有机物。此外颗粒物中富 Fe、Mn 的颗粒物会催化、加速含 S 颗粒物或腐蚀性气体（如 SO_2 、 NO_x ）转化为 H_2SO_4 和 HNO_3 ，增强与文物表面的化学反应。

2 酸性气体

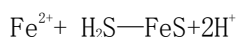
气体污染物的种类有许多，这里着重介绍对博物馆文物有严重损害的酸性气体。酸性气体污染物主要包括了硫化物、氮氧化物、卤化物、某些有机化合物等，他们能够腐蚀金属，尤其在与氧化剂类物质混合时腐蚀现象更为明显。此外会使有机质文物脱色、褪色，从而改变文物的本来面目，使文物遭到损害。馆内各污染物的含量并不是一成不变的，易受外界条件的影响，不仅与博物馆内部因素有关，与馆外空气状况也表现出一定的正相关性。M. K. REDDY 等在印度萨拉尔·詹博物馆博物馆进行的研究表明，室内检测到的 SO_2 、 NO_x 、 H_2S 和氧化剂等有一部分来自于室外大气， NH_3 和醛类受外部影响较小^[17]。

2.1 硫化化合物

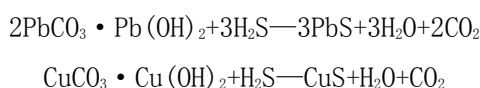
二氧化硫气体 (SO₂) 是硫化物中的代表物质, 对多种文物都能产生损害, 如纤维质文物纸张、棉织品, 金属银、铜质文物, 蛋白质质文物丝织品、毛纺织品、羊皮纸等^[18]。纤维纸张吸收二氧化硫后, 其耐摺度将会降低, 纸张会变脆, 在 0.1mg/m³ 的 SO₂ 气体中将丧失其拉力强度^[1]; 二氧化硫对石质建筑、金属雕塑等露天艺术品的破坏作用较大。李华等^[19]通过研究表明室内的 SO₂ 主要来源于室外, 而且在每日 10:00~11:00 达到最高值。SO₂ 使石灰质文物风化机理如下式所示^[20]:



石灰质文物等不易被粉尘覆盖的表面上, 通常可以看见有一层次生的黑色膜或黑色壳垢表现出粗糙、裂开或剥落的现象; 这些黑色壳垢主要成分为石膏, 经研究证实是由空气中气体 SO₂ 直接腐蚀所形成^[21]。此外二氧化硫能降低皮革强度, 使染料、颜料等着色剂发生色差变化, 毁坏雕像和其他艺术品。通过研究发现改变着色层结构是因为, 着色层中含三苯甲胺基的颜料如碱性品红、鲜绿和副品红碱等对二氧化硫特敏感。另有研究说明, 二氧化硫和烟尘具有协同作用, 两者并存时, 有害作用可增加 3~4 倍, 对文物危害更大^[1]。除 SO₂ 外, H₂S 对文物的破坏也不容忽视。石灰质文物中若有 Fe²⁺, 遇到酸性还原气体 H₂S 后就会产生黑色的 FeS。



如果石刻有彩色颜料, H₂S 还会和红色铅丹 (Pb₃O₄) 和白色铅白 (PbO), 生成黑色 PbS^[22]。反应机理如下^[20]:



硫化氢潮湿环境中易生成具有漂白作用氢硫酸, 可使字迹、颜料退色, 也可使植物纤维素遭到破坏。硫化物对纸质文物的破坏表现在纸质文物吸收空气中的硫酸、亚硫酸后, 特别是当纸质文物中存在铁、镁、钙等金属离子时会更能促使纸质纤维对硫化物的吸附, 吸收空气中的酸性物质增加了纸质酸度、促进了纸质纤维的酸性水解, 导致纸质老化加速。氢硫酸还能使银、铜、铅制品的表面变黑; 能与许多金属离子作用, 生成不溶于水或酸的硫化物沉淀。

目前, 我国馆藏文物所处的环境空气质量都是不容乐观的, 如余健经过对四川广汉三星堆博物馆馆藏文物环境调查研究显示, 博物馆内馆藏环境三个采样点 SO₂ 一小时平均浓度值为 0.15mg/m³ 均低于环境空气污染物一级标准值, 只有一级标准值的 25%~30% 左右, 而这还是由于展厅和库房安装有中央空调的循环与过滤系统, 已经有效的降低了馆内的平均浓度值^[23]。

2.2 氮氧化物

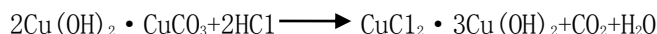
氮氧化物主要来自含氮染料的燃烧和工业生成。来自室外大气的二氧化氮 (NO₂)、一氧化氮 (NO) 等侵入室内环境会引起金属腐蚀、染织品的变色、褪色, 棉、麻的老化, 纸质文物的腐蚀等一系列现象^[24]。NO₂ 为棕红色气体、有毒且具有刺激性气味, 具有强氧化性, 能使纸类中的纤维素加速分解、使墨迹褪色。有实验证明^[25], 在 0.17 mg/m³ NO₂ 气体中的染料, 在光辐照条件下, 染料就会褪色。NO₂ 使颜料褪色程度不仅与颜料本身化学结构有关, 还与载有颜料的基质材料的性质密切相关, 醋酸纤维素和聚酯上的这类染料较羊毛上更易褪色, 原因是 NO₂ 优先与尼龙或羊毛中的一 NH 或一 NH 基反应从而减小了染料的褪色程度^[26]。潮湿环境中生成的硝酸能加速植物纤维素的水解作用, 使纤维素

降解，强度降低，破坏纤维质文物。其原理可以解释为可能是纤维素结构遭受氧化和水解反应的结果^[27]。Dario Camuffoa 等采用被动扩散装置-扩散管来检测意大利威尼斯斯科雷尔博物馆室内 NO₂ 的浓度，在其不锈钢网格上涂有三乙醇胺，可有效的将其转化为亚硝基衍生物，进而使用用比色丁法测定浓度，这种方法不会对其文物产生不利影响^[28]。

目前博物馆常用的去除室内 NO₂、SO₂ 的方法有水喷淋法和活性炭过滤法，由于活性炭不仅能安装在空调管路中又可置于单个陈列柜内且其对 SO₂ 净化效率为 95%，对 NO₂ 净化效率为 90 %，所以活性炭发更常用。

2.3 卤化物

进入博物馆的氯化物，在湿度较大的情况下湿沉降在石灰质文物表面与石灰质文物中的 CaCO₃ 发生复分解反应，使石灰质文物表面酥粉、脱落、剥蚀。此外由于在潮湿环境中 Cl⁻ 可以阻止铁质文物表面生成致密稳定的保护膜而使锈层不断增加^[1]，所以卤化物不仅能破坏铁质文物，而且还加速其腐蚀。此外青铜器文物表面形成的铜绿在一定程度上可以保护青铜器继续被腐蚀，但当文物腐蚀形成的 HCl 浓度积累达到一定程度后，铜绿层发生分解，使得青铜器失去天然保护，易于同环境中的水、氧气接触，发生反应加重腐蚀。转化反应式为^[29]：



氯对纤维质文物比如纺织品、纸张都会促使纤维素的水解和氧化，加速其质变速度。需要指出的是氯化物对金属文物的危害最大，其中尤以氯化钠的破坏作用更强。氯化钠对金属文物的腐蚀机理与硫酸的作用类似，是在金属表面形成以氯化钠为电解质溶液的原电池，通过电化学对文物进行腐蚀^[20]。文物界所称的“青铜病”就是因为进入的 Cl⁻ 与侵入内部的水、氧和 CO₂ 反复反应，使青铜器的腐蚀产物不断扩展、深入，直到器物溃烂、穿孔。反应机理如下^[30]：

- 1) $\text{Cu} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl} + \text{e}^-$
- 2) $\text{CuCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO} + \text{HCl}$
- 3) $\text{Cu}_2\text{O} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$
- 4) $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$

酸性物质 HCl 进一步产生，加速 CuCl 和 CuO 的溶解，同时平衡体系中 CuCl 的减少又促使 Cu 发生电化学作用生成 CuCl，持续的循环作用不断加重文物的腐蚀与损害。因此减少或除去环境体系中的 Cl⁻ 离子是降低青铜器粉状锈蚀的重要手段。

表 1 给出了对具体污染气体的浓度限值。

表 1 博物馆藏品存放环境空气质量标准

Table 1 Museum collections storage Ambient Air Quality Standard

污染物	日平均浓度限值 (mg/m ³)
二氧化硫	0.05
二氧化氮	0.08
一氧化碳	4.00
臭氧	0.12(1 小时平均浓度限值)
可吸入颗粒物	0.12

引自：博物馆藏品保存环境试行规范. 中国国家文物局，2001.

2.4 有机化合物

博物馆室内的污染物，除了来自室外的那部分外还有一些是由于内部的污染源所释放的。近年来，随着对文物保护要求的不断提升，博物馆使用一些密封程度较高的保存装置，但这同时也带来了新的问题。由于博物馆建筑物内部装修、文物库房、展柜展台等使用的材料产生的挥发性物质而导致的室内污染物引起了更多的关注。在这种保存箱中如果有相当小的污染源释放出污染物，由于保存箱的密闭，污染物浓度就会逐渐变大。甲醛是现代装饰装修材料所挥发出的一种主要污染物，在空气中氧化成甲酸后，对文物会产生更大的危害。根据我国室内空气质量标准（GB / T188 3 — 2002），要求甲醛浓度应低于 $0.10\text{mg}/\text{cm}^3$ 。而对于馆藏文物保存环境推荐标准则应低于 $0.05\text{mg}/\text{cm}^3$ 。徐方圆等针对武汉博物馆的改造新文物库房、未改造老库房、文物储藏柜、包装囊盒、陈列展厅、文物展柜内的环境质量检测了其中的甲醛浓度，研究结果发现由于受新、老装修材料与橱柜材料挥发污染物的影响、库房改造配备的恒温恒湿设备无过滤功能、陈列展柜又处于长期密闭状态，甲酸、乙酸等酸性污染气体主要来源于装修材料的挥发和室外废气。且各环境武汉博物馆各环境中甲酸、乙酸、甲醛、VOC 等污染气体浓度偏高，其中乙酸浓度均普遍超过 $0.2\text{mg}/\text{cm}^3$ （囊盒内除外）^[31]。相比我国馆藏文物甲醛最低浓度 $0.05\text{mg}/\text{cm}^3$ 的要求，检测所得结果与文物保护环境要求有很大的差距。Schieweck 等人对下萨克森州汉诺威博物馆的研究表明其内空气中大多数 VOCs、甲醛和有机酸性物质不仅与使用的包装和建筑材料有关，还与用于修复和保存文物的产品有关，通过检测发现木制货架和抽屉被确认为萜烯（terpenes）和其他挥发性有机化合物的来源。在对落尘的分析中也发现了铅、砷和氯（lead, arsenic and chlorine），表明了某些防腐剂的使用会导致有毒物的挥发，如被用于消灭昆虫和真菌的林丹和 1,4 - 二氯苯（lindane and 1,4-dichlorobenzene）^[32]。此外来自装修木材中的树脂中含有乙酸等成分，乙酸的释放，会引起铅制品的破坏；而来自聚氯乙烯塑料（PVC）和一些在收藏、布展中使用的部分化纤织物会产生氯化物，对金属文物产生腐蚀^[33]。对于博物馆陈列柜中空气污染物的去除，应改善室内空气质量，加强馆内库房、橱柜的换气处理，同时在其内放置活性吸附材料来降低甲醛等污染物的浓度。研究表明，包装囊盒具有一定的微环境调控效果，其对抗外界温度、湿度变化、阻隔有害污染物影响，具有良好的缓冲作用、以及避光作用，但需要注意制作包装囊盒材料的选取。针对这样的室内污染，应当将慎重选取建筑、装饰用材料置于首位，对装修材料、橱柜制作材料进行筛选，尽可能使用无污染物挥发或少污染物挥发的材料。表 2，不仅对馆藏文物所处环境使用建筑材料所挥发的具体污染物给出了浓度限值还有对总挥发物的浓度要求。

表 2 博物馆藏品存放环境建筑材料污染物浓度限值

Tab. 2 Museum collections storage pollutant concentration limits for the Building Materials

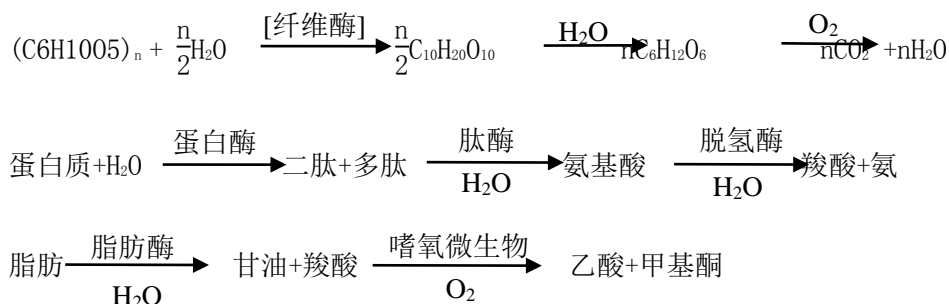
污染物	最高允许浓度限值 (mg/m^3)
甲醛	≤ 0.08
苯	≤ 0.09
氨	≤ 0.2
氡	$\leq 200 \text{ BQ}/\text{m}^3$
总挥发性有机化合物	≤ 0.5

引自: 博物馆藏品保存环境试行规范. 中国国家文物局, 2001.

3 大气微生物

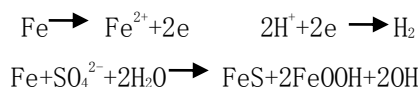
博物馆内的馆藏文物除了受上述理化因素的破坏作用外, 还会受到大气微生物的生物危害。微生物可引起文物藏品的生物腐蚀, 尤其是在有利于它们生长繁殖的环境中。这部分微生物主要是空气中飘浮或尘埃中夹带的有害微生物, 包括细菌、放线菌、霉菌等。由于微生物是附着在颗粒物上而进入室内环境, 所以它的分布和含量易受其它因素的制约, 同一房间不同季节、相同季节不同房间、同一房间的不同点、相同点的不同种类都有所不同。如 Anna Niesler 等人在以从奥斯威辛-比克瑙博物馆储藏室的空气和沉积的灰尘分离出的细菌和真菌进行定性和定量分析为基础, 评估奥斯威辛-比克瑙博物馆微生物的污染状况, 结果表明室内空气所含细菌的 74% 是革兰氏阳性球菌、18% 是无芽孢的革兰氏阳性球菌, 而中温放线菌的含量却只有 1%, 此外从储藏室不同点所测细菌数从大到小依次为旧乐谱、旅行箱、鞋子、绘画作品, 这可能与它们所放位置有关^[34]。

大气微生物对纤维质文物的损害主要表现在这类文物材料多含有纤维素、淀粉、明胶等, 有害微生物以有机质文物为丰富营养基, 微生物分泌出能分解这些文物材料的纤维素酶、淀粉酶、蛋白酶、果胶酶等及主产的几十种霉菌, 使文物霉烂。反应机理, 如下图^[35]:



蛋白质文物被微生物侵蚀会引起文物材料的霉变, 霉变后的文物表面产生各种颜色的霉斑遮盖了彩绘图案, 同时蛋白质在微生物作用下被分解, 释放出 H_2S 、 NH_3 , 等气体, 使有机文物腐败发臭, 造成文物彻底毁坏。空气颗粒物所携带的菌孢子等一旦降落并附着于壁画及彩绘陶器上, 就会迅速繁殖, 分泌的代谢产物有机酸及酶等可分解麻、棉、草及颜料层中的动植物胶, 使壁画空鼓、颜料层剥落酥粉。大气微生物不仅影响文物外观还使文物材料机械强度下降。有人已经实验证明, 由于霉菌的破坏, 纸张的牢固性能在五天内就减低 5%^[36]。蛋白质的分解还使这类文物表面光泽和强度都降低, 表面发黏。

此外对金属也具有腐蚀作用, 处于潮湿空气中的金属, 很容易吸附空气中带菌尘埃和水气, 菌类代谢产物有机酸腐蚀铁器, 铁细菌、硫细菌、硫酸盐还原菌对铁器腐蚀更厉害^[35]; 电化学腐蚀通常会与微生物腐蚀同时发生, 两者相互促进, 加腐蚀速率, 产生恶性协同效应, 危害文物健康与保存^[37]。反应机理如下^[35]:



一些真菌类微生物也可引起对青铜文物的腐蚀, 其腐蚀机理是金属本身失电子发生电化学作用, 腐蚀强度由青铜文物本身、微生物种类和文物所处环境三方面因素共同决定^[29]。一般而言文物的生

物腐蚀与化学腐蚀具有同时发生、相互促进的紧密联系。许多资料指出,空气中的细菌数量与气溶胶粒子浓度以及其它污染物有关。微生物附着在大气颗粒物上,在一定湿度情况下,造成霉菌传播,引起文物长霉乃至霉烂、腐朽。馆藏文物虽处于一个相对密封的环境,进出博物馆的人员会带入大量的菌种数量,这些菌类附着在他们的身上、衣服以及所携带的物品上,主要包括尖孢镰刀菌、交链孢菌、点青霉、球毛壳霉等。弄清它们的种类和损害机理对馆藏文物的保护至关重要。如武望婷等^[38]通过对首都博物馆内细菌进行分离鉴定,分离出 28 种优势菌种,对其形态、生理生化及分子生物学结合鉴定。根据其固体培养特征和生理生化特点,从现象到机理本质分析了细菌可能对文物造成的危害,为博物馆空气质量监测、文物保护保存环境提供参考。

在对由于微生物作用引起的文物损坏修复过程中,一般针对文物本身特性采用不同方法。如对于严重腐蚀的青铜器文物,采用化学方法处理,杜绝有害锈再生;对于局部粉状锈则采用锌粉敷、电化学还原方法除锈,最后用 PB-72 材料将文物表面封护^[39]。此外了解文物害虫的习性就可有效针对性的进行治理,如通过研究发现藏品害虫具有喜温畏寒、喜湿畏干、喜暗畏光的生活习性,能耐饥、耐干,如破坏它适宜的生活环境,就可以有效地抑制害虫的生长。总之,防止生物危害藏品,主要方法是控制传播途径和生存环境。

4 温湿度

室内空气的温度和湿度是衡量博物馆文物库房微气候环境的两个主要指标^[40]。不同文物的分子结构的不同,对温湿度的控制有不同的要求,需要的保存环境也存在着很大区别,如果把它们保存在同样的环境条件中,必然会引起某些文物材质受到影响,最终导致文物的损坏^[41]。表 3 给出了各类不同材质文物温、湿度标准,可作为文物保藏参考。

表 3 各类不同材质文物温、湿度标准

材质	藏品类型	温度 (℃)	相对湿度 (%)
金属	青铜器、铁器、金银器、金属币	20	0-40
	锡器、铅器	25	0-40
	珐琅器、搪瓷器	20	40-50
硅酸盐	陶器、陶俑、唐三彩、紫砂器、砖瓦	20	40-50
	瓷器	20	40-50
	玻璃器	20	0-40
岩石	石器、碑刻、石雕、石砚、画像石、岩画、玉器、宝石	20	40-50
	古生物化石、岩矿标本	20	40-50
	彩绘泥塑、壁画	20	40-50
动植物材料	纸张、文献、经卷、书法、国画、书籍、拓片、邮票	20	50-60
	丝毛棉麻纺织品、织绣、服装、帛书、唐卡、油画	20	50-60
	漆器、木器、木雕、竹器、藤器、家具、版画	20	50-60
	象牙制品、甲骨制品、角制器、贝壳制品	20	50-60
	皮革、皮毛	5	50-60

	动物标本、植物标本	20	50-60
其他	黑白照片及胶片	15	40-50
	彩色照片及胶片	0	40-50
备注	环境相对湿度日波动值不得大于 5%；环境温度日较差不得高于 2-5℃		

引自 博物馆藏品保存环境试行规范 中国国家文物局 2001

温度过高或者过低都会对文物产生损害效应：环境温度过高会使文物材质中的分子成为活化分子，导致文物的老化变质加快，从而加速了文物的老化；环境温度过低（露点温度以下）又会在文物表面产生结露现象，在文物表面生成露珠，同样破坏了文物^[42]。温度对文物的影响主要表现在两个方面^[43]：一是温度因素直接作用产生的破坏结果；二是由于温度变化引起其他因素的变化而对文物产生的间接破坏作用。直接破坏主要是表现在不同材质构成的复合文物，由于材料不同热胀冷缩系数导致体积变化以及变化速率的差异，使文物出现的开裂现象。如珐琅器在温差变化过度时产生的崩裂现象^[27]。间接破坏作用主要表现在由于温度的变化导致了对文物有不利影响的其他因素的变化。如温度变化引起的湿度变化，会不利于文物的保存；温度变化也会引起反应速率的变化，根据阿仑尼乌斯（Arrhenius）经验公式，在湿度范围内温度每升高 10%，反应速率便增加到原来的 2~4 倍^[44]。表 4 给出了列举了某些材料的线性热膨胀系数，对于保护保存研究有重要意义。

表 4 某些材料的线性热膨胀系数（ $\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ ）

Tab.4 Linear thermal expansion coefficient of some materials

材料	线性热膨胀系数
陶	0.45
木（沿纤维方向）	0.49~5.4
木（纤维断面方向）	3.4~5.4
玻璃	0.5~1.0
砂石	0.7~1.2
石灰石	0.9
大理石	1.2
环氧树脂	67

引自: 王成兴, 尹慧道. 文物保护技术: 安徽大学出版社, 2005.

湿度有相对湿度和绝对湿度之分，这里所指的湿度是指相对湿度，表示为空气中的绝对湿度与同温度下的饱和绝对湿度的比值，随温度的变化而变化。对于大多数馆藏文物而言，相对湿度相对于温度存在着更强的影响，是更重要的影响因素^[45]。相对湿度环境太高或者太低、或者波动速度太快，都会给文物藏品带来巨大危害。主要表现为容易吸收和释放水份的有机材料，会随着相对湿度的波动而膨胀或者收缩，由此产生的压力会导致文物出现裂缝甚至开裂。如湿度较大会加速有机物材料中纤维素的水解；有利于有机质文物的有害生物生长和繁殖；会使由耐水性较差的有机材料制成的书画古籍文物退色，水溶性有机染料发生扩散而致颜色变化或字迹扩散^[46]。随着相对湿度的增大，还能加快文物腐蚀反应速度，如王成兴、尹慧道等通过实验对比相对湿度分别为 58%、78%、95%

下氯化铜 (CuCl_2) 分别经 24、4、2 小时反应生成碱式氯化亚铜 $[\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2]$ ^[43]。此外室内湿度环境还能影响青铜器、铁器、骨质以及石灰质文物的保存。如王丽琴等通过对取自秦兵马俑保管部战国时代的人腿股骨的研究,发现在不同湿度下,老化 400 天后的骨样在湿度为 60% 抗弯强度达到最大值、骨纤维结构最致密;湿度为 18% 时样品极其酥脆,抗弯应力非常低,基本趋近于 0 ^[47]。总之,对于馆藏文物而言,良好的温、湿度环境是能进行长期保存的基础,由此可减少甚至杜绝其它相关联的文物腐蚀损害,因此实施有效地温湿度控制是很重要的。

5 博物馆管理存在的问题

伴随着博物馆旅游的兴起,世界各国博物馆都在经历着巨大的历史性变革,这既给博物馆的发展带来了机遇也带来了挑战。文物保存涉及多方面的影响因素,博物馆的选址、布局,库房的选址、布局等都与文物的保存息息相关。黄福康从自然损害与人为损害两个角度出发,以一级风险标准为依据,提出应加强文物防霉、防尘处理,保护文物应该高标准、严要求的同时也要增强管理员的科学保护意识 ^[48]。此外文物展出周期、展柜材料状况及内空气质量等一系列的问题,都必须依据文物特性而有所划定。如果文物管理不到位,实际活动中就易使博物馆内环境受到破坏,甚至损害文物。王春等通过调查发现对于库内易遭霉菌腐蚀的有机质地藏品缺少定时检查,就会使霉菌迅速蔓延,给藏品带来巨大损失 ^[49]。2002 年至 2005 年国家文物局委托中国文物研究所组织开展了全国馆藏文物腐蚀损失调查,经专家组调研和统计分析得出结论,全国共有 50.66% 的馆藏文物存在不同程度的腐蚀损害,其中重度以上腐蚀馆藏文物占 16.5%,分析发现文物库房条件不达标是造成馆藏文物腐蚀损失的主要原因。对于那些缺乏条件建设规范化文物库房的博物馆,也应该把文物消毒设配建起来,消灭附着在文物上的菌孢子和虫卵,文物保护应以预防为主 ^[50]。

反之,合理的管理制度与科学的保存标准就能减弱,甚至消除大气环境、人为影响等因素的影响。如美国的有些博物馆在借出某些展品时,要求借入方提供展厅、展柜及辅导展品的原材料化验报告,以确保对借出艺术品不造成损害;为保护艺术品,博物馆展品通常定期更换,中国书画一般每 6 个月更换一次,纺织品、漆器、木刻这些更脆弱的展品每 4 个月甚至更短时间更换一次,青铜器、陶瓷等的更换周期则较长 ^[51]。文物展览过程中按照高标准来保存文物,尤其要确保合格的展柜内空气质量、适当的展览时间,才会使借入或借出或保存于内的文物提供高水平保护。

6 结论

综合以上,馆藏文物的自然损害,并非由单一因素所引起,而是由颗粒物,气态污染物以及细菌等综合作用所导致的。这些因素之间互相联系、彼此作用更是加重了破坏程度,起到了协同作用。近年来,对馆藏文物保护的研究虽取得了一定的进步,如纸张文物防老化、防霉变的研究;金属器物防腐蚀的研究等,但是馆藏文物涉及种类繁多,且不同保存环境下的文物所面临的室内空气质量有所不同,况且对文物的损坏是一个漫长动态的过程。在实际的保护工作中,积极预防,对不同类型的馆藏文物进行合理的分区,尽量确保相同温度、湿度等保存条件的文物处于一个管理区。作者针对不同馆藏文物的特性提出以下保护措施和方法。

青铜器、铁器、金银器、金属币等文物,其理想保存温度应该控制在 20℃ 左右,相对湿度控制在 0-40%。进行密闭保护,杜绝酸性气体、大气微生物的侵入对文物造成的破坏。陶器、陶俑、砖瓦、瓷器等文物,其理想保存温度应该控制在 20℃ 左右,相对湿度控制在 40-50%。

此类文物对所处环境的温湿度要求较高，应严格控制其环境的温湿度变化，使其波动范围尽量达到最下。同时由于酸性气体中的 SO_2 等会腐蚀石灰质文物，使其表面粗糙、剥落。 H_2S 等会和彩色颜料中的红色铅丹 (Pb_3O_4) 和白色铅白 (PbO) 反应，生成黑色 PbS ，改变文物表面的色彩。因此文物保存时应杜绝酸性气体的侵入。

3) 漆器、木器、甲骨制品、角制器等文物，其理想保存温度应该控制在 20°C 左右，相对湿度控制在 50–60%，进行密闭保护。

4) 纸张类、丝毛棉麻纺织品类，其理想保存温度应该控制在 20°C 左右，相对湿度控制在 50–60%，进行密闭保护。此类文物易受 SO_2 、 NO_2 等酸性气体和大气微生物的破坏。 SO_2 会破坏此类文物的拉力强度、抗弯强度； NO_2 会使文物的颜料褪色；微生物等霉菌会使文物表面发生霉变，降低机械强度、表面光泽度。

致谢

感谢国家自然科学基金项目 (21107084) 的资助。

参考文献:

- [1] 边归国, 马荣. 大气环境污染对文物古迹的影响[J]. 环境科学研究, 1998, 11 (5): 22–25
- [2] 国际博物馆协会. 国际博物馆协会章程[M]. 维也纳: 国际博物馆协会第二十一届全体大会, 2007.
- [3] 官委彦. 新时期如何做好博物馆管理工作[J]. 大众文艺, 2012 (10)
- [4] Yoon, Y. H. and Brimblecombe, P. (2001) The distribution of soiling by coarse particulate matter in the museum environment[J]. Indoor Air, 11. 232–240.
- [5] 董俊刚, 曹军骥. 博物馆室内大气颗粒物研究进展[J]. 环境污染与防治, 2007, 29 (2): 158–162.
- [6] CAO Junji, RONG Bo, LEE Shuncheng, et al. Composition of indoor aerosols at Emperor Qin's Terracotta Museum, Xi'an, China, during summer, 2004[J]. China Particuology, 2005, 3 (3): 170–175.
- [7] Brimblecombe, Yoon. Soiling by coarse particles in the museum environment [EB/OL]. (2000-06-12) http://iaq.dk/iap/iaq2000/2000_15.htm.
- [8] SA BBIONI Cristina, GHEDINI Nadia, BONAZZA Alessandra. Organic anions in damage layers on monuments and buildings[J]. Atmospheric Environment, 2003, 37: 1261–1269.
- [9] CHANGSG, TOOSSIR, NOVAKOV T. The importance of soot particles and nitrous acid in oxidizing SO_2 in atmospheric aqueous droplets[J]. Atmospheric Environment, 1981, 15: 1287–1292.
- [10] NOVAKOV T. The role of soot and primary oxidants in atmospheric chemistry[J]. Sci Total Envir, 1984, 36: 1–10.
- [11] 张志军. 秦始皇陵兵马俑文物保护研究[M]. 西安: 陕西人民出版社. 1998.
- [12] 董俊刚, 曹军骥, 闫增峰, 等. 国庆黄金周期间兵马俑博物馆室内气溶胶有机碳与元素碳特征[J]. 中国粉体技术, 2009, 2 (15): 46–49.
- [13] 杨雅媚, 曹军骥, 李库. 汉阳陵地下博物馆空气质量状况及其对文物的影响[J]. 第五届海峡两岸气溶胶技术研讨会新疆乌鲁木齐, 2008.
- [14] Cardell, C., Delalieux, F., Roumpopoulos, et al. Salt-induced decay in calcareous stone monuments

And building in a marine environment in SW France[J].Construction and Building Materials,2003,17,165-179.

[15]胡塔峰,曹军骥,李旭祥,等.兵马俑博物馆冬季室内大气悬浮颗粒物与游客数量的关系[J].第五届海峡两岸气溶胶技术研讨会,新疆乌鲁木齐,2008.

[16]李华,容波,马生涛,等.秦俑馆陶器库空气质量及其对彩绘陶器的影响[J].第二届秦俑及彩绘文物保护与研究国际学术研讨会,陕西西安,2009.

[17]M. K. REDDY, M. SUNEELA, M. SUMATHI,et al.Indoor air quality at salarjung museum,Hyderabad, India.Environmental Monitoring and Assessment,2005,105: 359-367.

[18]加瑞·汤姆森(Thomson, G.)著:国家文物局博物馆司,甘肃省文物局译.北京-科学出版社,2007.

[19]李华,曹军骥,杨雅娟,等.秦兵马俑博物馆陶器库房冬季室内空气质量初步研究[J].中国粉体技术,2009,15(2):50-55.

[20]于群力.空气污染对文物的危害[J].陕西环境,2003,10(6):31-33.

[21]Juan Luis P B, Miguel A B. Modeling sulfur dioxide depo-sition on calcium carbonate[J]. Industrial Engineering Chemistry Research,2003,42,1028-1034.

[22]郭宏.文物保存环境概论[M].北京:科学出版社,2001.

[23]余健.博物馆文物馆藏环境调查研究——以四川广汉三星堆博物馆为例[J].科技资讯,2010,30:186-187.

[24]徐飞高,高士祥.大气污染对石灰质文物的风化影响及防护新材料[J].环境科学与技术,2008,31(3):35-38.

[25]张承志.保藏学原理[M].北京:北京科学技术出版社,1999.

[26]罗曦芸.大气中SO₂和NO_x的检测及其对文物的危害与预防[J].实验室研究与探索,1999,6:52-56.

[27]陈元生,解玉林.影响文物保存的环境因素[J].文物保护与考古科学,1998,10(2):37-43.

[28]Dario Camuffoa, Peter Brimblecombe, Rene Van Grieken,et al.Indoor air quality at the Correr Museum, Venice, Italy[J].The Science of the Total Environment,1999,236: 135-152.

[29]胡星明,毕建洪.青铜文物腐蚀与保护研究.安徽大学学报(自然科学版)[J],2007,31(4):77-80.

[30]刘博,魏国锋.馆藏青铜器综合保护方法[J].博物馆研究,2003,3:88-91.

[31]徐方圆,吴来明,解玉林.武汉博物馆文物保存环境研究[J].文物保护与考古科学,2007,19(1):8-17.

[32]A.Schieweck, B. Lohrengel, N. Siwinski,et al.Organic and inorganic pollutants in storage rooms of the Lower Saxony State Museum Hanover, Germany[J].Atmospheric Environment. 2005,39: 6098-6108.

[33]陈元生,解玉林,金鑫荣,等.博物馆内主要污染气体的检测及其分布状况的研究[J].文物保护与考古科学,1990,2(1):6~13.

[34]Anna Niesler,Rafał L. Gorny,Agnieszka Wlazło,et al.Microbial contamination of storerooms at the Auschwitz-Birkenau Museum[J]. Aerobiologia, 2010,26:125-133.

[35]王蕙贞,冯楠,宋迪生.考古发掘现场环境突变对出土文物的破坏及应急保护研究[J].边疆考古研究,2008:303-313.

[36]田金英,王春蕾.霉菌对文物的影响初探[J].中国博物馆,1999(1):82-86.

[37]张欢.博物馆文物保存环境及其对文物的影响.中国第八届科技考古学术讨论会暨全国第九届考古与文物保护化学学术研讨会,陕西西安,2006.

[38]武望婷,何海平,闫丽,等.首都博物馆空气中细菌的分离鉴定及在文物保护中的意义[J].文物保护与考古科学,2012,24,1:76-82.

- [39]潘慧琳. 文物修复与养护[M]. 沈阳: 万卷出版社, 2004.
- [40]王博. 影响纸质文物的五大环境因素[J]. 中国文物科学研究, 2011, 2:62-66.
- [41]田金英, 王春蕾. 环境因素对有机质材料色度影响的试验研究[J]. 文物保护与考古科学, 2007, 19 (4): 13-22.
- [42]田金英, 王 方, 隗亚林. 环境对文物的影响及故宫博物院的环境调查[J]. 中国博物馆, 1994, 1:76-82.
- [43]王成兴, 尹慧道. 文物保护技术[M]. 合肥: 安徽大学出版社, 2005.
- [44]康立娟, 朴凤玉. 普通化学(2) [M]. 北京: 高等教育出版社, 2009.
- [45]Fergus. Read, 罗晓东. 温度和干湿度对文物的影响[J]. 艺术市场, 2009, 5:60-63.
- [46]贾文忠. 温湿度对文物的损坏[N]. 中国文物报, 2001. 07. 22.
- [47]王丽琴, 程德润, 党高潮, 等. 湿度对骨质文物的影响及最佳存放湿度的研究[J]. 文物保护与考古科学, 2002, 14, 1:12-14.
- [48]黄福康. 博物馆文物库房标准的探讨[J]. 文物保护与考古科学, 2002, S1:192-203.
- [49]王春, 周理坤, 彭祥凤. 馆藏文物霉菌综合治理方法[J]. 中国文物科学研究, 2010 (1): 61-63.
- [50]张志勇. 浅谈文物保护以防为主[J]. 中国文物科学研究, 2009 (4), 54-57.
- [51]段勇. 当代美国博物馆[M]. 北京: 科学出版社, 2003.

大气及气溶胶中有机氮研究进展

(程玉婷¹ 王格慧¹)

1 中国科学院地球环境研究所, 西安, 710075

摘 要: 有机氮是大气中含氮物质的重要组成部分。近年来世界各地的监测数据都表明有机氮在大气颗粒物、雨水和雾滴中普遍存在。这些有机氮化合物会影响生态系统的营养收支、大气化学过程以及空气质量, 从而对人体健康、能见度和全球气候变化都产生重要影响。通过对国内外文献的总结, 综述了还原态有机氮化合物的来源、分析方法、浓度分布以及环境和健康效应, 最后, 指出了未来对大气中有机氮研究应该加强的方面。

关键字: 气溶胶, 有机氮, 氨基酸, 尿素, 有机胺

江苏省城市灰霾变化趋势

(戴灵慧¹, 田心如², 韩永翔¹, 赵天良¹)

1 南京信息工程大学, 南京, 210000

2 江苏省气象局, 南京, 21000

摘 要: 本文使用江苏省 33 个观测站 1960 至 2010 年观测资料, 分析江苏地区霾的时空分布、气候特征, 并初步探讨霾天气的成因, 结果发现, 江苏有两个霾污染严重区: 苏北的徐州、东海一带, 尤其是 1990 年前; 江苏的西南地区, 尤其是南京; 江苏约 82% 的城市霾日有增加的趋势, 南京霾天增长最为迅速, 增长系数为 4.185, 苏南及徐州等地的增长系数也较大, 苏中霾天增长系数较小, 有的城市还呈负增长。江苏各城市霾天月变化明显, 7、8、9 三月霾天最少, 主要受气象条件影响, 11 月到次年 1 月霾天最多, 6 月和 10 月, 霾天略有增加, 主要受生物质燃烧的影响。

关键词: 江苏, 霾, 秸秆焚烧

1、前言

近年来中国霾污染日趋严重, 2013 年初, 中国大部分地区出现多次严重的雾霾天气, 给人们生活、交通带来很大不便, 对人的身体健康产生巨大威胁, 霾污染已经成为一种新型灾害性天气, 堪比北方沙尘暴, 霾问题引起引起了政府的高度重视和社会各界的广泛关注。

根据《大气科学词典》的解释, 霾指悬浮在大气中的大量微小尘粒、烟粒和烟粒的集合体, 组成霾的粒子极小, 不能肉眼分辨。国际上对霾天气的广泛重视始于 1995–1999 年间进行的 INDOEX 观测计划, 对霾的组成和气候特征进行了研究, 国内学者也对霾的理化特性^[1–5]、霾的气候特征^[6–8], 以及重大霾污染的天气过程^[9–11]进行了分析和模拟。

江苏是中国灰霾严重地区, 近年来灰霾频发, 本文使用江苏省 33 个观测站 1960 至 2010 年观测资料, 分析江苏地区霾的时空分布、气候特征, 并初步探讨霾天气的成因。

2、资料与方法

本文使用江苏省 33 个城市地面气象站 (见表 1) 1960–2010 的常规观测资料, 33 个台站中, 包含 2 个基准站 (南京、淮安), 7 个基本站 (徐州、盱眙、高邮、东台、南通、常州、东山), 其余为一般站。基准站在 1994 年 4 月前, 实行 4 次 (02 时、08 时、14 时、20 时) 观测, 1994 年 4 月 1 日后, 实行 24 次 (逐小时) 观测。基本站实行 4 次 (02 时、08 时、14 时、20 时) 观测, 一般站实行 3 次 (08 时、14 时、20 时) 观测。2004 年后, 全省基本改为自动观测, 具备逐时资料。日平均气温、日平均相对湿度、日平均风速等日平均值的统计方法为 02 时、08 时、14 时、20 时四个时次的观测值做平均, 对于 3 次观测的台站, 02 时的记录按照观测规范进行求取。

表 1 江苏省 33 个观测站

Table 1 The 33 observation stations in Jiangsu Province

区站号	站名	经度(°)	纬度(°)	区站号	站名	经度(°)	纬度(°)
58035	新沂	118.35	34.3333	58339	高淳	118.9	31.3333
58027	徐州	117.15	34.2833	58340	溧水	119.0333	31.65
58036	东海	118.7333	34.5167	58238	南京	118.9	31.9333
58047	灌云	119.2333	34.3	58250	姜堰	120.15	32.5167
58044	连云港	119.1667	34.5833	58249	泰兴	120	32.1667
58038	沭阳	118.75	34.1	58246	泰州	119.9	32.5167
58132	泗阳	118.7167	33.7	58259	南通	120.9833	32.0833
58131	宿迁	118.2667	33.9833	58264	如东	121.1833	32.3333
58139	洪泽	118.8833	33.3	58341	丹阳	119.5833	31.9833
58141	淮安	119.0167	33.6333	58252	镇江	119.4667	32.1833
58138	盱眙	118.5167	32.9833	58343	常州	119.9833	31.8833
58049	滨海	119.8167	34.0333	58354	无锡	120.35	31.6167
58251	东台	120.2833	32.85	58346	宜兴	119.8167	31.3333
58154	盐城	120.2	33.4333	58358	东山	120.4333	31.0667
58148	宝应	119.3	33.2333	58356	昆山	121	31.4
58241	高邮	119.45	32.8	58349	苏州	120.6333	31.2667
58245	扬州	119.4167	32.4167				

能见度 <10.0 km, 排除降水、沙尘暴、扬沙、浮尘、烟幕、吹雪、雪暴等天气现象造成的视程障碍, 相对湿度小于80%, 判识为霾; 相对湿度80~95%时, 按照地面观测规范规定的描述或大气成分指标进一步判识。当大气成分监测站以下指标超过限值时(见表2), 可作为判识霾的参考依据。本文中使用的霾的天气现象均以观测员的记录为准, 当日4个(或3个)时次地面观测只要出现一次(或一次以上)就记为一个霾日。

表2 霾的大气成分指标

Table 2 Atmospheric composition index of haze

指标	代码	限值	单位
小于 $2.5 \mu\text{m}$ 的颗粒物浓度	$\text{PM}_{2.5}$	75	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
小于 $1 \mu\text{m}$ 的颗粒物浓度	PM_{10}	65	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
气溶胶散射系数+气溶胶吸收系数	$K_s + K_a$	480	Mm^{-1}

3、结果与分析

图1为江苏省33个观测站1960-2010间五年平均霾天分布图, 由图可知, 江苏省有两个霾污染严重地区: (1): 苏北地区, 徐州、铜山盛产煤矿, 东海盛产水晶, 矿石的开采会增加空气中气溶胶含量, 苏北多为农村地区, 且与山东临沂接壤, 尤其是1990年之前, 日常生活中做饭、取暖等多用

生物质的燃烧，这是是霾形成的重要因素；(2)：西南地区，尤其是 1976 年后的南京，霾天明显多于临近的高淳、扬州和镇江等地，在 1990 年，南京霾天超过 100 天，之后霾天仍不断增加，08、09 两年霾天分别为 202 和 211，工业、交通和城市化的迅速发展造成南京霾日的剧增，研究发现^[12]，2009 年南京北郊 PM₁₀ 的浓度分别是 1993 年、2006 年的 10 倍和 2.1 倍。西安、重庆、成都、上海和广州等大城市霾天的变化与南京相似^[13]。淮安、盐城和宿迁一带是霾污染最轻，尤其是 1985-2005 年。

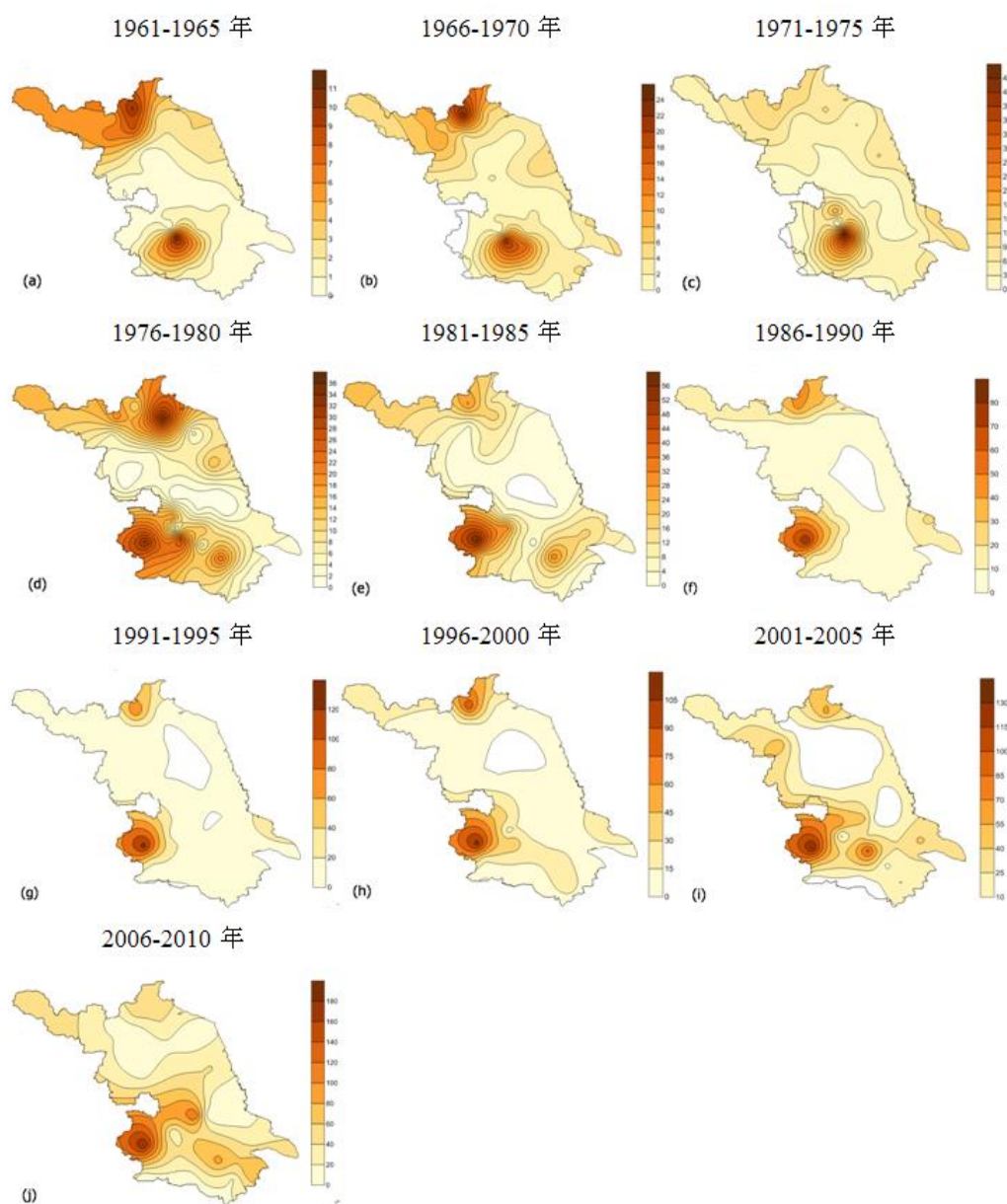


图 1 江苏省 1960-2010 间五年平均霾天分布图

Figure. 1 Haze distribution map of every five years in Jiangsu Province during 1960-2010

图 2 为江苏省霾日变化趋势图，其中只有新沂、沭阳、滨海、高淳、姜堰和宜兴有减小的趋势，其它 27 个地区的霾日均有增加的趋势，尤其是南京，拟合系数为 4.185，远远高于其它城市，江苏西南部的泰州、常州、扬州、高邮系数也较高，超过 1，江苏中部的泗阳、洪泽等地变化较小，系

数小于 0.01。大城市霾日的增长系数普遍大于其周边的小城市，如苏州与昆山、泰州与泰兴、盐城与东台等，城市的快速发展对霾有重要影响。

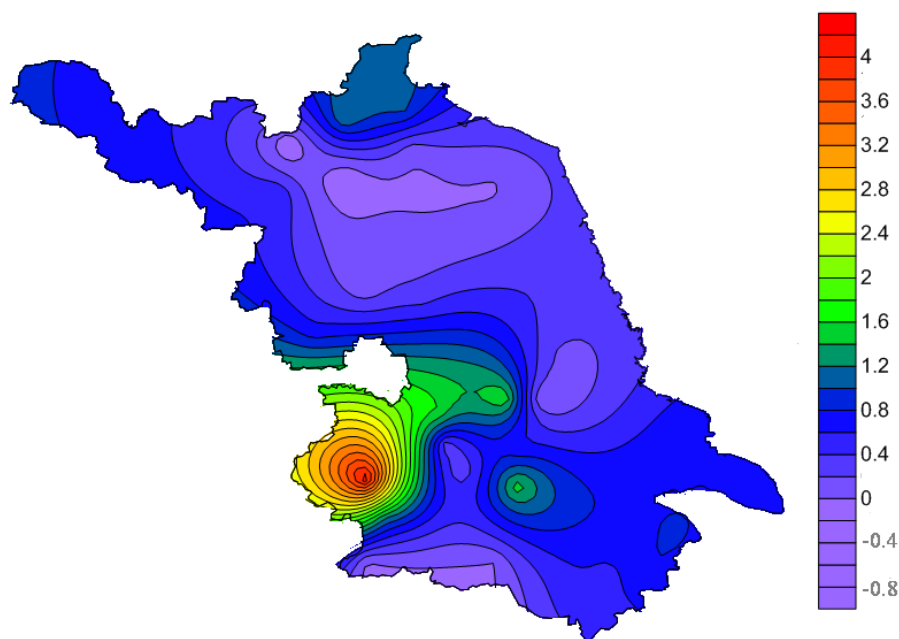


图 2 江苏霾日变化趋势图

Figure .2 The trend of haze in Jiangsu

图 3 是南京，苏州，无锡，淮安，宿迁，扬州，连云港，徐州，镇江，常州，常熟，泰州，盐城市 13 个地级市霾日数月变化图，由图可知，各城市总体的变化趋势一致，7、8、9 三月的霾日数明显低于其它月份，11 月到次年的 1 月霾日数最多，在 12 月达到最大值，在 6 月份有一个小的峰值，苏中、苏北部峰值较为明显。南京站各月的霾日数明显大于其余各站，月变化也最为明显，12 月霾日平均可达 14.9 天，而 7 月仅 4 天。

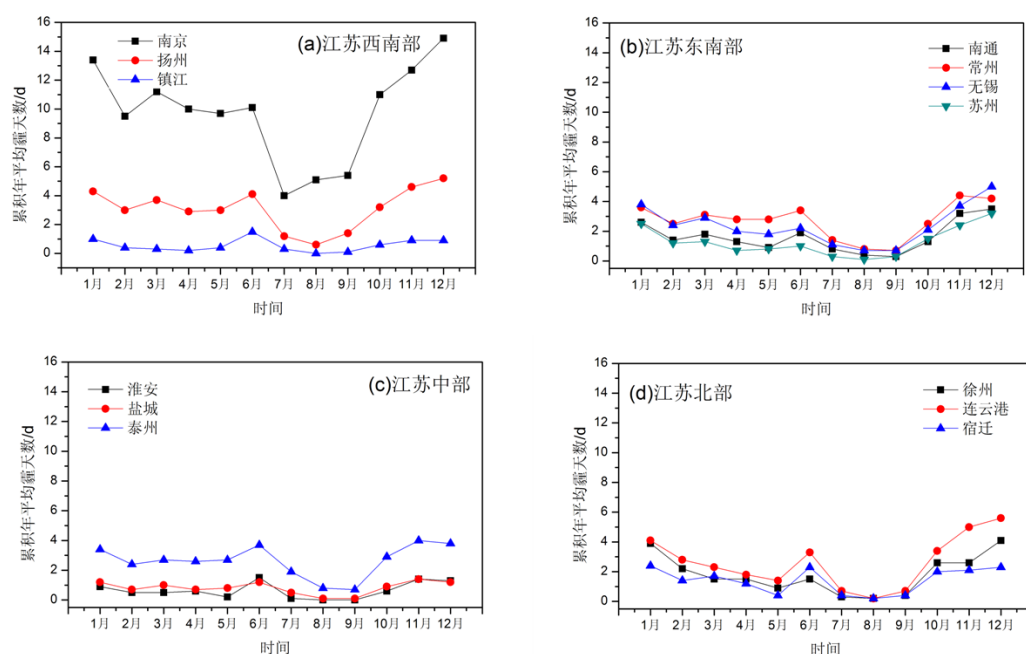


图3 江苏地级市霾日月变化图

Fig. 3 The haze days monthly variation of prefecture-level city

夏季霾日数少主要与夏季气象条件密切相关，霾本质是细颗粒气溶胶的污染。PM_{2.5}除主要生成源外，主要来自核模态粒子的凝聚及增长^[14]。江苏地区没有明显的供暖季节，本地源中直接排放的颗粒物月变化不大。核模态粒子约在总数浓度的64%，主要是由污染气体经过复杂的多相大气化学反应转化而成，或高温下排放的过饱和气态物质冷凝而成，而较高的相对湿度会抑制核模态颗粒物的生成和成长，而且相对湿度增大到一定程度时，细粒子之间、细粒子与粗粒子之间相互碰撞、聚并，从而引起细粒子数目减少；夏季多降水，核模态粒子主要受布朗扩散机制影响，易被降水清除；夏季对流强，利于颗粒物的扩散稀释。

6月和10月是江苏小麦和水稻的收割时间，农民为保持土壤肥力、减轻病虫害等原因往往会就地焚烧农作物秸秆，尤其是苏北、苏中的主要农业种植区，秸秆的燃烧是促使霾日增加的重要因素。秸秆燃烧会产生大量烟雾，降低能见度；燃烧过程中还会产生大量颗粒物，研究表明^[15]，秸秆焚烧产生的颗粒物粒径呈双峰分布，主要是细颗粒物，约90%颗粒物粒径小于2.5 μm，燃烧中释放的碳约有5%以颗粒物形式存在，其中50-60%为有机碳。

4、结论

江苏有两个霾污染严重区：苏北的徐州、东海一带，尤其是1990年前；江苏的西南地区，尤其是南京，近几年年平均霾天约200。

江苏约82%的城市霾日有增加的趋势，南京霾天增长最为迅速，增长系数为4.185，苏南及徐州等地的增长系数也较大，苏中霾天增长系数较小，有的城市还呈负增长。

江苏各城市霾天月变化明显，7、8、9三月霾天最少，主要受气象条件影响，11月到次年一月霾天最多，6月和10月，霾天略有增加，主要受生物质燃烧的影响。

参考文献:

- [1]吴兑等. 雾和霾[M], 北京, 气象出版社, 2009
- [2]朱彤等. 大气复合污染及灰霾形成中非均相化学过程的作用. 中国科学: 化学, 2010, 40 (12):1731~1740
- [3]吴兑. 沿海工业城市灰霾天气增多与海盐气溶胶粒子的关系 [J].广东气象,2009,31(2):1-3.
- [4]徐梅,朱玉强,余文韬.天津地区霾特征初步分析[C].中国颗粒学会 2006 年会暨海峡两岸颗粒技术研讨会.
- [5]Y. Chen et al. Vertical distribution of optical and micro-physical properties of ambient aerosols during dry haze periods in Shanghai Atmospheric Environment,2012, 50: 50-59
- [6]高歌, 1961- 2005 年中国霾日气候特征及变化分析, 高原气象, 2008,63 (7): 761-768
- [7]刘爱君,杜尧东,王惠英.广州灰霾天气的气候特征分析[J].气象与城市环境,2004,30(12):68-71.
- [8]江釜,曹春燕,2003 年深圳市灰霾气候特征及影响因素[J].广东气象,2004(4):14-15.
- [9]J. Duan et al. Characteristics of atmospheric carbonyls during haze days in Beijing, China. Atmospheric Research, 2012, 114-115:17-27
- [10]Kang et al. Analysis of a long-lasting haze episode in Nanjing, China. Atmospheric-Research, 2012,:1-10
- [11]L. Huang et al. Chemical characteristics and source apportionment of PM₁₀ during a brown haze episode in Harbin, China . Particuology, 2011, 9: 32-38
- [12]尚倩等: 南京冬季大气气溶胶粒子谱分布及其对能见度的影响. 环境科学, 2011, 32 (9): 2750-2760
- [13]Huizheng Che et al. Haze trends over the capital cities of 31 provinces in China, 1981-2005. Theor Appl Climatol , 2009, 97:235-242
- [15]张秋晨,朱彬,苏继峰,王红磊. 南京 3 类不同大气污染过程下气溶胶水溶性无机离子的特征研究[J]. 环境科学,2012,(06):1944-1951.

Characteristics of atmospheric visibility and its affecting factors in five typical cities across the Taiwan Strait

(Junjun Deng (邓君俊), Ke Du (杜可))

Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China

(中国科学院城市环境研究所, 厦门, 361021)

Abstract: The rapid industrial development and urbanization has lead to increasing particulate matter (PM) pollution over the region across the Taiwan Strait, which has significant impacts on atmospheric visibility degradation. Long-term visibility trends in five typical cities over the cross-strait region (i.e., Xiamen and Fuzhou in the Western Taiwan Strait (WTS) region and Taipei, Taichung and Tainan in Taiwan) and its correlation with air quality and meteorological conditions were investigated by using visibility and meteorological data during 1973-2011 and critical air pollutant data during 2009-2011. Average visibilities in the WTS region were better than those in Taiwan for the period 1973-2011, with an average of 16.8, 16.6, 8.5, 10.3 and 9.0 km in Fuzhou, Xiamen, Taipei, Taichung and Tainan, respectively. Decline trends with decreasing rates of -0.5 – -0.1 km/yr existed in all cities except Taipei, which had an improvement in visibility after 1992. All seasons had decreasing trends during the 39-year period except in Taipei. The WTS region had the worse change trend comparing with Taiwan. No statistically significant weekend effect in visibility is found over the region. Visibilities were better in summer and autumn, while worse in winter and spring. Correlation analysis revealed the significant negative correlations existed between visibility and NO_2 and airborne PM; $\text{PM}_{2.5}$ played an important role in visibility degradation. High temperature and low pressure is beneficial for better visibility. Principal component analysis further confirmed the impacts of high concentrations of air pollutants, stable synoptic systems and humid air with high relative humidity on visibility impairment. In addition, case studies highlighted characteristics and potential causes of typical regional low visibility episodes over the region.

Keywords: Atmospheric visibility, Air pollutant, Meteorological parameter, Principal component analysis, Taiwan Strait

广州市大气汞的湿沉降特征及影响因素分析

(邓思欣¹, 王雪梅^{1*}, 董汉英¹, 鲍若峪¹)

¹ 中山大学环境科学与工程学院, 广东, 广州, 510275

*Email: eeswxm@mail.sysu.edu.cn

摘 要: 汞是一种持续性生物累积毒性的化学物质, 能够随着大气沉降进入生态系统, 并且会通过食物链逐级富集, 最终对人类的健康构成严重威胁。大气沉降是陆地和水生生态系统中汞的主要来源, 而大气汞沉降又是以湿沉降为主。本研究采用原子荧光法(方法检出限为 $0.02 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)对广州市(城市下垫面)进行为期三年(2010年1月至2012年12月)的湿沉降化学组分分析。监测项目包括 Hg、Cd、Cu、Zn、Pb、Cr、Ni、K、Na、Mg、Ca 等降水化学组成成分。结果表明, 广州汞湿沉降浓度三年雨量加权平均值为 $0.086 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 其中 2010~2012 年雨量加权平均浓度分别为 $0.074 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.050 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.131 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。湿沉降通量三年平均值为 $119.4 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{yr}^{-1}$, 其中 2010~2012 年分别为 $108.2 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{yr}^{-1}$ 、 $64.4 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{yr}^{-1}$ 、 $185.6 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{yr}^{-1}$, 汞湿沉降量是全球汞湿沉降年均沉降通量的($12 \sim 25 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$)的 4.8~10.0 倍, 处于我国已有监测数据的较高水平(沉降量: $6.1 \sim 447.68 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$), 降雨量与汞湿沉降量有显著的正相关关系。研究期间汞湿沉降浓度和通量的年际变化较大, 湿沉降汞浓度和沉降量的季节变化一致, 均为: 夏季>春季>秋季>冬季, 大气臭氧浓度的变化和汞沉降的变化特征有明显相似的趋势。通过因子分析发现广州汞湿沉降主要受土壤扬尘、建筑水泥扬尘以及燃煤排放的影响。

关键字: 汞湿沉降, 降雨量, 臭氧浓度, 主成分因子分析

项目资助: 本研究由国家自然科学基金项目(41275018)“华南森林干沉降速率参数化改进对区域活性氧化氮沉降量估算的影响”资助

一次严重灰霾过程的气溶胶光学特性垂直分布

(邓涛^{*}, 吴兑¹, 邓雪娇¹, 谭浩波¹, 李菲¹, 陈欢欢^{1,2})

(1. 中国气象局广州热带海洋气象研究所, 广东 广州 510080; 2. 汕头气象局, 广东 汕头 515000)

摘要: 本文利用激光雷达在广州地区一次严重灰霾过程进行探测, 并反演气溶胶消光系数及退偏比, 分析边界层结构演变对气溶胶消光系数廓线分布的影响。结果表明, 气溶胶主要在 1.5km 以下。发生灰霾天气时, 霾层达到在 1km, 午后可达 1.5km, 发生严重灰霾天气时, 霾层只有 500m。气溶胶消光系数随高度分布在清洁过程呈线性递减, 标高为 1490m, 灰霾过程呈指数递减, 标高为 789.5m。从气溶胶消光系数廓线变化可以很好地反演边界层结构的演变。气溶胶消光系数在残留层顶出现极大值。气溶胶退偏比有明显的日变化, 白天的退偏比比夜间的高, 午后出现峰值。该次过程水云和气溶胶的退偏比小于 0.2, 高云退偏比大于 0.3。本地气溶胶廓线只有在清洁过程时与 elterman 廓线接近。

关键词: 激光雷达, 气溶胶消光系数, 灰霾, 退偏比

The vertical distribution of aerosol optical properties in a serious haze process.

DENG Tao^{1,*}, WU Dui¹, DENG Xue-jiao¹, TAN Hao-bo¹, LI Fei¹, CHEN Huanhuan^{1,2}

(1. Institute of Tropical and Marine Meteorology, Guangzhou, China Meteorological Administration, Guangzhou 510080, China; 2. Shantou Meteorological Bureau, Shantou 515000, China)

Abstract: In this paper, lidar was used to detect a serious haze process in the Guangzhou area. The aerosol extinction coefficient and depolarization ratio were inverses, to analyze the impact of the boundary layer structure evolution to the distribution of aerosol extinction coefficient profile. The results showed that aerosol gathered below 1.5km. In haze day, the haze layer up to 1km, and 1.5km in the afternoon, but only 500m in the severe haze day. The aerosol extinction coefficient decreased linearly with height distribution, and 1490m of the elevation in the cleaning process, but exponentially decreasing and 789.5m of the elevation in the haze process. The evolution of boundary layer could be well inverses from the change of aerosol extinction coefficient profile. There was a maximum value of aerosol extinction coefficient at the top of the residual layer. The aerosol depolarization ratio had obvious diurnal variation, and higher value in daytime than in night, and peak value in the afternoon. In this process, the depolarization ratio of water cloud and aerosol was less than 0.2, the depolarization ratio of high cloud was greater than 0.3. The local aerosol profile was close to the elterman profile only in the cleaning process.

Key words: lidar; aerosol extinction coefficient; haze; depolarization ratio

收稿日期: 2013-03-11

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (编号: 2011CB403403)、国家自然科学基金项目 (批准号: 41205123); 广东省自然科学基金项目 (批准号: 10151008019000004); 广东省科技计划项目 (编号: 2010A030200012) 资助

* 责任作者, 助理研究员, tdeng@gmcc.gov.cn

随着改革开放以来经济社会的高速发展,珠江三角洲城市群产生并排放了大量的大气污染物。污染物排放量大大超过了环境承载能力,局部地区大气质量退化。空气质量问题日益严峻,灰霾天数逐年增加^[1]。大气灰霾现象导致辐射衰减明显^[2]、能见度降低^[3]、危害人体健康^[4]等一系列影响,已成为制约珠三角可持续发展的重要因素。灰霾主要发生在边界层内部,霾层的高度以及气溶胶的垂直分布特征的探测对局地气候变化、城市边界层以及环境生态等多方面研究具有重要的意义^[5-8]。

激光雷达是探测边界层结构、气溶胶以及云层垂直分布的有效工具。Pelon^[9]等人利用机载激光雷达探测云层的结构和光学参数; Piironen^[10]等人利用地基激光雷达反演对流边界层厚度及云层信息; Pahlow^[11]利用激光雷达在一次灰霾过程中反演边界层结构以及气溶胶消光系数廓线; Liu^[12]利用星载激光雷达观测撒哈拉沙漠的沙尘暴的光学特性; Su^[13]利用雷达资料研究气溶胶和云的相互作用; 白宇波等^[14]比较拉萨与日本名古屋两地气溶胶垂直分布的差异; 邱金桓等^[15]利用多波长激光雷达探测北京上空高云和气溶胶的光学参数; 杨婷^[16]利用雷达资料分析奥运会期间北京地区气溶胶消光系数的垂直廓线; 邓涛^[17]结合激光雷达和微波辐射计探测兰州气溶胶光学辐射特性,并计算气溶胶对大气加热率的影响。

2009年11月23日至29日,广州市出现了连续严重灰霾天气,是近十年最严重的灰霾过程之一^[18],这次灰霾过程具有持续时间长、范围广、强度大的特点,吴兑^[19]从天气形势、流场结构和气溶胶物理化学特征等方面分析这次过程的成因。李菲^[20]从风切变的角度结合微波辐射计以及地面观测站网数据分析此次过程污染物的地面特征及成因。本研究利用激光雷达在广州五山卫星地面气象站对该过程前后进行观测,分析灰霾过程前后气溶胶消光系数和退偏比的垂直分布,探讨边界层结构对霾层的分布影响。

1 资料与方法

1.1 仪器介绍

本文所用偏振微脉冲激光雷达系统是由美国 Sigma Space 公司生产出品。激光器发出的波长 527nm 的绿色激光束,最小垂直分辨率为 15m,最低探测高度为 255m。激光雷达系统由三部分组成:发射系统(包括激光与发射器)、接收器和探测器与数据采集系统。该激光雷达垂直探测分辨率高,体积小,质量小,便于运输,可连续观测。雷达发射交替发射线偏光和圆偏光,用于探测非球形粒子(如沙尘气溶胶、冰晶等)和球形粒子(水云、球形气溶胶等),相应接受器交替转动滤镜,用于接受不同状态的回波信号。

1.2 数据处理

在处理激光雷达的数据之前,必须先进行数据的订正,即背景噪音订正、后脉冲订正、近端填充订正、deadtime 订正、距离订正以及其他一些与设备相关的因子如光纤与滤光片的透过率、望远镜镜面有效面积等^[21],其中最主要的是背景噪音订正、后脉订正和近端填充订正。利用 45-55km 的信号作为背景噪声订正。后脉冲订正是由于光学器件的近距离得反射并且有一定的滞后响应所致,导致近距离的反射信号很强,并产生盲区,虽然滞后的远距离信号比较弱,但经过距离订正后会放大,对于远距离本来就微弱的正常信号的影响不容忽视。利用激光雷达盖着盖子探测 10 分钟,得到平均信号为后脉冲订正信号。近端填充订正是由于光路设计的原因使得近端的回波信号不能完全被接收所致,通过选取天气比较稳定,气溶胶水平分布均匀的时间(理论上气溶胶的水平消光系数不随距离变化),

利用激光雷达水平探测，理论上雷达回波信号经过转换之后随距离变化为直线，斜率代表消光系数。而实际上接受到的信号在远端完全填充区为和理论信号一致，而近端不完全填充区为随距离增大而逐渐接近理论信号信的曲线（见图 1a）。利用实际接受信号和理论信号的比值可以得到近端填充订正因子（见图 1b）。

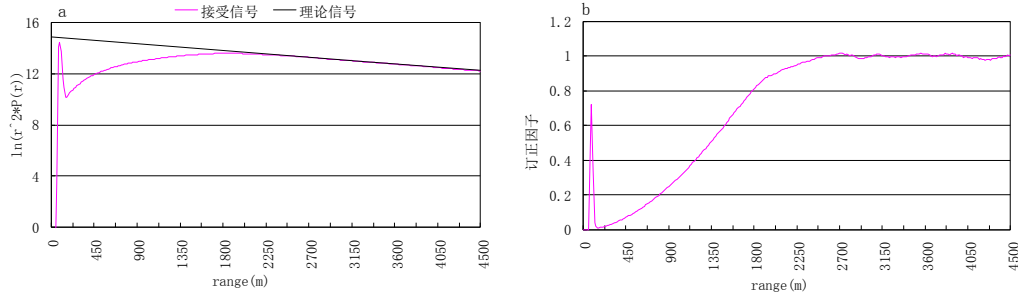


图 1 近端填充订正（a、实际接受信号与理论信号；b、订正因子）

Fig.1 proximal fill correction (a、 actual received signal and theoretical signal; b、 the correction factor)

球形粒子的后向散射光束因为其几何对称性而保持偏振态不变，非球形粒子的后项散射光束因为相对于其主轴不相垂直而产生一个正交的偏振分量^[22]。激光雷达系统的液晶缓速器分两种波态，发射两种信号^[23]。当缓速器处于半波态时，雷达发射线偏光，接受正交偏振的回波信号，球形粒子散射不改变偏振方向，非球形粒子散射使得偏振光有一半产生正交的偏振分量，还有一半不改变偏振方向。所有不改变偏振方向的能量为 $P_{\parallel}(0)$ ，正交偏振分量的回波信号被接受，这部分能量为 $P_{\perp}(0)$ ；当缓速器处于 1/4 波态时，发射圆偏光，接受器接受同偏振回波，球形粒子散射不改变偏振方向，这部分能量为 $P_{\parallel}(t/2)$ ，而非球形粒子会改变偏振方向那部分回波接受不到，为 $P_{\perp}(t/2)$ 。

$$\text{其中 } P_{\parallel}(0) = P_{\perp}(t/2) + P_{\perp}(0) \quad (1)$$

$$\text{总的回波信号为 } P = P_{\perp}(t/2) + 2P_{\perp}(0) \quad (2)$$

$$\text{退偏比为 } R = P_{\perp}(0) / P_{\perp}(t/2) \quad (3)$$

由于是同一套雷达光路系统，求退偏比时不用订正雷达回波信号。

激光雷达方程可写为

$$[P(r)D[n(r)] - n_b(r) - n_{ap}(r)]r^2 / CEO_{olp}(r) = (\beta_1(r) + \beta_2(r))T^2 \quad (4)$$

其中， $P(r)$ 为激光雷达接收到高度 r 处的大气后向散射回波信号的能量， E 为激光雷达的发射能量， C 为雷达常数， $O_{olp}(r)$ 、 $n_b(r)$ 、 $n_{ap}(r)$ 、 $D[n(r)]$ 分别为近端填充订正、背景噪声订正、后脉冲订正和 deadtime 订正， $T^2 = \exp[-2 \int_0^r (\sigma_1(r') + \sigma_2(r'))dr']$ 为大气双向透过率， $\beta_1(r)$ 、 $\beta_2(r)$ 和 $\sigma_1(r)$ 、 $\sigma_2(r)$ 分别为气溶胶和空气分子的后向散射系数和消光系数。

雷达方程有两个未知数， $\beta_1(r)$ 和 $\sigma_1(r)$ 。本研究求解雷达方程是用 Fernald 方法^[24]，定义消光后向散射比 S ，它是消光系数与后向散射系数的比值。采用后向积分求解雷达方程。

$$\sigma_1(r) = -\frac{s_1}{s_2} \cdot \sigma_2(r) + \frac{X(r) \cdot \exp[2(\frac{s_1}{s_2}-1) \int_r^{r_c} \sigma_2(r') dr']}{\frac{X(r_c)}{\sigma_1(r_c) + \frac{s_1}{s_2} \sigma_2(r_c)} + 2 \int_r^{r_c} X(r') \exp[2(\frac{s_1}{s_2}-1) \int_r^{r_c} \sigma_2(r'') dr''] dr'} \quad (5)$$

其中 $X(r) = [P(r)D[n(r)] - n_b(r) - n_{sp}(r)]r^2 / CEO_{olp}(r)$ 为订正后归一化后向散射信号。那么雷达方程的求解在于确定气溶胶后向散射比 S_I 和消光系数的边界值 $\sigma_1(r_c)$ ，本研究利用太阳光度计拟合合理的 S_I ，详细处理方法见邓涛^[17]。

2 结果分析

灰霾粒子主要在大气边界层内部，本文将重点处理分析 2009 年 11 月 21-30 日 2km 以下的回波信号。23 日前珠三角地区为冷空气南下控制，边界层较高，边界层内为偏北风和东北风为主，有利于污染物的扩散。23 日夜间至 29 日受强冷空气东移出海变性为强大暖高压的影响，边界层高度降低，地面以静小风为主。边界层内白天为东南风，加上喇叭口的地形特征，区域内风速较小污染物难于扩散。另外，东南风从海上带来高湿空气，污染物吸湿增长，使得能见度的恶化更加严重。夜间为东北风和偏东风辐合区，气流滞留，使得区域内污染物充分混合，出现严重的灰霾天气。30 日开始有较强冷空气南下，边界层抬升，污染物浓度降低，灰霾天气结束。此次灰霾过程持续时间长达 6 天，广州、花都、南沙、番禺均发布了黄色灰霾预警信号；黑碳浓度、散射系数、PM 浓度等多项监测指标出现高值，细粒子与黑碳粒子污染特征非常明显。以小时均值统计，黑碳浓度最高达 $58.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，散射系数为 1902.7 Mm^{-1} ，PM₁₀ 浓度高达 $342.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，PM_{2.5} 和 PM₁ 浓度分别达 $260.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $225.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，峰值出现在 28 日 03 时。广州番禺区气象局 26 日出现最低能见度 0.7 km。

2.1 气溶胶消光系数廓线的时空演变

气溶胶的消光系数（和能见度成倒数关系，其单位是 km^{-1} ）是大气中各种气溶胶成分对太阳辐射衰减综合的描述。消光系数越大，能见度越低，即灰霾越严重。

从图 2 可以看到，23 日前气溶胶消光系数较小，日均消光系数低于 0.1 km^{-1} 。从 23 日夜间开始，消光系数逐渐增大。24 日灰霾天气已经出现，但从地面能见度来看（日均值 7.6km），仍属于轻微灰霾，从反演的消光系数来看，只有在中午前 3 小时出现高值，霾层高达 1km。25 日，灰霾现象进一步加重，底层消光系数首先开始变大，到中午随着混合层的发展，霾层发展高达 1km，日落之后，边界层降低，霾层降低到 500m 左右。26 日，日均能见度仅为 3km，为该次过程灰霾最严重的一天。底层日均消光系数超过 0.6 km^{-1} ，平均霾层维持在 500m 左右，午后霾层达到 700m。日落之后，边界层分为两层，低层为稳定边界层，上层残留层。同时污染物也分两层，在低层消光系数出现极大值，随高度增加而降低，在稳定边界层顶达到极小值，往上随高度增加而增加，在残留层顶出现极大值，再往上随高度增加迅速降低。27 日灰霾现象有所减弱，日出之后，地面受热迅速增温，混合层开始发展，将前一天残留层的气溶胶混合到低层，导致中午前后低层气溶胶消光系数出现极大值。午后

随着混合层的发展，霾层接近 1.5km，该日 800m 以下日均消光系数在 $0.4\text{--}0.5\text{km}^{-1}$ 之间。28 日，灰霾现象进一步加剧，霾层厚度基本在 500m 左右，只有午后超过 500m，该日底层日消光系数接近 0.6km^{-1} 。29 日日出前霾层厚度达到 1.2km，日出后，灰霾现象明显减弱，但霾层高度仍维持在 500-1000m 之间，该日 1km 以下气溶胶平均消光系数在 $0.3\text{--}0.4\text{km}^{-1}$ 之间。30 日，灰霾天气结束，日均消光系数低于 0.12 km^{-1} 。从 21 日到 30 日整个过程来看，灰霾天气经历了发生、加剧、减弱、再加剧、结束的过程。利用激光雷达资料反演的消光系数可以很好的反映该灰霾过程的时空演变。气溶胶主要在 1.5km 以下，发生灰霾天气时，霾层厚度基本在 1km 以下，午后可达 1.5km，发生严重灰霾天气时，霾层只有 500m。

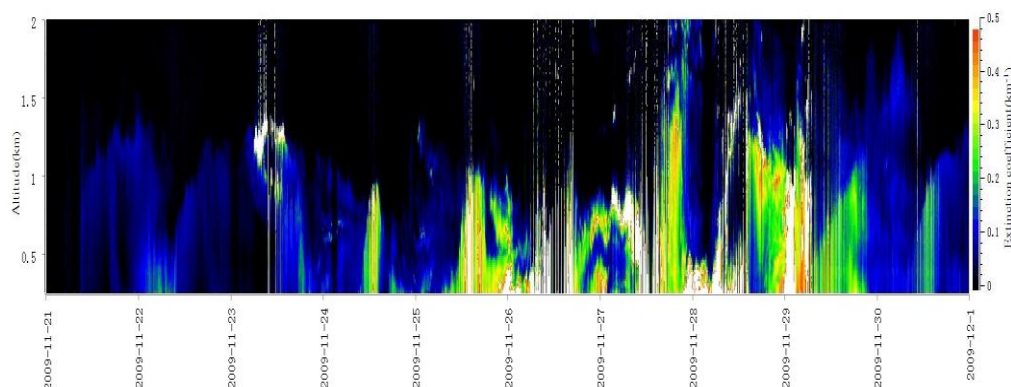


图 2 2009 年 11 月 21-30 日气溶胶消光系数廓线

Fig.2 The profile of aerosol extinction coefficient during 21-30 November 2009

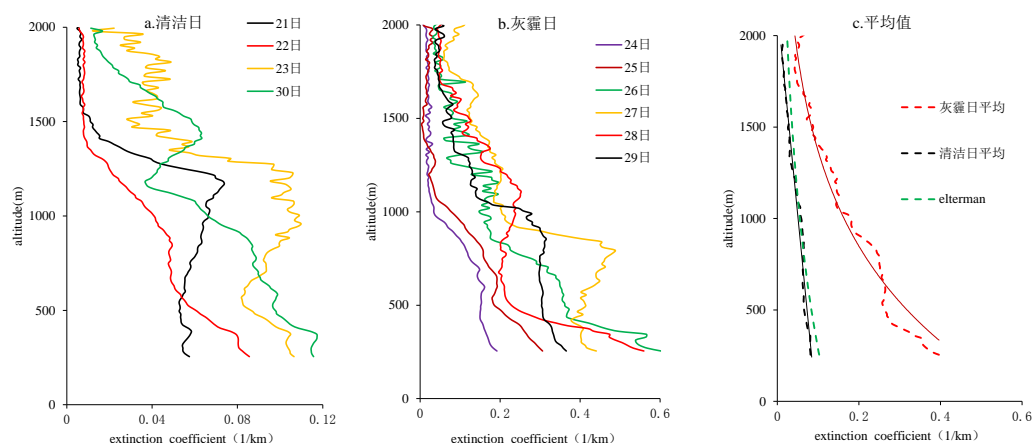


图 3 气溶胶消光系数廓线(a、清洁日；b、灰霾日；c、平均值)

Fig.3 The profile of aerosol extinction coefficient (a、clean day；b、haze day；c、average value)

从图 3a 可以看到，在清洁过程，21 日边界层高度可达到 1200m 左右，气溶胶在边界层内充分混合，消光系数随高度增加略微增大，在边界层顶处达到最大，之后随高度增加迅速降低。22 日，气溶胶消光系数随高度增加呈线性递减，在边界层顶附近 (1350m) 有明显的拐点。23 日，消光系数明显变大，变化趋势同 21 日相似。30 日，消光系数变化趋势同 22 日相似，同样在边界层附近有拐点，在 1500 米左右达到极大值。从图 3c 可以看到，清洁日平均气溶胶消光系数随高度增加呈线

性递减分布, 拟合出的公式见(6)式, 相关性 $R^2=0.97$, 标高为 1490m。清洁日的平均气溶胶廓线与 elterman 廓线接近。

$$\sigma_1(r) = -r/25000 + 0.0943 \quad (6)$$

而在灰霾过程(图3b), 气溶胶消光系数随高度分布基本呈指数递减, 24日和25日分布相似, 在600米附近出现拐点, 这两天气溶胶标高分别为577m和469m。26日和28日低层的消光系数最大, 对应地面能见度最低, 灰霾最严重, 标高分别为577m和833m。26日, 气溶胶消光系数廓线明显分为四层, 从底层到400m左右消光系数随高度增加迅速降低, 400-700m左右, 消光系数变化不大, 700-860m左右, 消光系数随高度增加迅速降低, 860m以上, 消光系数随高度变化基本在指数分布上下波动。27日, 由于前一天夜间气溶胶在残留层累积, 导致在800m附近出现消光系数最大值, 标高为833m。29日, 在800m以下气溶胶消光系数随高度变化不大, 800-1000m迅速降低, 标高为682m。1000m以上, 26-29日的分布差异不大。从5天平均的廓线可以看到(图4c), 灰霾日平均气溶胶消光系数随高度增加呈指数递减分布, 拟合出的公式见(7)式, 相关性 $R^2=0.96$, 标高为789.5m。

气溶胶标高是消光系数降到地面 $1/e$ 处的高度^[25], 标高越高从侧面印证混合层越高, 气溶胶垂直混合的越均匀, 气溶胶随高度变化慢, 反之, 气溶胶随高度降低越快。可见, 清洁过程的气溶胶标高比灰霾过程的气溶胶标高要高得多。

$$\sigma_1(r) = 0.603e^{-r/789.5} \quad (7)$$

2.2 典型灰霾日边界层结构及气溶胶消光系数廓线

边界层结构对气溶胶垂直分布有显著的影响。在静稳天气条件下, 污染物无明显外来输送带, 可以从气溶胶消光系数廓线明显拐点反演边界层结构的演变。26日为该过程灰霾最严重的时候, 日均能见度仅为3km, 日落之后边界层分层结构明显, 下面从26日16时-27日15时气溶胶消光系数廓线反演边界层结构的演变过程(图4), 重点分析边界层内各层气溶胶消光系数分布特征(图5)。

由图4-5可见, 26日16时, 气溶胶消光系数随高度呈指数递减, 最大值在最低处(255m), 达 0.78km^{-1} , 边界层高度为690m, 夹卷层厚度为210m。从19时开始, 边界层出现明显分层, 底层稳定边界层开始发展, 上层残留层出现。20时, 气溶胶消光系数在255m处为极大值, 为 0.28km^{-1} , 在稳定边界层内随高度上升递减, 在稳定边界层顶315m处达到极小值, 为 0.18km^{-1} , 往上随高度上升增加, 在残留层顶615m处达到最大值, 为 0.62km^{-1} , 夹卷层厚度为255m。23时, 稳定边界层发展最高, 达540m。24时, 气溶胶消光系数在底层均匀混合, 往上随高度迅速降低, 在稳定边界层顶510m处达到最小值, 为 0.11km^{-1} , 再往上随高度上升增加, 在残留层顶720m处达到最大值, 为 0.73km^{-1} , 夹卷层厚度为255m。27日04时, 稳定边界高度达435m, 残留层顶高度达810m, 气溶胶消光系数在该处达到最大值, 为 1.37km^{-1} , 夹卷层厚度为150m。日出后, 混合层开始发展, 稳定边界层消失, 残留层顶开始下降, 残留层内气溶胶开始混合到低层。27日08时, 混合层高度从330m开始发展, 残留层顶降低到660m, 消光系数该处达到最大值, 为 1.27km^{-1} , 夹卷层厚度为285m, 330-660m中低层气溶胶消光系数明显增大。到27日11点, 残留层完全消失。27日12时, 混合层发展到达570m, 气溶胶消光系数恢复随高度呈指数递减分布, 最大值在255m处, 达 0.82km^{-1} , 夹

卷层厚度为 330m。之后,混合层迅速升高。在午后 15 时到达最高值 915m。夜间污染物在残留层累计,导致该层内气溶胶消光系数出现最大值。日出后,混合层升高,底层消光系数本应该降低,但由于残留层的气溶胶混合到底层,导致 27 日日间,底层气溶胶消光系数增大,在中午至午后达到该日最大值。从消光系数廓线的变化可以很好的反演边界层结构的演变,同时边界层结构的演变可以直接影响气溶胶廓线的分布。

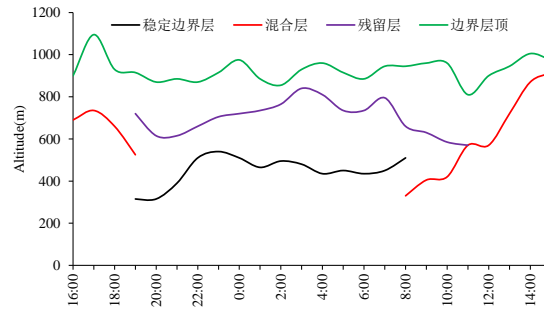


图4 边界层结构演变 (26日16时-27日15时)

Fig.4 The evolution of the boundary layer structure(26th16:00-27th15:00)

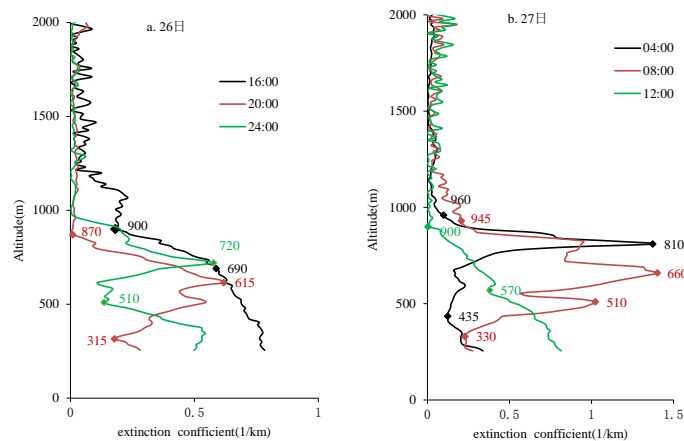


图5 气溶胶消光系数廓线 (a、26日16:00-24:00; b、27日04:00-12:00)

Fig.5 The profile of aerosol extinction coefficient (a、26th16:00-24:00; b、27th 04:00-12:00)

2.3 退偏比的时空分布

从图 6a 来看,在 22 日夜间至 23 日日出前以及 23 日夜间,高云出现在 11-14km 之间。在 21 日和 26 日-29 日的夜间,低薄云出现在 2-4km 之间。水云滴近似球形粒子,理论上退偏比为 0,但由于多次散射发生局部退偏,使得水云退偏比在 0.1-0.2 之间。高云含有大量的冰晶,使得偏振光产生正交的分量,退偏比大于 0.3,与 Sassen^[26]研究结果相符。从图 6b 来看,气溶胶的退偏比有明显的日变化,白天的退偏比比夜间的高,午后出现峰值。整体退偏比小于 0.2,可以认为该次灰霾过程的气溶胶粒子主要是人为气溶胶,23 日前冷空气南下,大气中含有少量的矿物气溶胶,23 日之后伴随着灰霾天气,同时白天在太阳的辐射下发生着复杂光化学反应,生成大量的二次气溶胶^[19]。矿物气溶胶和新生成的二次气溶胶外形大多不规整,所以也使得偏振光产生少量的正交分量,退偏比略大,白天达到 0.12-0.15。而 25 日之后,随着湿度增大,气溶胶吸湿后趋于球形,退偏比降低,低于 0.12。

同时夜间湿度大, 气溶胶吸湿增长、老化等原因导致退偏比比白天的低。

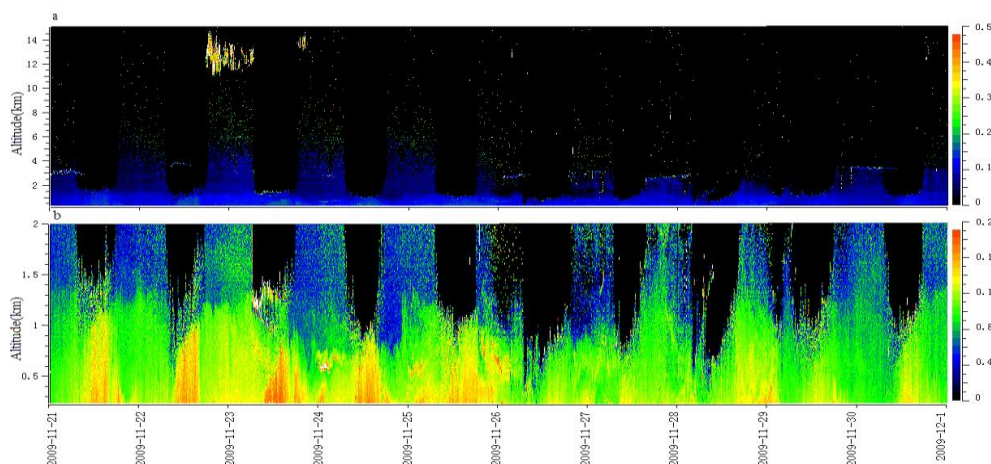


图6 2009年11月21-30日退偏比廓线(a、15km以下;b、2km以下)

Fig.6 The profile of depolarization ratio during 21-30 November 2009(a、 below 15km;b、 below 2km)

3 结论

利用激光雷达在广州地区一次严重灰霾过程进行探测,并反演气溶胶消光系数及退偏比廓线,研究边界层结构演变对气溶胶消光系数系数廓线的影响。研究表明,利用激光雷达资料反演的消光系数可以很好的反映该灰霾过程的时空演变。气溶胶主要在 1.5km 以下,发生灰霾天气时,霾层厚度基本达到在 1km,午后可达 1.5km,发生严重灰霾天气时,霾层只有 500m。气溶胶消光系数在 2km 以下随高度分布在清洁过程呈线性递减,标高为 1490m,灰霾过程呈指数递减,标高为 789.5m。清洁过程的气溶胶标高比灰霾过程的要高得多。从气溶胶消光系数廓线变化可以很好地反演边界层结构的演变。同时边界层结构的演变可以直接影响气溶胶廓线的分布。在典型灰霾日里,夜间边界层存在分层情况,日落后底层稳定边界层开始发展,上层为残留层,气溶胶消光系数廓线在稳定边界层内随高度上升而减小,在残留层内随高度上升而增加,在残留层顶处出现极大值。该次过程水云和气溶胶的退偏比小于 0.2,高云退偏比大于 0.3。气溶胶退偏比有明显的日变化,白天的退偏比比夜间的高,午后出现峰值。该次灰霾过程的气溶胶粒子主要是人为气溶胶。本地气溶胶廓线只有在清洁过程与 elterman 廓线接近。

参考文献:

- [1] 黄健,吴兑,黄敏辉,等.1954—2004 年珠江三角洲大气能见度变化趋势[J].应用气象学报,2008,19(1): 61-70.
- [2] 邓雪娇,周秀骥,铁学熙,等.广州大气气溶胶对到达地表紫外辐射的衰减[J].科学通报, 2012,18(8):1684-1691.
- [3] 吴兑,毕雪岩,邓雪娇,等. 珠江三角洲大气灰霾导致能见度下降问题研究[J]. 气象学报,2006,64(4):510-517.
- [4] Tie Xuexi, Wu Dui, Brasseur Guy, et al. Lung cancer mortality and exposure to atmospheric aerosol particles in Guangzhou, China[J].Atmospheric Environment,2009,43(14): 2375-2377.
- [5] Badarinath K V S, Latha K M. Direct radiative forcing from black carbon aerosols over urban environment[J]. Advance in Space Research ,2006,37: 2183 - 2188.

- [6] Jayaraman A, Gadhavi H, Ganguly D, et al. Spatial variations in aerosol characteristics and regional radiative forcing over India: Measurements and modeling of 2004 road campaign experiment [J]. *Atmos. Environ.*, 2006,40(34): 6504 - 6515.
- [7] Mallet M, Pont V, Liousse C, et al. Simulation of aerosol radiative properties with the ORISAM-RAD model during a pollution event[J]. *Atmos. Environ.*, 2006,40: 7696 - 7705.
- [8] 邓涛,张镭,陈敏,等.高云和气溶胶辐射效应对边界层的影响[J].*大气科学*, 2010, 34(5): 979-987.
- [9] Pelon J, C Flamant, V Trouillet, et al. Optical and microphysical parameters of dense stratocumulus clouds during mission 206 of EUCREX' 94 as retrieved from measurements made with the airborne lidar LEANDRE 1[J]. *J. Atmos. Res.*, 2000, 55:47-64.
- [10] Piironen A K, Eloranta E W. Convective boundary layer mean depths and cloud geometrical properties obtained from volume imaging lidar data[J]. *J. Geophys. Res.*, 1995, 100:25569-25576.
- [11] Pahlow M, Kleissl J, Parlange M, et al. Atmospheric boundary-layer structure observed during a haze event due to forest-fire smoke[J]. *Boundary-Layer Meteorology*, 2005, 114:53-70.
- [12] Liu Z, Ali Omar, Mark Vaughan, et al. CALIPSO lidar observations of the optical properties of Saharan dust: A case study of long-range transport[J]. *J. Geophys. Res.*, 2008, 113, D07207, doi:10.1029/2007JD008878.
- [13] Su W, G L Schuster, N G Loeb, et al. Aerosol and cloud interaction observed from high spectral resolution lidar data[J]. *J. Geophys. Res.*, 2008, 113, D24202, doi:10.1029/2008JD010588.
- [14] 白宇波,石广玉,田村耕一,等.拉萨上空大气气溶胶光学特性的激光雷达探测[J].*大气科学*, 2000, 24(4): 559-567.
- [15] 邱金桓,郑斯平,黄其荣,等.北京地区对流层中上部云和气溶胶的激光雷达探测[J].*大气科学*, 2003, 27(1): 1-7.
- [16] 杨婷,李杰,王自发,等.北京奥运会期间气溶胶光学特性垂直分布特征[J].*气候与环境研究*, 2010, 15(5): 602-608.
- [17] 邓涛,张镭,吴兑,等.兰州地区高云和气溶胶光学特性及其辐射效应[J]. 2010, 19(1): 230-235.
- [18] 邓雪娇. 2009 年广东省大气成分公报, 广东省气象局, 2010.
- [19] 吴兑,吴晟,陈欢欢,等.珠三角 2009 年 11 月严重灰霾天气过程分析[J]. *中山大学学报(自然科学版)*, 2011, 50(5): 120-127.
- [20] 李菲;吴兑;谭浩波;等. 广州地区旱季一次典型灰霾过程的特征及成因分析[J]. *热带气象学报*, 2012, 28(1): 113-122.
- [21] James R C, Dennis L H, Ellsworth J W, et al. Full-Time, Eye-Safe Cloud and Aerosol Lidar Observation at Atmospheric Radiation Measurement Program Sites: Instruments and Data Processing[J]. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 2002, 19(4), 431-442.
- [22] K N Liou. 大气辐射导论(第二版) [M]. 北京:气象出版社, 2004.
- [23] Connor J F, Albert Mendoza, Yunhui Zheng, et al. Novel polarization-sensitive micropulse lidar measurement technique[J]. *Optics Express*, 2007, 15(6): 2785-2790.
- [24] Fernald F G. Analysis of atmospheric lidar observations: some comments[J]. *Appl. Opt.*, 1984, 23: 652-653.
- [25] 盛裴宣, 毛节泰, 李建国, 等. 大气物理学[M]. 北京: 北京大学出版社, 2003.
- [26] Sassen K, Hsueh C. Contrail properties derived from high-resolution polarization lidar studies during SUCCESS[J]. *Geophysical Research Letters*, 1998, 25(8): 1165-1168.

作者简介: 邓涛(1982-),男,广东廉江人,助理研究员,主要从事大气物理与大气环境研究.

广州地区 PM₁ 气溶胶、湿度效应与能见度的函数关系

(邓雪娇^{1, 2}, 张芷言^{1, 2}, 李菲¹, 王宝民², 吴兑¹, 郁建珍³, 卞奇婧³, 谭浩波¹, 邓涛¹)

1 中国气象局广州热带海洋气象研究所, 广州, 510080;

2 中山大学大气科学系, 广州, 510275;

3 香港科技大学, 香港

摘要: 利用粒子谱、膜采样成分谱分析与能见度等观测资料, 分析广州地区的气溶胶粒子谱、湿度增长函数的变化特征, 并重新构建广州地区的能见度参数化计算函数关系式。连续 7 年 (2005—2012) 观测资料统计表明广州地区的 PM₁ 气溶胶数浓度占总粒子数的 99.8%, 广州地区能见度恶化主要由 PM₁ 气溶胶所引起。分析发现能见度与 PM₁ 在 70%≤RH<80% 区间相关性最高; 通常情况下 RH 为 60~70%, PM₁ 约为 50 μg/m³, 能见度即可低至 10km; 当 RH 为 80%, PM₁ 仅为 20 μg/m³, 能见度即可低至 10km; 当 RH>90%, PM₁ 仅为 3 μg/m³, 能见度也可低至 10km, 说明气溶胶湿度增长对能见度恶化的影响十分明显。广州地区观测资料拟合得到的气溶胶吸湿增长因子与相对湿度之间的关系为:

$f(RH) = 0.265(1 - RH/100)^{-1.458} + 0.8$, $f(RH)$ 与 IMPROVE 的湿度增长曲线在相对湿度为 50–80% 之间具有可比性。能见度仪器在高能见度情景下往往高估了能见度测量数值, 在实际应用中, 如把能见度仪观测的高视程资料当作有效样本资料参与重构能见度参数化方案, 将可能显著降低拟合的硫酸盐、硝酸盐、有机质的单位质量比消光系数。广州地区的能见度计算方案初步确定为 $B_{ext} = 2.04[(NH_4)_2SO_4] + [NH_4NO_3] + [NH_4HSO_4] \times f(RH) + 1.82[SOC \times 1.8 + POC \times 1.4]$, 其合理性有待进一步评估。
+ 8.28EC + [soil] + 0.6[CM] + 10

关键字: PM₁, 粒子谱, 湿度效应, 能见度, 广州

从20世纪70年代起, 国内外科学工作者就开始研究气溶胶的化学成分、粒径分布、光学性质等气溶胶影响能见度的物理化学机制 (Appel, et al, 1985^[1]; 于凤莲, 等, 2002^[2])。大气能见度的高低是城市污染程度直观显现的外观特征, 但从科学的角度, 影响大气能见度的因素很复杂, 主要有: 大气气溶胶粒子数浓度及谱分布, 气溶胶的化学组分, 空气分子散射, 污染性气体的吸收。所以大气能见度的高低体现了以上各因素的综合效果。Hodkinson早在1966年^[3]对城市污染气体NO₂对能见度的影响进行研究; 澳大利亚的学者 (Chan, et al, 1999)^[4]对城市能见度降低问题进行了系统的研究; 美国于1988年开始建立以长期监测为目标的 IMPROVE 能见度监测网 (IMPROVE: Interagency Monitoring of Protected Visual Environment, 1988–1997) (Malm, et al, 1994^[5]; Sisler, et al, 1994^[6]; Charity, et al, 2007^[7]), 其目的是建立美国地区能见度水平和气溶胶状况, 确定影响能见度的主要人为气溶胶的化学成分、排放源及其长期变化趋势; 2003—2004年美国 IMPROVE 能见度监测网开始业务观测以评估气溶胶监测的准确性 (Nicole, et al, 2008^[8])。当前, 国际上有关能见度的研究基于全面的观测基础上逐渐发展模式的预报研究, 考虑的模式机理也越来越复杂, 如 Ralph^[9]

于2006年在模式中考虑有机碳尤其是二次有机碳对能见度的影响问题；Rokjin^[10]于2006年考虑生物有机气溶胶与城市污染的跨境输送对能见度的影响，且在能见度的控制策略研究方面更加关注气溶胶不同组分与来源分析对能见度的影响贡献（Xu, 2006^[11]；Yuan, 2006^[12]）。

目前，珠三角的能见度研究也逐渐得到加强，广东省气象局联合香港科技大学自2004年以来逐渐在珠三角建立能见度监测网，吴兑(2006)分析了能见度的长期变化趋势^[13]；邓雪娇(2008)研究了珠三角能见度的细粒子特征，分析了散射性、吸收性气溶胶的消光贡献^[14,15]；Liu(2002)^[16]、Cheung(2005)^[17]、Peter(2005)^[18]从天气系统及局地环流对污染物输送与能见度的影响方面进行研究；北京大学开展了珠三角城市群区域空气污染问题的 PRIDE-PRD2004/2006 计划（Program of Regional Integrated Experiments of Air Quality over Pearl River Delta, Zhang, 2008）^[19]，发表了有关气溶胶光学特性与闭合实验的观测研究（Cheng, 2006^[20]；Garland, 2008^[21]）；刘新昱(2006)^[22]初步研究了广州能见度的影响因子。以上研究表明珠三角的能见度研究已从气溶胶的质量谱、粒子谱与光学特性方面初步开展。由于能见度的影响因子十分复杂，能见度的时空演变特征不但与局地气象条件关系密切，能见度的高低更依赖于气溶胶的成分谱、粒子谱与气溶胶的吸湿特性。目前，有关能见度的细粒子污染本质、控制能见度变化的气溶胶成分谱、湿度效应方面的研究仍很缺乏，这些研究对能见度的控制策略具有科学指导意义。

本文利用中国气象局广州番禺大气成分站资料（该站位于广州市番禺区南村镇大镇岗的山顶，海拔141m，北纬23°00.236'N，东经113°21.292'E）分析广州地区PM₁气溶胶、湿度效应与能见度的函数关系。气溶胶粒子谱由GRIMM180颗粒物监测仪在线测量，实时测量31个粒径段的气溶胶数浓度和PM₁₀、PM_{2.5}、PM₁的质量浓度。能见度由美国Belfort Model6000能见度仪器观测，当能见度<15km时，此型号能见度仪数值具有较好的代表性，因而仅利用能见度小于15km的资料。香港科技大学在广州进行每6天一次的气溶胶膜采样，采样地点在广东省气象局业务大楼楼顶（北纬23°07.851'N，东经113°17.846'E，距离地面约90m），利用滤膜和抽气泵相连接的采样器收集大气气溶胶样品，经称重与实验室化学分析得到气溶胶的质量浓度与成分谱。2007年8月至2008年7月取得了58组膜，切割头为PM_{2.5}，称重与化学分析由香港科技大学完成，气溶胶化学成分分析主要针对水溶性成分（硫酸盐、硝酸盐、铵盐、海盐等）与碳气溶胶（OC/EC），用离子色谱法测定水溶性成分，用热-光透射法（TOT）分析OC、EC（Birch and Cary, 1996^[23]）。本文利用上述资料分析广州地区PM₁气溶胶及其湿度效应；利用气溶胶成分谱资料，结合能见度资料探讨分析不同成分谱与能见度的函数关系。

1 珠三角大气气溶胶的粒子谱特征

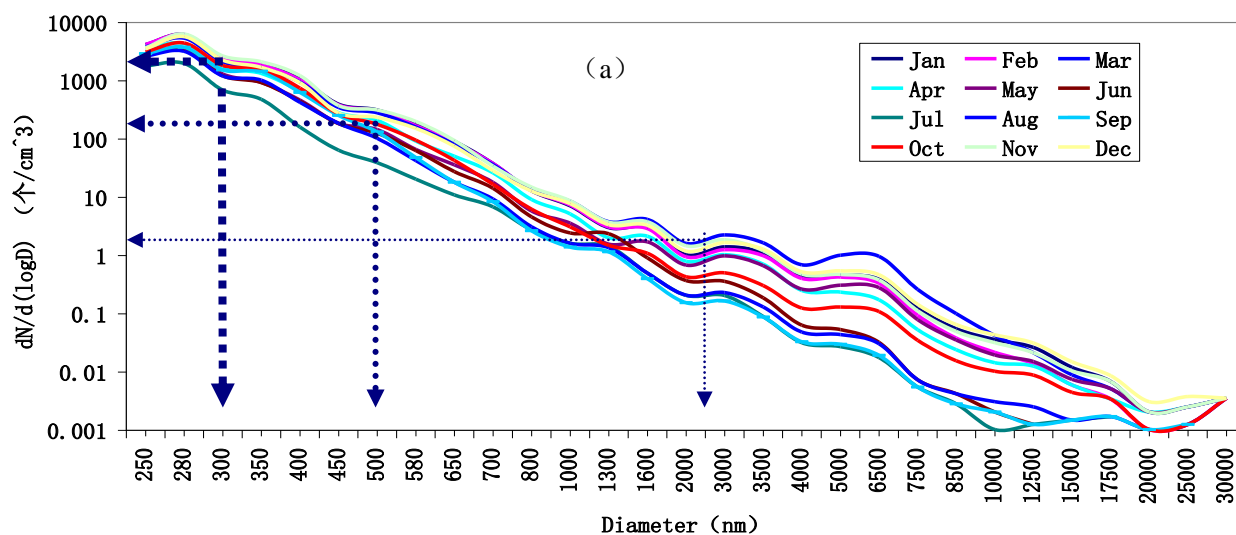
图1为广州番禺大气成分站气溶胶粒子谱分布（a: 2005.11~2007.12, b: 2008.01~2010.12, c: 2011.01~2012.12）。可见，气溶胶粒子谱的粒径尺度与数浓度的范围都非常宽，粒径跨纳米到微米量级， $0.25 \leq D \leq 1\mu\text{m}$ 、 $1 \leq D \leq 2.5\mu\text{m}$ 、 $D \geq 2.5\mu\text{m}$ 粒子的平均中值直径分别约为0.3 μm 、1.5 μm 、4.5 μm ，粒子数浓度跨4个数量级， $0.25 \leq D \leq 1\mu\text{m}$ 粒子群的年平均数浓度为百位数（个/cm³）， $1 \leq D \leq 2.5\mu\text{m}$ 、 $D \geq 2.5\mu\text{m}$ 的粒子数量在个位数（个/cm³）； $D \leq 1\mu\text{m}$ 占总粒子数的绝大部分（平均为99.8%），粒子数

浓度平均 $PM_{10}/(PM_{2.5-10})$ 、 $PM_{10}/(PM_{1-2.5})$ 、 $(PM_{1-2.5})/(PM_{2.5-10})$ 在 1000–6000、300–800、3–8 倍之间变化。可见，气溶胶粒子数以直径 $D \leq 1\mu m$ 的粒子数占绝对的优势，近年气溶胶数浓度的谱型相似，呈轻微增加趋势。

表 1 广州地区气溶胶粒子谱的总体特征

(记: $Num = \sum D \geq 0.25\mu m$ 的粒子总数; $Num1 = \sum 0.25 \leq D < 1.0\mu m$ 的粒子数
 $Num2 = \sum 1.0 \leq D < 2.5\mu m$ 的粒子数; $Num3 = \sum 2.5 \leq D < 10\mu m$ 的粒子数
 $Num1 + Num2 + Num3 = Num$)

时间	$0.25 \leq D \leq 1\mu m$ (个/ cm^3)	$1 \leq D \leq 2.5\mu m$ (个/ cm^3)	$2.5 \leq D \leq 10\mu m$ (个/ cm^3)	$Num1/Num$	$Num2/Num$	$Num3/Num$
2005.11~ 2007.12	572.49	1.10	0.19	99.79	0.18	0.03
2008.01~ 2010.12	595.80	1.05	0.18	99.79	0.18	0.03
2011.01~ 2012.12	599.15	1.13	0.28	99.76	0.19	0.05



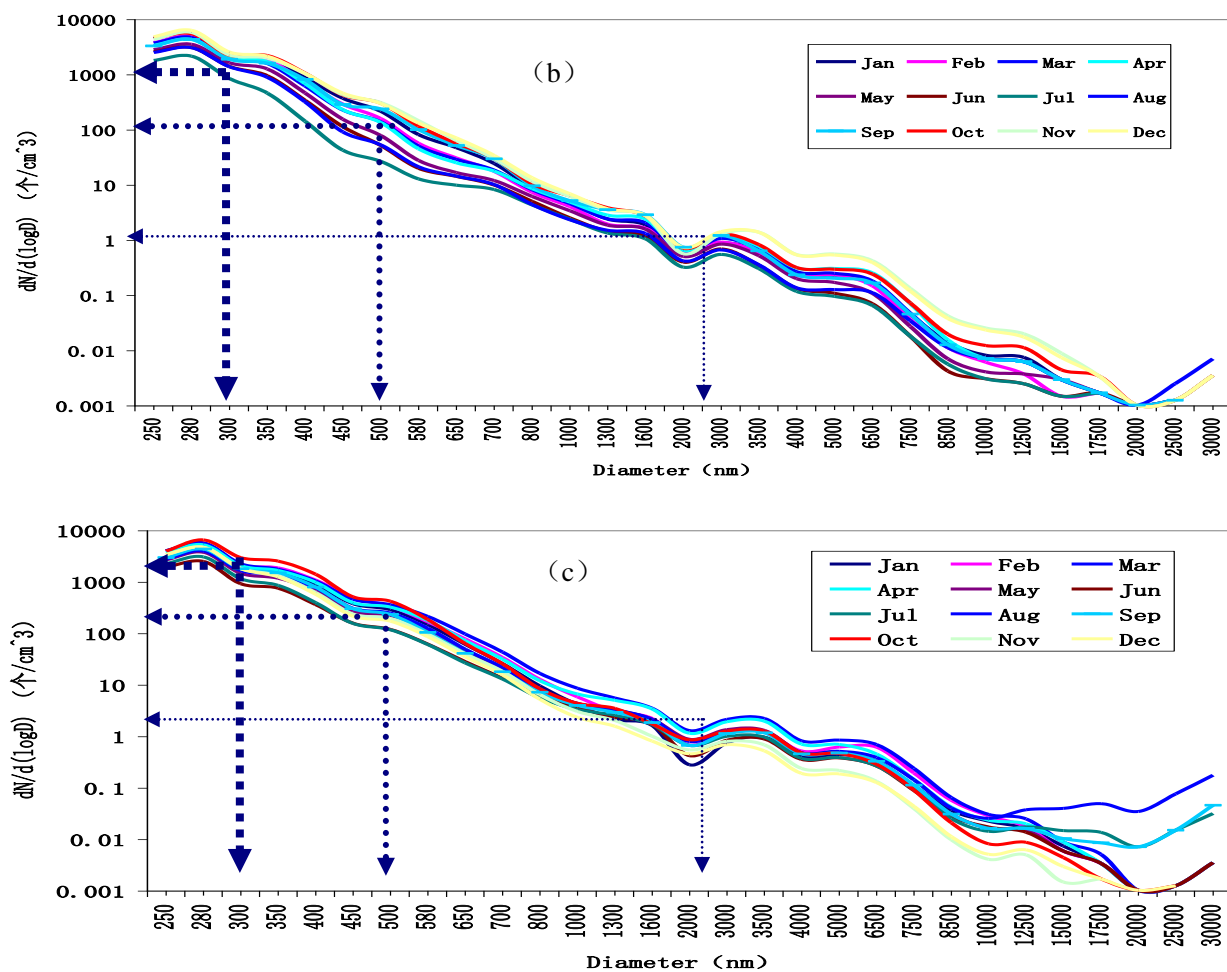


图1 广州大气成分站气溶胶粒子谱分布 (RH<40%)
(a: 2005.11~2007.12, b: 2008.01~2010.12, c: 2011.01~2012.12)

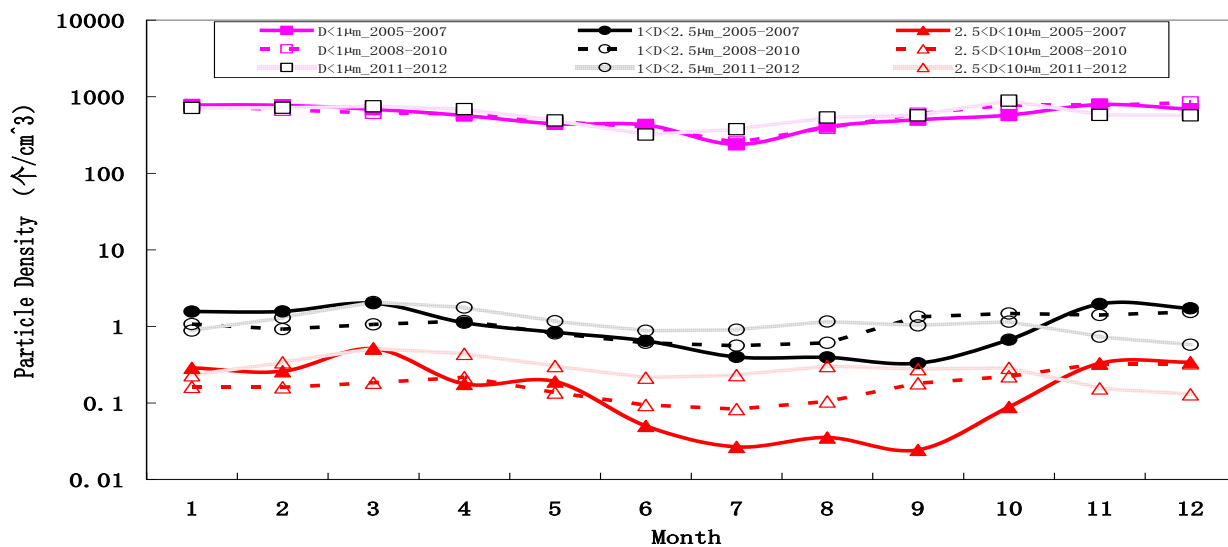


图2 广州大气成分站气溶胶粒子谱月分布 (RH<40%)

2 不同湿度条件下 PM_{10} 与能见度的关系

由上述分析可见，广州地区 PM_{10} 气溶胶的粒子浓度占总粒子数的 99.8%，导致能见度恶化的粒子群为 PM_{10} 。将相对湿度划分为 8 个区段，分别对大气能见度与不同粒径的气溶胶浓度进行统计分析，发现能见度与 PM_{10} 在 $70\% \leq RH < 80\%$ 区间相关性最高。能见度与 PM_{10} 的拟合曲线大约在 $50 \mu g/m^3$ 处是一个分界线：当 PM_{10} 质量浓度大于 $50 \mu g/m^3$ 时，随着 PM_{10} 质量浓度降低，能见度变化不明显；当 PM_{10} 质量浓度小于 $50 \mu g/m^3$ 时，随着 PM_{10} 质量浓度降低，能见度迅速升高。通常情况下 RH 为 60~70%， PM_{10} 约为 $50 \mu g/m^3$ ，能见度即可低至 10km；当 RH 为 80%， PM_{10} 仅为 $20 \mu g/m^3$ ，能见度即可低至 10km；当 $RH > 90\%$ ， PM_{10} 仅为 $3 \mu g/m^3$ ，能见度也可低至 10km，而形成灰霾天气，可见气溶胶湿度增长对能见度恶化的影响十分明显。

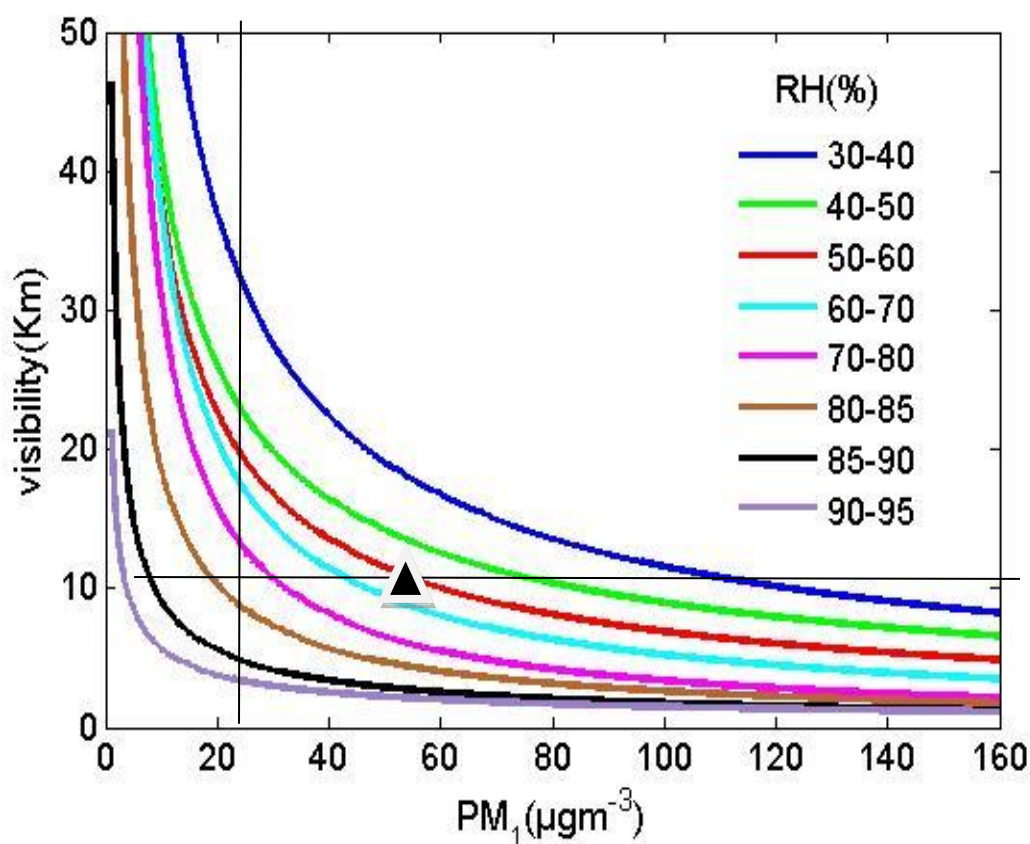
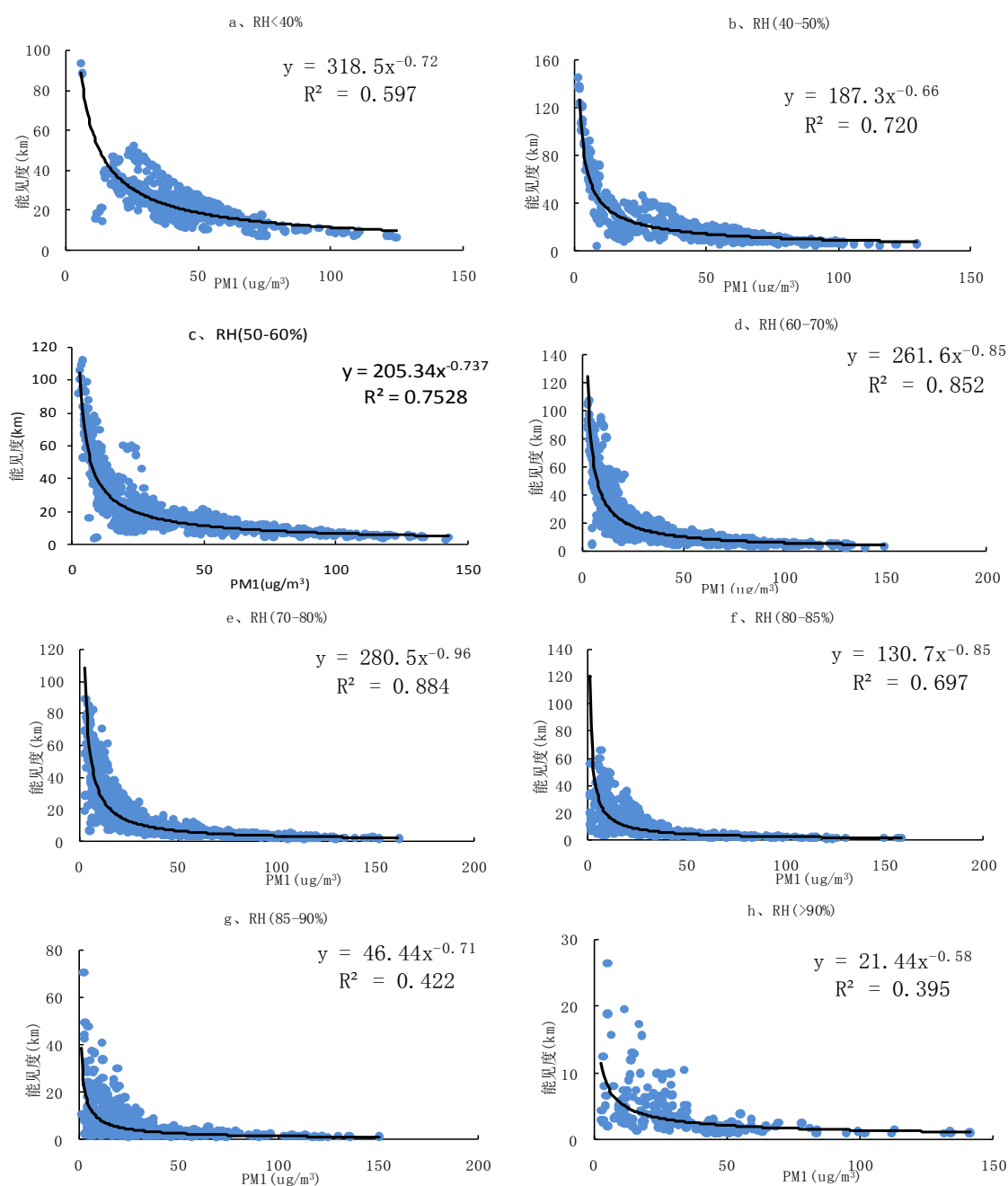


图3 PM_{10} 与能见度的拟合曲线


 图4 PM₁与能见度的散点图与拟合曲线

3 气溶胶湿度增长函数的拟合曲线

Belfort 6000 型能见度仪观测的能见度资料代表实际大气的消光，由前向散射原理，实质上只是实际情景大气的散射系数，记为：Sca (Wet)。ECOTECH M9003 型积分式浊度计在实际观测时控制 RH<40%，所观测的散射系数代表干状态下的大气消光，记为：Sca (dry)，利用这两组资料可拟合得到气溶胶的吸湿增长因子 $f(RH) = \text{Sca (Wet)} / \text{Sca (dry)}$ 。由于 Belfort 6000 能见度仪器对应的消光系数波长为 1000nm，而积分式浊度计测量通道波长为 525 nm，利用 Angstrom 函数关系，统一转

化为 525nm 波段的大气消光系数，波长指数取值为 1.4。因此，本文的 $f(RH)$ 对应波长为 525nm，拟合得到的气溶胶吸湿增长因子与相对湿度之间的关系为： $f(RH) = 0.265(1 - RH/100)^{-1.458} + 0.8$ 。

可见，广州地区的 $f(RH)$ 与 IMPROVE 的湿度增长曲线在相对湿度为 50-80%之间具有可比性，而当 $RH > 80\%$ 时，广州地区的 $f(RH)$ 比 IMPROVE 的显著增长，且增长速度偏大，其合理性有待进一步证实。

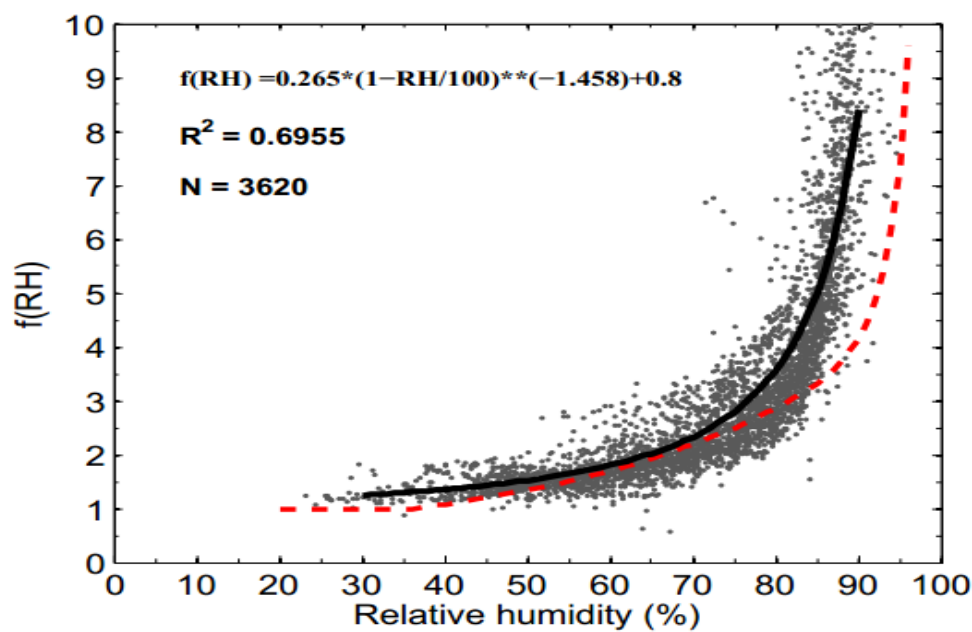


图5 广州地区拟合的湿度增长曲线

表2 广州地区不同相对湿度下的 $f(RH)$ 值

RH (%)	F (RH)	RH (%)	F (RH)	RH (%)	F (RH)
1-30	1	52	1.5727	74	2.6889
31	1.2552	53	1.5968	75	2.8001
32	1.265	54	1.6221	76	2.9227
33	1.2751	55	1.6489	77	3.0586
34	1.2857	56	1.6772	78	3.2099
35	1.2966	57	1.7071	79	3.379
36	1.308	58	1.7387	80	3.5691
37	1.3198	59	1.7723	81	3.7842
38	1.332	60	1.808	82	4.0289
39	1.3448	61	1.8459	83	4.3095
40	1.3581	62	1.8862	84	4.6339
41	1.3719	63	1.9293	85	5.0122

42	1.3864	64	1.9753	86	5.4579
43	1.4014	65	2.0246	87	5.9894
44	1.4171	66	2.0775	88	6.6318
45	1.4336	67	2.1343	89	7.4206
46	1.4508	68	2.1955	90	8.4076
47	1.4687	69	2.2616	91	9.6707
48	1.4876	70	2.3332	92	11.3327
49	1.5073	71	2.4109	93	13.5966
50	1.528	72	2.4955	94	16.8214
51	1.5498	73	2.5878	95	21.7001

4 广州地区能见度计算的参数化公式构建

广州地区造成可见光大幅度衰减的主角是 $D < 1 \mu m$ 的大气气溶胶粒子群, 中值直径应比 $0.3 \mu m$ 更小, 这些是属于核模态与积聚模态的气溶胶, 决定气溶胶光学特性的是气溶胶的成分谱特征, 基于 IMPROVE 监测网的观测数据, 美国 EPA 推荐气溶胶成分谱对能见度的消光作用采用如下的计算公式 (Rokjin, et al, 2006^[24]):

$$\beta_{ext} = 3[(NH_4)_2SO_4] + NH_4NO_3 \times f(RH) + 4[OMC] + 10[EC] + [soil] + 0.6[CM] + 10 \dots (1)$$

方程 (1) 在实际应用中, 其中的参数如硫酸盐硝酸盐、有机质的单位质量比消光系数 3、4 以及湿度增长函数是否具有代表性往往受到质疑。在采用 IMPROVE 监测的湿度增长函数前提下, 利用 2007 年 8 月至 2008 年 7 月膜采样分析的成分谱资料与能见度仪资料, 拟合得到硫酸盐、硝酸盐、有机质的单位质量比消光系数。

由于 Belfort 6000 能见度仪器在低能见度情景下 ($Vis < 15 km$) 具有较好的测量精度, 在此采用全样本与部分样本 ($Vis < 15 km$) 资料重新构建广州地区的能见度参数化公式, 得到:

$$B_{ext} = 2.04[(NH_4)_2SO_4] + [NH_4NO_3] + [NH_4HSO_4] \times f(RH) + 1.82[SOC \times 1.8 + POC \times 1.4] \dots (2) + 8.28EC + [soil] + 0.6[CM] + 10$$

a)

$$B_{ext} = 1.54[(NH_4)_2SO_4] + [NH_4NO_3] + [NH_4HSO_4] \times f(RH) + 1.39[SOC \times 1.8 + POC \times 1.4] \dots (2) + 8.28EC + [soil] + 0.6[CM] + 10$$

b)

其中 (2a) 为部分样本 ($Vis < 15 km$) 的拟合结果, (2b) 为全样本的拟合结果。可见, 由于 Belfort 6000 能见度仪器在高能见度情景下 ($Vis > 15 km$) 往往高估了能见度测量数值 (即低估了消光

系数), 因此, 如果应用高视程资料当作有效样本参与拟合计算, 将可能显著降低拟合的硫酸盐、硝酸盐、有机质的单位质量比消光系数。

根据 Koschmieder 公式, 取对比感阈为 0.05, 则能见距为: $Vis = 3000 / \beta_{ext}$, 其中 β_{ext} 为 Mm^{-1} , Vis 为 km 。初步确定的 (2a) 公式是否具有普适性有待进一步评估。

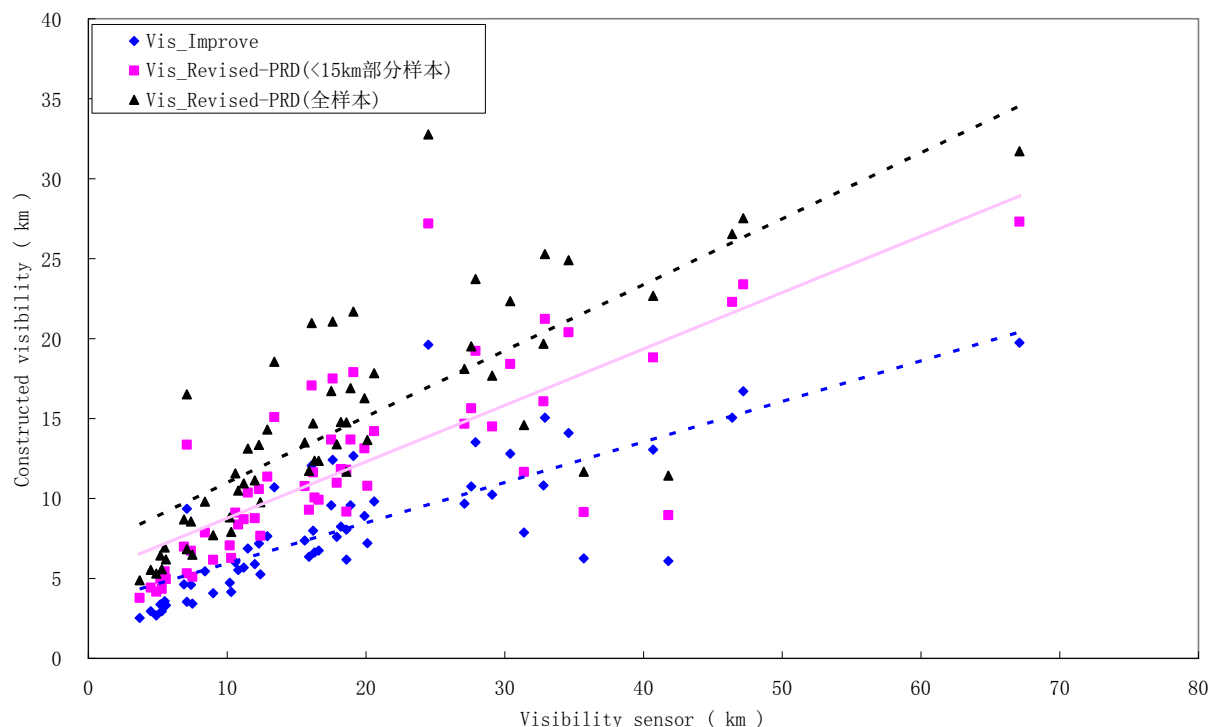


图 6 广州地区采用成分谱重构的能见度与能见度仪观测的对比

5 小结

(1) 广州地区的 PM_{10} 气溶胶数浓度占总粒子数的 99.8%, 广州地区能见度恶化主要由 PM_{10} 气溶胶所引起。

(2) 分析发现能见度与 PM_{10} 在 $70\% \leq RH < 80\%$ 区间相关性最高, 通常情况下 RH 为 60~70%, PM_{10} 约为 $50 \mu g/m^3$, 能见度即可低至 10km; 当 RH 为 80%, PM_{10} 仅为 $20 \mu g/m^3$, 能见度即可低至 10km; 当 $RH > 90\%$, PM_{10} 仅为 $3 \mu g/m^3$, 能见度也可低至 10km, 而形成灰霾天气, 说明气溶胶湿度增长对能见度恶化的影响十分明显。

(3) 广州地区观测资料拟合得到的气溶胶吸湿增长因子与相对湿度之间的关系为:

$f(RH) = 0.265(1 - RH/100)^{-1.458} + 0.8$, $f(RH)$ 与 IMPROVE 的湿度增长曲线在相对湿度为 50~80% 之间具有可比性。

(4) 广州地区的能见度计算方案初步确定为

$B_{ext} = 2.04[(NH_4)_2SO_4] + [NH_4NO_3] + [NH_4HSO_4] \times f(RH) + 1.82[SOC \times 1.8 + POC \times 1.4]$, 由于能见度仪器在高能见
 $+ 8.28EC + [soil] + 0.6[CM] + 10$

度情景下往往高估了能见度测量数值, 在实际应用中, 如把能见度仪观测的高视程资料 ($Vis > 15km$) 当作有效样本资料参与重构能见度参数化方案, 将可能显著降低拟合的硫酸盐、硝酸盐、有机质的单位质量比消光系数。

参考文献

- [1] Appel B R, Health Serv. Berkeley Visibility as related to atmospheric aerosol constituents. *Atmos. Environ.*, 1985, 19(9): 1525-1534.
- [2] 于凤莲, 刘东贤, 胡英. 有关气溶胶细粒子对城市能见度影响的研究. *气象科技*, 2002, 30(6): 379-383.
- [3] Hodkinson R J. Calculations of colour and visibility in urban atmospheres polluted by gaseous NO₂. *Int. J. Air Water Pollut.*, 1966, 10: 137-144.
- [4] Chan Y C, Simpson R W, McTainsh G H. Source apportionment of visibility degradation problems in Brisbane (Australia) using the multiple linear regression techniques. *Atmos. Environ.*, 1999, 33(19): 3237-3250.
- [5] Malm, W.C., Sisler, J.F., Huffman, D., Eldred, R.A., Cahill, T.A. Spatial and seasonal trends in particle concentration and optical extinction in the United States. *Journal of Geophysical Research*, 1994, 99: 1347-1370.
- [6] Sisler J F, Malm W C. The relative importance of soluble aerosols to spatial and seasonal trends of impaired visibility in the United States. *Atmos. Environ.*, 1994, 28: 851-862.
- [7] Charity Coury, Ann M. Dillner. Trends and sources of particulate matter in the Superstition Wilderness using air trajectory and aerosol cluster analysis. *Atmospheric Environment*, 2007, 41: 9309-9323.
- [8] Nicole P. Hyslop, Warren H. White. An evaluation of interagency monitoring of protected visual environments (IMPROVE) collocated precision and uncertainty estimates. *Atmospheric Environment*, 2008, 42: 2691-2705.
- [9] Ralph E. Morris, Bonyoung Koo, Alex Guenther. Model sensitivity evaluation for organic carbon using two multi-pollutant air quality models that simulate regional haze in the southeastern United States. *Atmospheric Environment*, 2006, 40: 4960-4972.
- [10] Rokjin J. Park, Daniel J. Jacob, Naresh Kumar, Robert M. Yantosca. Regional visibility statistics in the United States: Natural and transboundary pollution influences, and implications for the Regional Haze Rule. *Atmospheric Environment*, 2006, 40: 5405-5423.
- [11] Xu Jin, Dave DuBois, Marc Pitchford, et al. Attribution of sulfate aerosols in Federal Class I areas of the western United States based on trajectory regression analysis. *Atmospheric Environment*, 2006, 40: 3433-3447.
- [12] Yuan Chung-Shin, Chang-Gai Lee, San-Ho Liu, et al. Correlation of atmospheric visibility with chemical composition of Kaohsiung aerosols. *Atmospheric Research*, 2006, 82: 663-679.
- [13] 吴兑, 毕雪岩, 邓雪娇, 等. 珠江三角洲大气灰霾导致能见度下降问题研究. *气象学报*, 2006, 64(4): 510-517.
- [14] 邓雪娇. 珠江三角洲气溶胶的特征及其对能见度与地面臭氧变化的影响. 北京大学博士论文, 北京.
- [15] Deng, X.J., X.X. Tie, D. Wu, et al. Long-term trend of visibility and its characterizations in the Pearl River Delta Region (PRD), China. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(7): 1424-1435.
- [16] Liu, H.P., Johnny C.L. Chan. An investigation of air-pollutant patterns under sea-land breezes during a severe air-pollution episode in Hongkong. *Atmospheric Environment*, 2002, 36: 591-601.
- [17] Cheung H.C., T. Wang, K. Baumann, et al. Influence of regional pollution outflow on the concentrations of fine particulate matter and visibility in the coastal area of southern China. *Atmospheric Environment*, 2005, 39: 6463-6474.
- [18] Peter, K. K. Louie, John G. Watson, Judith C. Chow, et al. Seasonal characteristics and regional transport of PM_{2.5} in Hongkong. *Atmospheric Environment*, 2005, 39: 1695-1710.
- [19] Zhang Y.H., M. Hu, L.J. Zhong. Regional integrated experiments on air quality over Pearl River Delta 2004 (PRIDE-PRD2004): Overview. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(25): 6157-6173.
- [20] Cheng Ya Fang, Heike Eichler, Alfred Wiedensohler, et al. Mixing state of elemental carbon and non-light-absorbing aerosol components derived from in situ particle optical properties at Xinken in Pearl River Delta of China. *J. Geophys. Res.*, 2006, 111, D20204, doi:10.1029/2005JD006929.
- [21] Garland, R. M., H. Yang, O. Schmid, et al. Aerosol optical properties in a rural environment near the mega-city Guangzhou, China: implications for regional air pollution and radiative forcing. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 2008, 8: 6845-6901.

- [22] 刘新罡, 张远航, 曾立民. 广州市大气能见度影响因子的贡献研究. 气候与环境研究, 2006, 11 (6) : 733-738.
- [23] Birch, M.E. and R.A. Cary, Elemental carbon-base method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust. *Aerosol Sci. Technol.*, 1996. 25: 221-241
- [24] Rokjin J. Parka, Daniel J. Jacoba, Naresh Kumarb, Robert M. Yantosca. Regional visibility statistics in the United States: Natural and transboundary pollution influences, and implications for the Regional Haze Rule. *Atmos. Environ.*, 2006, 40:5405-5423.

一种国内外首创的重量法 PM2.5 自动监测系统

(董青云、马明杰、杨卫东、李晓旭)

摘 要：本文提出了一种新的环境空气颗粒物 PM2.5 自动监测方法——重量法自动监测方法。着重介绍了实现这种方法的仪器结构组成、工作原理、数据发布方式以及为提高称量精度而设立的标准化的称量环境。通过仪器的原理和工作过程描述论证了这种方法具有更高的准确性；通过初步监测数据证明这种系统具有良好的稳定性和一致性。作者认为，这种监测 PM2.5 含量的自动监测方法就是基础验证法的自动化和智能化，或者说是自动化和智能化的基础验证法。它消除了现行的间接监测方法的量值转换误差，是一种更科学、准确的环境空气颗粒物自动监测的方法，具有广阔应用和推广前景。

关键词：直接称量法, 可入肺颗粒物, PM2.5

一、概述

近些年来，中国经济发展和环境之间的矛盾日益突出，大量污染物排放在空气中形成的可入肺颗粒物 PM2.5 为代表的悬浮颗粒对人体健康和社会生活的影响越来越大，成为举国关注，全民热议的大事。为有效控制空气污染，国家于 2012 年颁布实行了新境空气质量标准》(GB3095-2012)，并首先于 2012 年在京津冀座大城市，2013 年在全国 113 个环境保护重点城市和国家示范城市，2015 年在全国所有地级以上城市实行 PM2.5 实时与发布制度。目前，自动监测 PM2.5 的主要有 β 射线法、振荡天平法和光散射法。这三种方法都是通过 PM2.5 颗粒对其他物的影响程度来表征 PM2.5 含量。比如 β 射线法是通过测量颗粒 β 射线的吸收量来表征 PM2.5 的含量；振荡天平法是通过颗粒对微量振荡天平频率的影响来表征 PM2.5 的含量；光散射通过颗粒使单色光发生的散射光的强度和角度来表征 PM2.5 量。以上三种自动监测 PM2.5 的方法都是间接方法。由于颗粒的化学组成、颗粒形状、光学特性千差万别，上述间接方法必然存在转换误差，从而影响监测结果的准确性和真实性。本文的是一种用精密天平对已知体积空气中过滤出来的 PM2.5 颗粒进行直接称量并计算出其中 PM2.5 的含量，消除了间接方法的误差，使监测结果更加准确和真实，为环境空气质量监测提供种新的选择。

二、系统的结构组成：

直接称量法 PM2.5 自动监测系统包括精度为十万分之一



图 1，系统外形

的《环
等 74
保 模
监 测
荡 天
理 量
粒 对
量 颗
法 是
的 含
PM2.5
法 必
描 述
粒 进
转 换
了 一

的 电

子天平、机械手自动采样、恒重、称量与换膜系统、恒温恒湿除静电系统、数据处理、显示与传输系统、精密气路计量系统等组成。系统外形如图 1 所示。

1. 自动称量室及系统工作过程

系统自动称量室包括精度为十万分之一的电子天平、机械手自动采样、恒重、称量与换膜系统、恒温恒湿除静电等系统组成，具体工作过程如下：首先，系统启动恒温恒湿系统使称量室的温度为 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ，湿度为 $50 \pm 2\%$ 。其次，机械手从新滤膜料仓中获取两个新滤膜 A 和 B，称量滤膜的初始重量并保存到系统中。第三，用机械手将滤膜 A 移到采样口处准备采样，启动气路系统进行 45 分钟的抽气采样，采样结束后将滤膜 A 移出采样口，同时将滤膜 B 移进采样口继续进行下一个小时的采样。在滤膜 B 采样的同时，滤膜 A 在密闭的恒温恒湿测量室内进行恒重处理，以消除空气温度和湿度不同带来的误差。第四，当滤膜 B 采样结束后，将滤膜 A 放到天平上称量，将这个称量值、滤膜初始值和空气体积进行计算就得到个小时每立方米空气中 $\text{PM}_{2.5}$ 的含五，重新将滤膜 A 移到采样口采样，A 采样的同时滤膜 B 在密闭的恒温恒湿测量室内同样进行恒重处理。如此循环个滤膜交替采样，交替恒重，交替称小时出一个 $\text{PM}_{2.5}$ 监测数据，从而实持续监测空气中 $\text{PM}_{2.5}$ 的含量，最后计日、月、年以及其他时间段的平均含

2. 天平工作条件的保证

我们知道，精密天平对工作环境严格要求的，一是没有空气流通且密是这个密闭空间要恒温恒湿，温度为湿度为 50%，三是能克服外界的振动，减震防震措施。本系统的称量室是密温设计，内置温控系统，加湿和干燥从而保证天平的工作环境满足要求。度传感器检测到的温度值低于 25°C 时动升温系统；大于 25°C 时就启动降温系统，称量室中的温度始终恒定在 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 的范围湿系统的工作过程也是一样。当湿度小于时启动加湿系统，湿度大于 50% 时启动干燥保证称量室中的湿度始终恒定在 $50 \pm 2\%$ 的内。此外，测量室内还安装了离子风除静电每次称量前都对滤膜进行除静电处理。系统

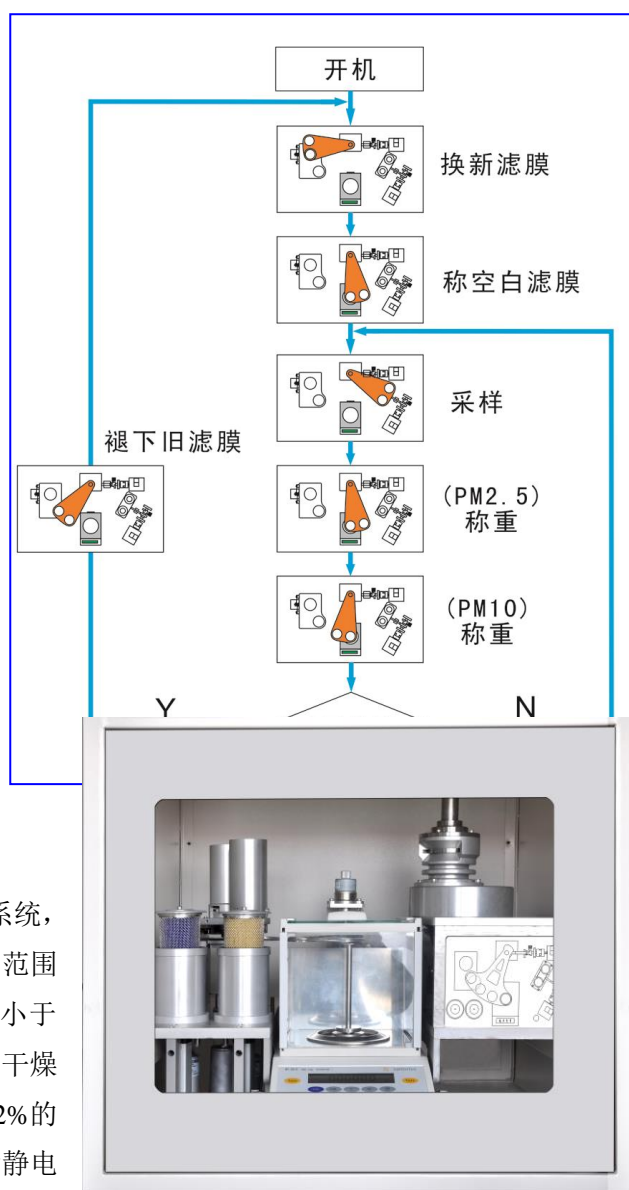


图 3，系统称量室

前一量。第滤膜湿的环，两量，每现连算出量。

是有闭，二 25°C ，具有闭保系统，当温就启保内。恒 50% 系统，范围系统，结构

和底部进行了抗震防震设计。这些措施为天平稳定工作创造了理想的外部环境，保证了天平稳定工作，从而保证了称量精度。

3. 数据处理、显示与传输系统。

本系统采用 ARM7 单片机系统为数据单元，对数据进行计算、统计、存储、传输理，同时实现对系统各个执行机构的控制。显示采用彩色触摸屏显示系统显示运行状态监测数据。与此同时，系统运行状态和监测还通过 GPRS 设备或互联网远程传输到用户的具有固定 IP 的网站上，任何经过授权的可以通过电脑，在任何时间、任何地方查询数据。

三、性能验证

目前，直接称量法 PM2.5 自动监测系统研制成功正在进行比测试验当中。从初步情况来看效果良好。

1.系统稳定可靠

通过半年多的连续不间断运行，天平系统自动采样、称量与换膜系统、恒温恒湿除静电气路系统、控制系统运以及数据显示传输系行平稳可靠。表明天平称量可以实现自动接称量法不仅可以用做基础验证法来验证仪器的准确性，更能直接在自动监测方面发大的作用，实现在无人值守下用基础验证法进行空气质量监测。。



图 6，恒温恒湿及滤膜仓

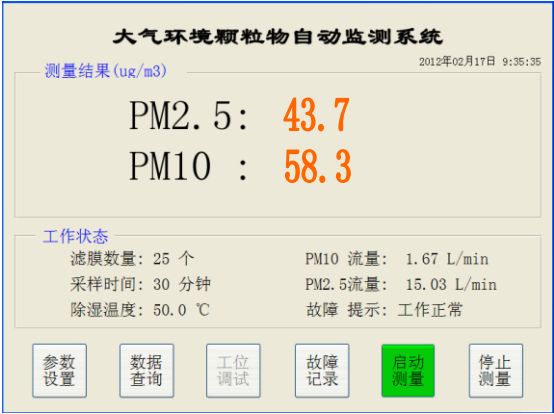


图 4，数据显示及参数设定界面



图 5，批量试验现场

比如，新滤膜料仓里一次存储 25 个滤膜，根据不同地域 PM2.5 的含量不同，每个滤膜可以连续使用 3-7 天，这样至少 2-4 个月的时间不用向系统内加滤膜，实现了长期无人值守，并且这些滤膜都是在恒温恒湿的条件下存放，与称量时的条件完全一样，对结果的稳定有利。恒温系统的温度传感器精度为±0.5℃，当实测温度与设定温度（25℃）相比有超过 0.5℃的偏差时就启动温控装置工作，保证温度恒定。恒湿系统由湿度传感器、加湿器和干燥器组成。当实测湿度与设定湿度（50%）相比有超过 1%的偏差时就启动加湿器或干燥器工作，保证湿度恒定。万一系统出现故障时，通过现场显示、报警、远程状态提示等方式发出报警，及时通知工作人员前来处理。

处 理
等 处
数 据
态 和
数 据
指 定
人 都
监 测

已 经
比 测

统、自
系统、
统 运
化，直
其 他
挥 巨
直 接

总之，直接称量法 PM_{2.5} 自动监测系统是一种技术和工艺可靠的，自动实现采样、称重、换膜、恒温恒湿控制的，无人值守的智能空气质量自动监测系统。

2.良好的一致性

在进行例行试验过程中，我们在两个不同地点各用两台仪器进行采样监测，并对监测结果进行统计对比，相同地点两台仪器之间监测数据的一致性很好，表明按这种技术路线和工艺制造的产品具有可复制性，此项技术具备批量投产的条件。

3、良好的准确性表：

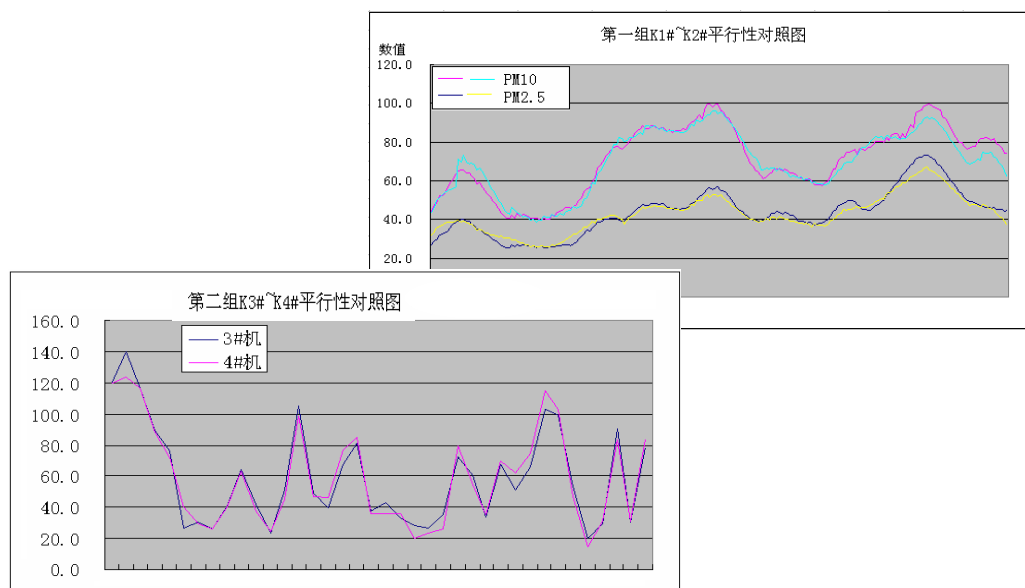


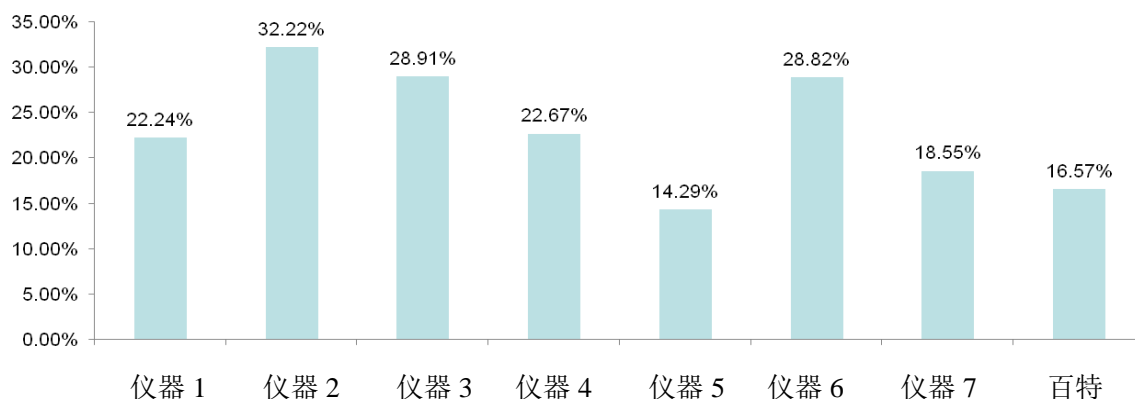
图 7，两组各两台仪器结果一致性比较

表 1 为 8 种仪器比测数据回归分析结果(标准值 : $k=0.85-1.15$ $b=-10-10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ $r \geq 0.93$)。可以看出,百特仪器的 k 值、 b 值

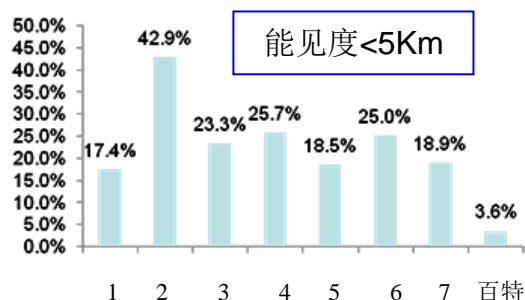
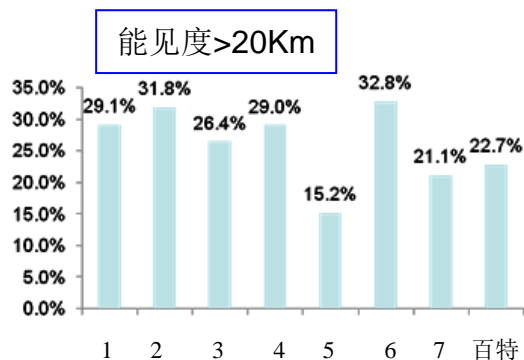
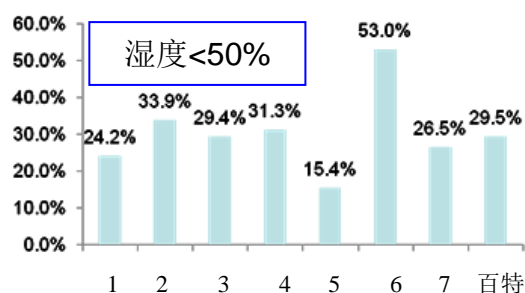
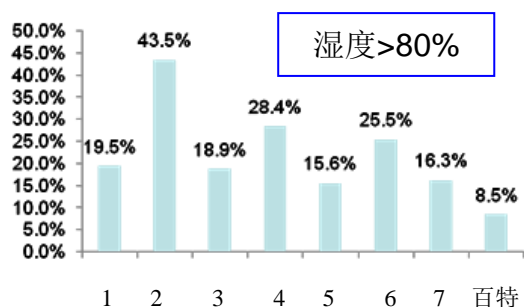
和 r 值都在标准值允许的范围内,表明百特重量法环境空气颗粒物自动监测系统具有良好的准确性。

仪器	数据量	相关系数	结论	仪器	数据量	相关系数	结论
仪器 (1)	手工 121 个	$k=0.92$	不符合	仪器 (5)	手工 120 个	$k=1.04$	符合
	自动 121 个	$b=-1.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$			自动 120 个	$b=-5.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$	
		$r=0.92$				$r=0.94$	
仪器 (2)	手工 121 个	$k=1.20$	不符合	仪器 (6)	手工 80 个	$k=0.82$	不符合
	自动 121 个	$b=-15.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$			自动 80 个	$b=2.56 \mu\text{g}/\text{m}^3$	
		$r=0.83$				$r=0.92$	
仪器 (3)	手工 116 个	$k=0.64$	不符合	仪器 (7)	手工 94 个	$k=0.93$	符合
	自动 116 个	$b=7.24 \mu\text{g}/\text{m}^3$			自动 94 个	$b=-2.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$	
		$r=0.92$				$r=0.93$	
仪器 (4)	手工 120 个	$k=0.82$	不符合	百特	手工 32 个	$k=0.87$	符合
	自动 120 个	$b=2.30 \mu\text{g}/\text{m}^3$			自动 32 个	$b=-0.34 \mu\text{g}/\text{m}^3$	
		$r=0.92$				$r=0.96$	

用有效的手工数据和自动监测数据组成一个有效数据对，分别计算 8 种自动监测仪器的相对误差（图 8），百特重量法自动监测系统的误差为最小之一。



我们对 8 种比测仪器在不同湿度和能见度等条件下的自动监测数据与手工监测数据进行相对误差分析，结果表明：百特重量法仪器自动监测数据的相对误差很小，特别是在高湿度和低能见度条件下的相对误差只有一位数，好于进口和国产的其他仪器。在低湿度和高能见度条件下，百特重量法仪器自动监测数据在 8 种仪器的平均水平，通过进一步试验和分析要找出原因，降低相对误差。



四、数据发布系统

为了适应不同条件用户的需要，本系统设有 GPRS 和互联网两种远程数据传输功能，这就保证了在通常条件下都能实时远程数据传输。远程数据传输的基本流程是每小时向一个有固定的 IP 地址的服务器（电脑）发送一据。这个服务器上运行的数据库软件将传来数据实理，形成日均值、月均值均值等报告。这些报告或起来，或发送给有关政府门。其他用户在自己办公随时上网查询这些监测数

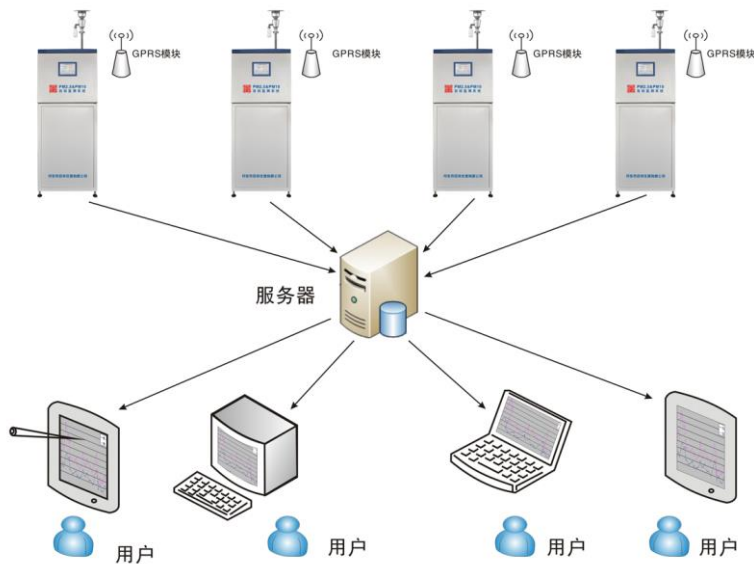


图 9，数据无线传输网络图

五、结论

4. 直接称量法 PM_{2.5} 自动监测系统是用天平直接称量滤膜上 PM_{2.5} 颗粒的重量来计算

中 PM_{2.5} 含量的，它是由中国科学家发明的、具有完全自主知识产权和广阔应用前景的一种新型环境空气 PM_{2.5} 自动监测系统。

5. 系统设有恒温恒湿恒重抗震及除静电功能，称量环境完全符合天平工作条件的要求，具有原理和工作过程与基础验证方法一致，监测数据客观真实，无人值守自动运行，远程数据传输发布等特点。

6. 具有很好的扩展功能。本系统只要更换切割器就可以成为监测 PM₅、PM₁₀、TSP 等项目的仪器。安装双通道切割器可同时监测两种颗粒（如 PM_{2.5}&PM₁₀）。更换大流量气路系统后就变成一台智能采样器，取代需要每天装卸滤膜的手工采样器，实现基础验证自动化。

7. 本系统适合用于环境监测站、气象监测站、空气污染源监测、空气颗粒物样本收集与分析以及其他科研教学等领域。配不同的采样器就能实现 PM_{2.5}、PM₁₀、TSP 和自动采样器，实现一机多用。

参考文献：

- [1] 《环境空气质量标准》（GB3095-2012）和《关于实施〈环境空气质量标准〉（GB3095-2012）的通知》
- [2] 直接称量法 PM_{2.5} 自动监测系统操作手册

The “Dual-Spot” Aethalometer: real-time source apportionment of fossil fuel vs. biomass combustion aerosol

(G. Močnik ¹, L. Drinovec ¹, P. Zotter ², A.S.H. Prévôt ², C. Ruckstuhl ³, J. Sciare ⁴, J.-E. Petit ⁴, R. Sarda Esteve ⁴, A.D.A. Hansen ^{1,5})

¹ Aerosol d.o.o., SI-1000 Ljubljana, Slovenia; ² Paul Scherrer Institut, CH-5232 Villigen, Switzerland

³ inNET Monitoring AG, CH- 6460 Altdorf, Switzerland

⁴ LSCE CNRS-CEA-IPSL, F-91191 Gif-sur-Yvette, France

⁵ Magee Scientific Corp., Berkeley, CA 94704, USA

Abstract: Filter-based measurements of aerosol optical absorption are widely used to determine Black Carbon (BC) concentrations in real time. Measurements at multiple wavelengths (Sandradewi 2008) can identify the contributions from different combustion sources, separating ‘Black Carbon’ (BC) from ‘Brown Carbon’ (BrC). These methods sometimes show non-linearity due to ‘loading effects’ of increasing aerosol deposit on the filter (Gundel, 1984; Weingartner, 2003; Arnott, 2005; Virkkula, 2007). These effects are highly variable and cannot be treated by static algorithms, either in post-processing of the data or fixed in the instrument firmware. A dynamical and auto-adaptive approach is required, in order to capture the details and variability of the aerosol optical properties and allow for accurate real-time source apportionment.

We have developed a new Aethalometer®, Model AE33, in which two parallel sampling channels collect the aerosol simultaneously at different loading rates. Combining the data from the two parallel analyses eliminates the ‘loading effect’ and yields an accurate measurement of BC together with a dynamical value of the non-linearity parameter which is indicative of aerosol properties. These analyses are performed for multiple optical wavelengths spanning the range from 370 nm to 950 nm and with a time resolution as rapid as 1 second. The results show greatly improved analytical performance for measurement of BC. The instrument is network-ready and is designed for both research and routine monitoring operations.

We present results from the use of this new instrument in urban and rural measurement campaigns in Switzerland, France, Austria, and Slovenia. The data show high sensitivity and time resolution, with a complete absence of loading artifacts. We have developed a real-time application based on a published method (Sandradewi, 2008) for source apportionment to separate contributions of biomass and fossil fuel combustion to ambient aerosols.

The diurnal concentrations of black carbon in Klagenfurt, Austria, show a two peak diurnal pattern: a morning peak associated with traffic and an evening peak which starts as traffic dominated, but then emissions from wood combustion start to dominate (Figure 1). The concentrations of all aerosolized carbonaceous matter (CM) apportioned to fossil fuel combustion (CM_{ff}) inside the city show a distinct

enhancement when compared to the background station in the same basin. Wood-smoke, that is the carbonaceous matter apportioned to wood burning (CM_{wb}) shows much smaller variation over the course of the day.

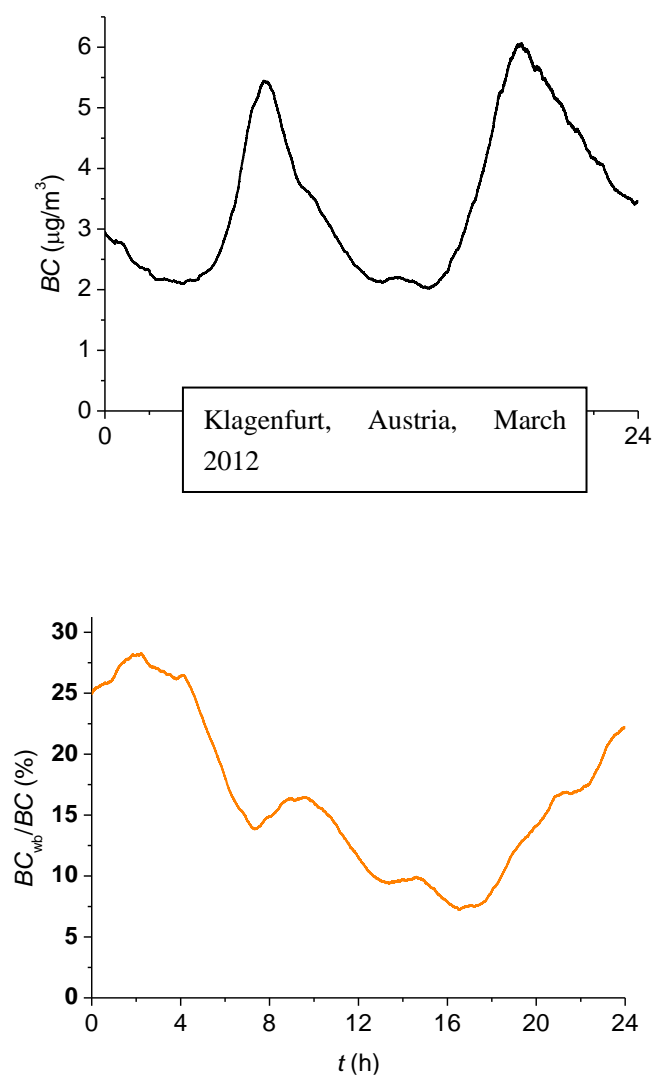


Figure 1. Diurnal variation of BC (top) and the fraction apportioned to wood combustion (bottom).

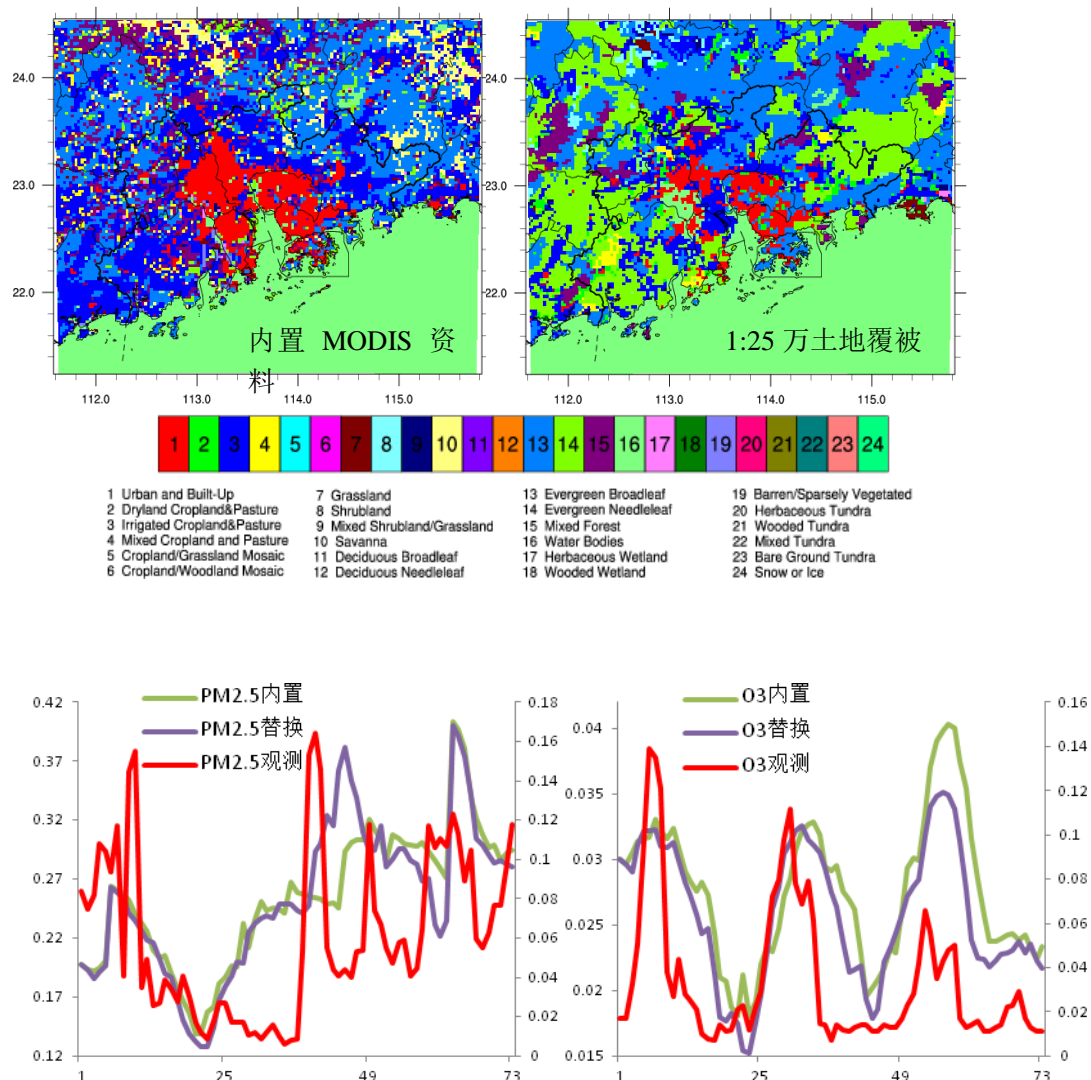
Keywords: black carbon; source apportionment; optical properties; aerosol absorption.

ACKNOWLEDGMENT

The work described herein was co-financed in part by the EUROSTARS grant E!4825 FC Aeth and the Slovenian national grant JR-KROP 3211-11-000519. OC/EC data from Swiss sites were kindly provided by the Federal Office for the Environment (FOEN, MfM-U project). Measurements in France were funded by CNRS, CEA, the EU-FP7 ACTRIS project, the Primequal Predit PREQUALIF project, and the DIM R2DS PARTICULAIR project. Measurements in Slovenia and Austria were funded in part by the PMinter project.

REFERENCES

- Arnott, W. et al. (2005), *Aerosol Sci. Technol.* **39**, 17-29.
- Gundel, L.A., et al. (1984), *Sci. Total Environment* **36**, 197.
- Sandradewi, J. et al. (2008), *Environ. Sci. Technol.* **42**, 3316.
- Virkkula, A. et al., (2007), *J. Air & Waste Manage. Assoc.* **57**, 1214.
- Weingartner, E., et al. (2003), *J. Aerosol Sci.* **34**, 1445.



关键词: WRF/Chem, 土地覆被改变, 数值模拟

项目资助: 广东省自然科学基金重点项目 (S2012020011044)

人为活动对室内空气质量的影响分析

(郭伟, 程燕*, 晁攸闯, 樊巍巍)

西安交通大学 人居环境与建筑工程学院 地球环境科学系, 西安, 710049;

*通讯作者: 程燕, 邮箱: chengyan@mail.xjtu.edu.cn

摘要: 为了探讨人为活动对导致室内环境空气质量恶化的影响程度, 分析研究不同人为活动对室内颗粒物的贡献, 为人们科学从事室内活动, 提高室内空气质量提供依据。作者于 2012 年 4 月选择西安交通大学兴庆校区五个代表性人为活动点为监测点, 同步实时监测室内颗粒物数浓度和 $PM_{2.5}$ 质量浓度的变化, 并记录人为活动和相关通风信息。采样结果显示不同人为活动产生的颗粒物数浓度和 $PM_{2.5}$ 质量浓度有所差异。其中食堂所测平均数浓度和平均质量浓度分别为 $242266 \text{ particles} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、 $124.2 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 远远高于其他室内活动对颗粒物浓度的影响, 其值分别是打印店、图书馆、健身房、宿舍正常观测值平均值的 3.1、1.7 倍, 3.8、4.5 倍, 3.6、1.6 倍, 3.9、1.6 倍。在各项人为活动中, 拖地时产生的颗粒物数浓度和质量浓度最低。人们在进行室内活动时, 特别是烹饪等污染物排放量较高的活动, 应尽量缩短工作时间, 同时加强通风, 降低在高危污染环境中的暴露风险。

关键词: 人为活动, 颗粒物数浓度, $PM_{2.5}$

The analysis of human activities impact on indoor air quality

Abstract: To investigate air quality deterioration in the indoor environment which human activities cause and analyze the difference they contribute, which may supply the basic data for people engaged in indoor activities scientific and improving indoor air quality. Five representative places in Xi'an Jiaotong university were selected for monitoring point during April 2012. Number concentration and $PM_{2.5}$ mass concentration changing were monitored at same time and human activities and related ventilation information were recorded. The sampling results show that different human activities caused the different particle number concentration and $PM_{2.5}$ mass concentration. The dining hall particle number average concentration and $PM_{2.5}$ mass average concentration were $242266 \text{ particles cm}^{-3}$ and $124.2 \mu\text{g m}^{-3}$, respectively. It's far higher than other indoor activities, expect mop the floor. People should shorten working hours and enhance ventilation to reduce risk during they exposure in high-risk environmental pollution, especially the higher emissions of pollutants activity, such as cooking.

Keywords: human activities; number concentration; $PM_{2.5}$

随着生活方式与工作方式的改变,室内已经成为人们生存和活动的重要场所。研究发现,现代社会中人们 80-90%的时间是在室内度过[1]。在这样的背景下室内空气质量在很大程度上影响人体健康,人们吸收空气中的有害物质,可以引起头痛、恶心、呕吐、抽搐、呼吸困难等,长时间接触可致癌,诱发流产、胎儿畸形和生产发育迟缓等疾病[2]。室内空气污染主要包括可吸入颗粒物、灰土、花粉等悬浮固体污染物和气体污染物[3]。

颗粒物是空气中最重要污染物之一,我国大多数地区空气首要污染物就是颗粒物[4]。室内颗粒物浓度除了受外界大气交换进入室内影响以外,室内人为活动是一个重要的来源。从而了解室内人为活动对室内颗粒物的影响具有十分重要的意义。本文通过对某校食堂 $PM_{2.5}$ 和颗粒物(空气动力学等效直径小于 $1\mu m$ 的颗粒物)数浓度实时监测,研究人为活动(人的来回走动、烹饪、打扫卫生、打印、健身)对室内 $PM_{2.5}$ 质量浓度和颗粒物数浓度的影响特征,总结各种活动对室内颗粒物污染特征的影响,并进行了多组对照试验,以期达到更好的研究结果。

1 样品采集与分析

1.1 方法与仪器

本实验于 2012 年 4 月选择在西安交通大学兴庆校区,监测点为西食堂学二食堂,对照监测点为学生西-16 宿舍、新尚健身房、钱学森图书馆社会科技阅览室、红峰物资中心打印店,五个监测点的基本情况如表 1.1。为避免由于采样点位置、数量以及高度所造成的影响,本次试验所选取的采样点距地面 1.5m 左右,距离墙面等大于 1.5m,远离各种通风设备。

本次试验采用 TSI 公司生产的 P-Trak[®] 超细粒子计数器 8525 实时监测室内颗粒物数浓度的变化特征;采用 DustTrakTM 8530 气溶胶监测仪对 $PM_{2.5}$ 质量浓度随人类活动的变化特征进行实时监测。DustTrakTM 8530 气溶胶监测仪采用光散射法测定 $PM_{2.5}$ 的质量浓度,并采用传统的滤膜称重法进行校准。采样时间考虑到不同场所的主要活动有所差异,为了采样不失一般性,每次测试一个场所,每个场所测试三天到四天,分别记作 day1、day2、day3、day4,并且每天监测八小时以上,监测时间段包括学生活动高峰期和低峰期,但根据不同场所的性质有所差异。具体安排见表 1。

表 1 五个监测点基本情况介绍

Tab.1 Introduced the basic situation of the five monitoring sites

采样地点	所在楼层	面积(m^2)	体积(m^3)	通风设备	运行状态	门/窗	开关状态	监测时间	标记	采样时间段
宿舍	5	25	75	1 台吊扇	关	1/2	门: 关 窗: 开	2012-4-6	day1	8:00-20:00
								2012-4-7	day2	
								2012-4-8	day3	
								2012-4-23	day4	
健身房	-1	166	498	8 台吊扇, 8 个排气扇	吊扇: 关 排气扇: 开	1/24	门: 开 窗: 开	2012-4-9	day1	14:30-22:30
								2012-4-10	day2	
								2012-4-11	day3	
图书	3	362	1811	14 台吊扇,	吊扇: 关	2/56	门: 开	2012-4-12	day1	13:30-

馆				2 台空调	空调：关		窗：开	2012-4-17	day2	21:50
								2012-4-18	day3	
打印							门：开	2012-4-19	day1	13:30-
店	1	312	1404	无		3/1	窗：开	2012-4-20	day2	21:50
								2012-4-21	day3	
							门：开	2012-4-22	day1	10:30-
食堂	1	674	5392	4 台空调	关	2/13	窗：开	2012-4-24	day2	19:00
								2012-4-25	day3	

1.2 质量保证

当监测环境颗粒物的特性与测试尘差别较大时，P-Trak®8525 读数并不能反映颗粒物的真实质量浓度。为了增加监测实验的测量精确度，本研究采用 MiniVolTA S®空气采样器与 Dust-TrakTM (Model 8530) 同时监测室内 PM_{2.5} 质量浓度，将两个仪器的采样结果进行对比，获知校准系数 k (三个组别进行校准；系数 k 均值：2.13±0.42)，然后对五个监测场所的室内 PM_{2.5} 质量浓度进行同比例系数校准。

采样器在采样前进行流量标定，以确保采样流量的准确可靠。滤膜称重法选取直径为 47mm 的特氟隆滤膜(Teflon)收集颗粒物样品，使用灵敏度为 0.001mg 的电子微量天平(Sartorius, ME 5-F)进行前后两次称重。同时为保证测试结果的准确性，每次称重前需将滤膜置于温度和湿度分别为 20-30℃和 40-50%的恒温恒湿箱至少 24 小时至恒重，误差范围内取两次称重的平均值作为滤膜采样前的质量。

2 结果分析

2.1 不同室内环境颗粒物数浓度和质量浓度对比

五个监测点所收集的数据从颗粒物数量浓度和 PM_{2.5} 质量浓度两方面进行整理总结。具体如表 2 颗粒物数浓度总结表和表 3 PM_{2.5} 质量浓度总结表。

表 2 显示，食堂观测到的平均数浓度 (75708particles • cm⁻³) 远远高于其他室内活动对颗粒物数浓度的影响，其值是打印店 (24425 particles • cm⁻³) 的 3.1 倍、图书馆 (19821particles • cm⁻³) 的 3.8 倍、健身房 (20791particles • cm⁻³) 的 3.6 倍、宿舍 (19396particles • cm⁻³) 的 3.9 倍，可见烹调对室内小超细颗粒物 (UFPs, 粒径小于 1 μm) 有重要贡献。食堂、健身房、图书馆监测值波动较大，最大值分别是最小值的 12.5 倍、11.2 倍、2.9 倍，说明了烹饪方式、运动和人为走动对室内颗粒物会产生较大波动影响。宿舍、打印店等场所人为活动变化较弱，所以其室内颗粒物的变化没有那么明显，也进一步说明了人为活动确实对室内环境质量有很大的影响。宿舍最后一天进行的建筑活动可能主要是对粗粒子颗粒物有影响，因此观测到 PM_{2.5} 质量浓度的大幅度上升，但是该活动对小于 1um 的颗粒物影响不大 (P-Trak 测量范围为 0.02—1um)，所以没有观测到数浓度的显著升高。

表 2 颗粒物数浓度表^a

Tab.2 Particle number concentration table

采样场所 ^b	个数	均值±标准差	最小值	第 5 百分位 数浓度	中值	第 95 百分位 数浓度	最大值
大学宿舍							
day1	576	18841±2033	10034	15448	19060	22315	23456
day2	519	18757±5073	11326	12303	17328	29450	31000
day3	628	20432±2276	16886	17412	20548	24416	28123
day4	346	20984±3729	14093	14819	20514	26811	28575
all	2254	19396±3409	10034	14000	19063	26568	26568
健身房							
day1	668	11266±4082	4835	6005	10956	19298	28795
day2	489	30428±9207	15783	20744	26766	50179	57621
day3	468	24316±9601	6290	7678	27335	38125	39398
all	1625	20791±11300	4835	6327	20750	39724	57621
图书馆							
day1	438	20211±3986	15758	16017	18940	26942	28450
day2	478	18279±3340	14918	15211	16703	23556	42873
day3	475	21014±2636	15055	16676	21501	25027	28400
all	1391	19821±3542	14918	15386	19725	26507	42873
打印店							
day1	470	21057±4385	13933	14548	21235	28560	42700
day2	472	26951±3850	20598	21328	27195	33094	35715
day3	467	25268±6951	12748	14958	26415	36593	47480
all	1409	24425±5789	12748	15380	24210	33513	47483
大学食堂							
day1	461	60980±33887	24873	25742	55933	123769	145416
day2	457	71623±33630	19395	22480	73623	129705	193583
day3	467	94226±44792	32365	39768	91645	177143	242266
all	1385	75708±40290	19395	25780	72460	146436	242266

注解：a 采样数据单位为 particles·cm⁻³，b day1, day2, day3, day4 指监测点的采样天数顺序

由表 3 可以看出宿舍中观测到的最大 PM_{2.5} 质量浓度是最小 PM_{2.5} 质量浓度的近 20 倍，这是由于在宿舍监测的第四天（day4）内发生了线路改造施工活动所致；同样可以观测到食堂的最大 PM_{2.5} 质量浓度是最小 PM_{2.5} 质量浓度的近 30 倍，这两个场所监测到 PM_{2.5} 质量浓度的比其他三个场所产生的 PM_{2.5} 质量浓度大的多。其中监测图书馆的第二天（day2），室外空气环境状况与监测第一

天(4-12)、第三天(4-18)基本相同,处于二级标准以上,但监测结果显示数据偏大,这是由于图书馆周围草坪上进行的割草活动所造成的。而另外两天(day1,day3)室外颗粒物污染较轻,为正常数据。监测宿舍的第四天,由于宿舍内安装空调,有大量的扬尘,致使所检测的 $PM_{2.5}$ 质量浓度数据都有所增大,也是个特例。健身房的第一天是个阴雨天,湿度较大,空气中所含的降尘小,致使所监测的数据有所偏小,这是因为降水对空气污染有净化作用,降水越强,降水时间越长,降水后空气污染物浓度越低,保持低浓度的时间也会越长^[5]。只有宿舍、图书馆为特殊情况,其他皆为正常,去除特殊情况后(宿舍 day4 和图书馆 day2),其空气环境中 $PM_{2.5}$ 质量浓度图书馆>打印店>宿舍>健身房>食堂。食堂所测平均数浓度和平均质量浓度分别为 $242266 \text{ particles cm}^{-3}$ 、 $124.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,远远高于其他室内活动对颗粒物浓度的影响,其值分别是打印店、图书馆、健身房、宿舍正常观测值平均值的 3.1、1.7 倍,3.8、4.5 倍,3.6、1.6 倍,3.9、1.6 倍。

综合以上由此可以得出,食堂中烹饪活动相比于其它活动对室内颗粒物数浓度和 $PM_{2.5}$ 质量浓度贡献都很大。同时说明了人为活动的存在确实对室内环境具有影响。此外与现行室内空气质量标准(GB/T 18883-2002)作比较,标准规定可吸入颗粒物 PM_{10} 的最高限度为 $150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,而对监测点所测数据表明,食堂内仅 $PM_{2.5}$ 一项检测值在 95%时都达到 $266 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (4 天平均值)。由此可见,食堂内的环境急需改善。

 表 3 $PM_{2.5}$ 质量浓度表^a

 Tab.3 $PM_{2.5}$ mass concentrations

采样场所 ^b	个数	均值± 标准差	最小值	第 5 百分位		第 95 百分位	
				数浓度	中值	数浓度	最大值
大学宿舍							
day1	642	77.6± 37.0	29.1	31.9	65.7	127.7	149.8
day2	674	50.6± 17.4	35.2	37.1	42.7	92.0	108.5
day3	592	106.3± 48.8	43.2	44.6	82.6	171.5	183.1
day4	346	181.0± 23.8	106.6	156.8	180.8	208.6	443.7
all	2254	107.1± 47.6	29.1	38.0	87.3	152.1	443.7
健身房							
day1	713	45.4± 7.6	35.2	35.2	45.1	59.2	78.4
day2	489	87.7± 9.4	68.1	77.0	85.4	104.2	110.8
day3	468	116.4± 45.1	30.0	183.6	135.7	172.3	183.6
all	1670	77.7± 38.9	30.0	35.7	70.4	148.4	183.6
图书馆							
day1	438	19.0± 6.3	14.6	15.0	16.9	26.3	87.8
day2	478	236.8± 18.6	173.7	195.3	239.0	262.0	271.4
day3	479	35.6± 10.1	21.1	22.5	33.8	50.7	54.0

采样场所 ^b	个数	均值±标准差	最小值	第 5 百分位		第 95 百分位	
				数浓度	中值	数浓度	最大值
all	1395	99.3±100.3	14.6	15.5	35.2	255.4	271.4
打印店							
day1	480	106.6±45.3	60.1	63.8	89.0	200.5	254.9
day2	480	61.1±8.7	50.7	52.6	57.3	80.3	83.6
day3	474	56.2±15.9	33.3	35.2	52.6	92.9	106.1
all	1434	74.7±36.2	33.3	43.0	62.2	153.5	254.9
大学食堂							
day1	464	167.7±56.2	90.1	101.9	150.5	259.9	344.6
day2	482	100.9±67.7	37.1	38.5	77.7	241.2	427.2
day3	469	105.0±98.9	23.0	23.9	67.1	300.0	746.5
all	1415	124.2±82.2	23.0	25.4	104.7	264.4	746.5

注解：a 采样数据单位为 $\mu\text{g m}^{-3}$ ，b day1, day2, day3, day4 指监测点的采样天数顺序

2.2 人为活动引起污染物的浓度特征

2.2.1 颗粒物数浓度与 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的变化

图 1 所示为食堂第二天（day2）监测期间的颗粒物浓度变化趋势。由图 1 可知监测期内，室内颗粒物的数浓度、 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度波动很明显（分别由最大值约 150000、710 降至 28000、200），且颗粒物数浓度与 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度变化趋势存在着一致性。颗粒物的浓度有两次明显的上升下降过程。

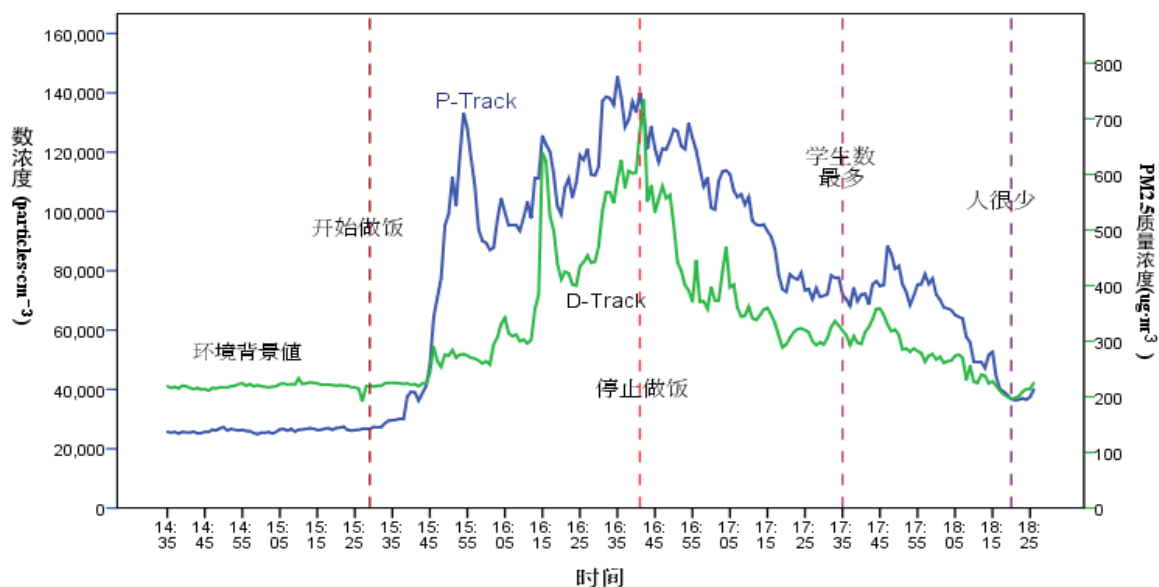
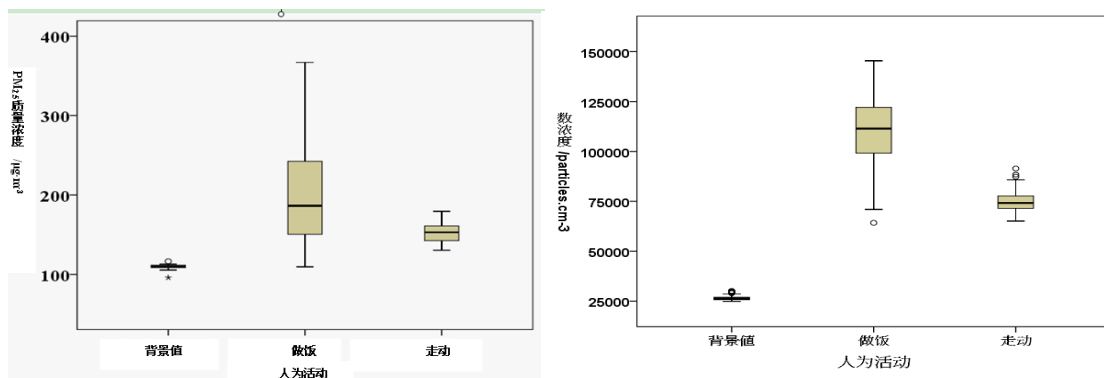


图 1 食堂颗粒物数浓度、 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度变化趋势（2012-4-22）

Fig.1 The variations of particulate number concentrations and $\text{PM}_{2.5}$ mass concentrations in the student canteen

第一次上升出现在下午 15:45 左右, 在 14:00 达到最大值。原因是 15:30 开始的人为烹饪活动导致, 16:55 开始下降是因为是停止做饭或少数商户做饭的缘故。第二次上升出现在 17:45 左右, 是因为 17:35 左右出现最大规模的学生用餐、大量人员流动导致, 之后由于用餐人数趋于减少导致了第二次下降出现。此外可以发现 $PM_{2.5}$ 质量浓度相对于颗粒物数浓度的变化有一定的延迟, 当室内开始烹饪时(如图 1 所示 start cooking 时刻), 室内颗粒物数浓度立刻升高, 而 $PM_{2.5}$ 质量浓度大约在 15min 以后开始升高。这是由于颗粒物数浓度在线监测仪 P-Trak 的测量颗粒物粒径范围为 $0.02-1\mu m$, 而颗粒物质量浓度在线监测仪 DustTrak 使用 $2.5\mu m$ 的撞击采样头, 其测量粒径为小于 $2.5\mu m$, 烹饪过程开始时先产生大量的细颗粒物(粒径小于 $1\mu m$), 随后超细颗粒物不断复合变成粒径较大的细颗粒物(粒径 $2.5\mu m$ 左右), 这个过程需要一定时间, 所以 $PM_{2.5}$ 质量浓度会较颗粒物数浓度有一定的延时升高。同理 $PM_{2.5}$ 质量浓度的衰减过程相对于颗粒物数浓度也有一定延时。

通过对烹饪、人的走动以及背景值的 $PM_{2.5}$ 质量浓度和颗粒物数浓度分别作箱线图, 如下所示



(图 2a、图 2b);

a $PM_{2.5}$ 质量浓度箱线图

b 颗粒物数浓度箱线图

Fig.2 a $PM_{2.5}$ mass concentration box plot Fig.2 b Particle number concentration box plot

图 2 烹饪、人的走动以及背景值箱线图

Fig.2 Cooking, walking and background box plot

由图2a、图2b可知当室内不存在人为活动时, 室内颗粒物污染水平较低, 并保持较稳定的状态($PM_{2.5}$ 质量浓度: 219.7 ± 5.0 ; 颗粒物数浓度 26620.2 ± 1236.0); 人的来回走动所产生的颗粒物数浓度和 $PM_{2.5}$ 质量浓度相对烹饪活动也比较集中($PM_{2.5}$ 质量浓度: 304.4 ± 25.6 ; 颗粒物数浓度 74863.0 ± 5524.0); 而烹饪过程中所产生的颗粒物数浓度以和 $PM_{2.5}$ 质量浓度的分布则表现得较为分散($PM_{2.5}$ 质量浓度: 413.2 ± 118.9 ; 颗粒物数浓度 111560.6 ± 16155.7)。

这可能是由于食堂烹饪种类较多, 不同类型的烹饪方式、使用的燃料可能会产生不同粒径的颗粒物, 如Christopher等人针对8类烹饪活动所产生的颗粒并给出了具体的粒径分布, 发现 $0.5\mu m$ 以下的颗粒占了绝大多数, 油炸产生的颗粒物粒径主要集中在 $0.1-0.5\mu m$, 烘烤(气燃料)产生的粒径大小则主要集中在 $0.02-0.5$ (粒径在 $0.02-0.1$ 的占大多数)^[6]。需要注意的是颗粒物的粒径越小, 其化学成分越复杂、毒性越大, 这是因为小颗粒物的巨大表面积使其能吸附更多的有害物质, 并能使毒性物质有更高的反应和溶解速度^[7]。

图 3 为 2012 年 4 月 19 日(采样第一天)在打印店实时监测的数据, 从中可以看到颗粒物数浓

度以及浓度随时间变化的过程, 颗粒物数浓度和 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度大体由 13 点左右开始下降, 这是由于打印店内的人流量和打印工作开始下降的缘故, 到达晚上 20 点左右重新上升至最高污染水平。其中颗粒物浓度在 16 点左右达到过小高峰, 伴随的 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度也有所上升(存在一定的延迟时间), 这是因为下午第二大节课 (16: 10 开始) 有学生去打印店里打印资料的缘故。晚上 20 点后随着人为活动的逐渐减弱, 其室内颗粒物和 $\text{PM}_{2.5}$ 又逐渐降至环境背景值。

对比图 1 与图 3 可知, 打印店内颗粒物数浓度和 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度变化状况与食堂变化存在差异。而这也是因为打印店与食堂的属性差异导致的人为活动时间的差异所引起。通过调查发现打印店工作高峰一般集中在 13 点左右和晚上 20 点左右, 而这些调查结果也与图 4 中污染物浓度峰值时间点相符合。以上两图可知由于人为活动 (特别是烹饪活动) 很大程度的影响了室内环境, 由于人为活动的存在可使其内污染水平快速增强, 人为活动的减弱的同时也会使其内环境恢复至污染前水平。应该引起注意的是大量的颗粒物以及附着在上面的菌原体是人类健康的巨大威胁, 所以在室内人为活动高峰期时应该加强通风。

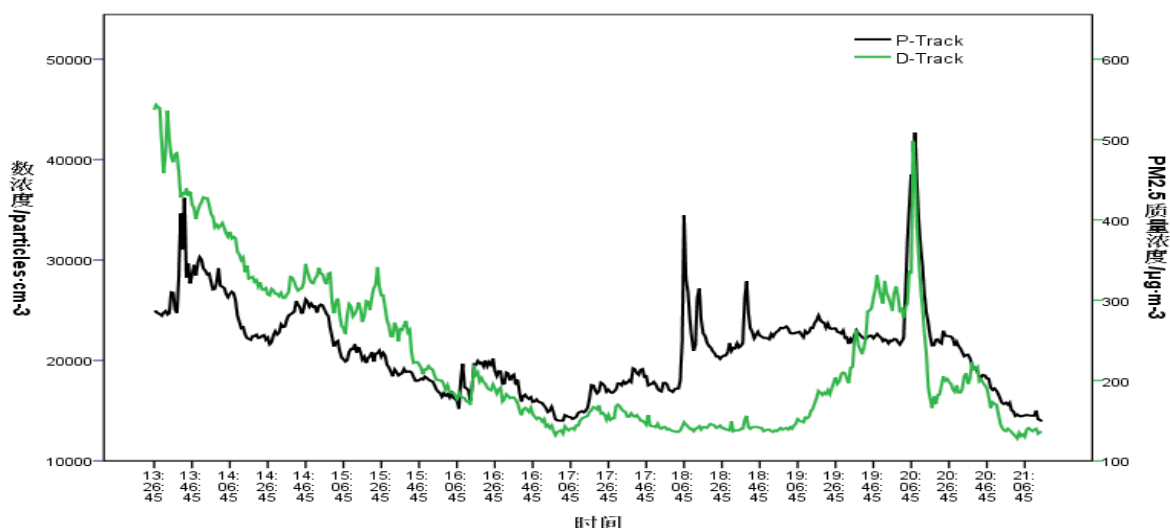


图 3 打印店颗粒物的数浓度、 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度变化趋势图 (2012-4-19)

Fig.3 The variations of particulate number concentrations and $\text{PM}_{2.5}$ mass concentrations in the printing room

2.2.3 室内颗粒物数浓度与 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的相关分析

为了分析判断室内颗粒物数浓度与 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的相关性, 本文采用统计学 Pearson 相关分析方法。Pearson 相关分析是一种双变量相关分析方法, Pearson 相关系数 (r), 又称积矩相关系数, 适用于评价两个连续变量是否线性相关。 r 值介于 -1 到 +1 之间, 绝对相关系数越接近 1, 数据点越紧密地落于一条直线上, 如果相关系数接近 0, 则表明不存在线性关系。以室内颗粒物数浓度、 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度为检验量, 对这两个变量进行 Pearson 双变量相关性检验, 结果如表 4 所示, 双变量的 Pearson 相关分析的双侧渐近概率 (Asymp.Sig.(2-tailed)) p - 值大多数情况都小于 0.05, 即在多数情况下, 室内颗粒物数浓度与 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度显著相关。从表 4 中可以看出, 食堂、图书馆的颗粒物数浓度和 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的 Pearson 相关系数比其他四个监测场所的值高, 而且都呈现正相关; 其中宿舍第一天 (day1)、健身房的第二天 (day1) 测试结果与打印店第三天 (day3) 的测试结果显示颗粒

物数浓度与 $\text{PM}_{2.5}$ 数浓度不存在显著相关关系；其他几天所测结果显示颗粒物的数浓度与 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度呈现正相关，都是在显著性水平 $\alpha=0.01$ （双侧）上显著相关。正常情况下，室内颗粒物数浓度应与质量浓度呈正相关，但是根据表 4，宿舍第一天（day1）、健身房的第一天（day1）测试结果与打印店第三天（day3）的测试结果显示颗粒物数浓度与 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度不存在显著相关关系，再根据所记录的监测当天天气，发现这三天都出现了阴雨天气，可能是由于室外的阴雨天气对室内颗粒物的数浓度和 $\text{PM}_{2.5}$ 的质量浓度的影响程度不一致，从而导致颗粒物数浓度与 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度变化不同步。

表 4 五种监测场所室内的颗粒物数浓度和 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的 Pearson 相关系数（r）

Tab.4 Pearson correlation coefficients between particle number concentration and $\text{PM}_{2.5}$ mass concentration

监测场所	Day1		Day2		Day3		Day4	
	r	Sig. ^a	r	Sig.	r	Sig.	r	Sig.
宿舍	-0.381	0.000	0.710**	0.000	0.365**	0.000	0.484**	0.000
健身房	-0.032	0.407	0.275**	0.000	0.885**	0.000	-	
图书馆	0.220**	0.000	0.438**	0.000	0.505**	0.000	-	
打印店	0.657**	0.000	0.394**	0.000	-0.056	0.230	-	
食堂	0.622**	0.000	0.700**	0.000	0.599**	0.000	-	

**、在 0.01 水平（双侧）上显著相关 a 双侧渐近概率（Asymp. Sig. (2-tailed) 显著性

2.2.3 不同人为活动的分析

根据监测期间的现场记录单所记录的活动详细情况，利用 t - 检验、单因素方差分析（One-Way ANOVA）等统计方法对五个监测场所的监测数据进行详细分析，归纳总结出了大约有 55 项人为活动对室内颗粒物数浓度、 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度有显著性影响；可以将这些影响室内颗粒物浓度的人为活动归纳为 11 类不同的活动，其中包括一项室外活动（割草机割草），如表 5。表 5 所示为不同室内人为活动的发生时间段数、颗粒物数浓度以及 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的背景均值、平均最值（根据观测数据曲线确定为最大或最小值）。

表 5 不同人为活动对颗粒物的数浓度、 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的影响（发生源）

Tab.5 Impact of human activities on the concentrations of particle number and PM _{2.5} mass					
室内 主要活动	N（时段数）	数浓度/particles·cm ⁻³		PM _{2.5} 质量浓度/ug·m ⁻³	
		平均背景值	平均最值 [°]	平均背景值	平均最值
宿舍					
吹头	2	22267	23175	87.9	90.0
扫地	4	16501	26013	161.9	292.9
拖地	4	22785	13565（Min）	261.9	155.7（Min）
线路改造	2	19485	28575	109.9	450.0
健身房					
健身	6	20791	57621	78.8	186.2

室内 主要活动	N（时段数）	数浓度/particles·cm ⁻³		PM _{2.5} 质量浓度/ug·m ⁻³	
		平均背景值	平均最大值 ^a	平均背景值	平均最大值
图书馆					
人员走动	12	17238	28753	30.0	56.7
开窗	3	18724	23065	35.0	43.3
拖地	3	22456	19450	41.6	37.6
打印店					
打印	9	25268	47483	62.0	109.0
食堂					
烹饪	3	25675	145416	106.7	304.3
人走动	6	21166	98985	84.8	415.7
室外活动					
割草	1	22175	42873	203.8	309.5

a 根据观测数据时的时间变化曲线确定为最大 (Max) 或最小 (Min), 来判断活动是否导致浓度升高

从表 5 可以看出, 大部分的活动都会使室内颗粒物数浓度和 PM_{2.5} 质量浓度升高。并且不同的活动对室内颗粒物数浓度的影响程度差异很大, 有些活动可以使室内颗粒物数浓度升高较大的幅值。表 5 中对宿舍的发生源分析显示, 扫地活动 (平均最大值: 26103particles cm⁻³, 背景均值: 16501particles cm⁻³)、线路改造活动 (平均最大值: 28575particles cm⁻³, 背景均值: 19485particles cm⁻³) 对宿舍空气的影响要明显高于吹头活动 (23175particles cm⁻³, 背景均值: 22267particles cm⁻³)。同样图书馆中不同的人为活动, 由于所处环境条件的差异, 也会对其室内环境产生不同的影响。人员走动所引起的数浓度变化 11515particles cm⁻³ (人员走动时最高值 28753particles cm⁻³-背景值 17238particles cm⁻³) 要比开窗引起的图书馆室内环境浓度变化值 431particles cm⁻³ (23065particles cm⁻³, 背景均值: 18724particles cm⁻³) 大, 比率接近为 26.8 倍。食堂由于其烹饪活动特殊性, 其烹饪活动所引起的食堂室内环境变化值 11941particles cm⁻³ 是人员走动引起的变化值 77891particles cm⁻³ 的 1.5 倍。此外在对割草活动的分析, 可以发现, 室外环境的人为活动也会对室内颗粒物数浓度有较大影响, 如割草 (平均最大值: 42873 particles cm⁻³, 背景均值: 22175 particles cm⁻³), 会使室内颗粒物数浓度达到背景值的近 2 倍。而有些活动会使室内颗粒物数浓度下降, 如拖地在宿舍、图书馆都在一定程度上使室内的颗粒物数浓度有所下降。以宿舍的拖地活动为例, 下降到接近背景值的二分之一 (平均最小值: 13565 particles cm⁻³, 背景均值: 22785 particles cm⁻³); 显然, 这些降低室内颗粒物浓度的日常活动有利于改善室内颗粒物污染状况, 提升室内空气质量, 有益身体健康。

与人为活动对室内颗粒物数浓度影响相比, 对室内 PM_{2.5} 质量浓度的发生源研究显示了类似的结果, 即不同的活动对室内 PM_{2.5} 质量浓度的影响也存在很大的差异。有些日常活动可以使室内 PM_{2.5} 质量浓度升高很多倍, 如宿舍内的扫地活动使空气中的 PM_{2.5} 质量浓度上升了 1.8 倍 (平均最大值: 292.9 ug m⁻³, 背景均值: 161.9 ug m⁻³), 线路改造活动则上升的更多, 为 4.1 倍 (平均最大值: 450.0

$\mu\text{g m}^{-3}$, 背景均值: $109.9 \mu\text{g m}^{-3}$)。对食堂 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度有主要影响的人走动、烹饪活动分别使环境背景值上升了 3.9 (上升值-背景值= $330.9 \mu\text{g m}^{-3}$ 是) 和 1.9 倍 (上升值-背景值= $197.6 \mu\text{g m}^{-3}$)。对比食堂内的数浓度和 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度发生源分析发现, 走动对 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的影响比烹饪活动高; 而烹饪对数浓度影响比走动高。这是因为烹饪产生的颗粒大多是细颗粒^[6], 较小的颗粒特别是超细颗粒 ($\text{PM}_{0.1}$), 尽管质量浓度微乎其微, 但往往具有较高的计数浓度; 并且往往富集了各种有害物质, 对人体危害极大^[8]。

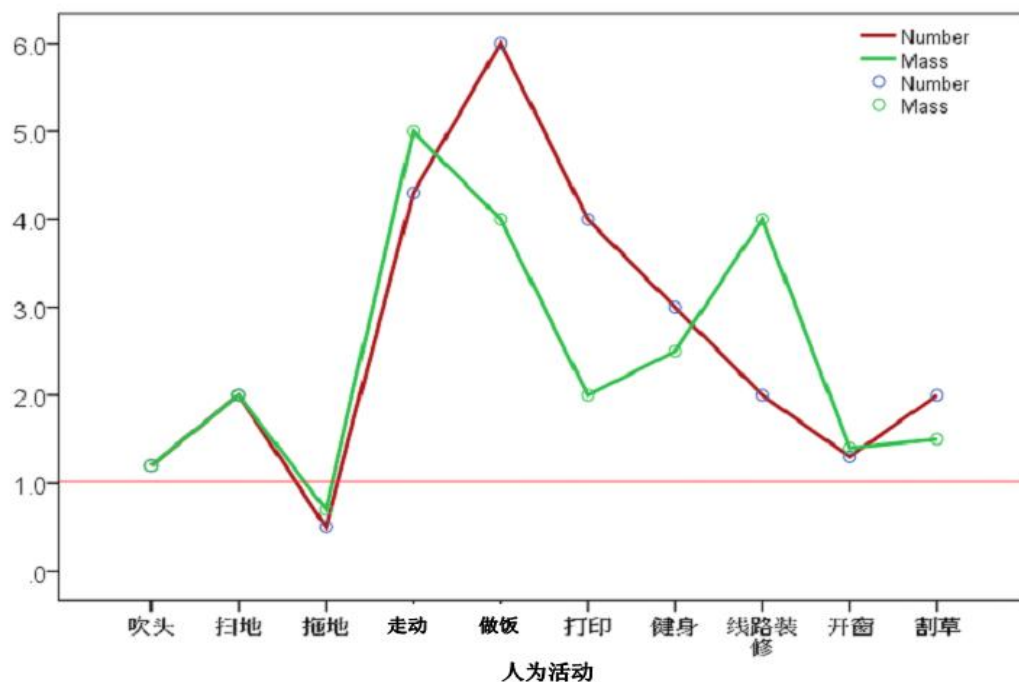


图 4 不同人为活动对室内颗粒物的影响

3 结论

(1) 有些日常活动可以使室内颗粒物数浓度急剧升高, 但 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度变化并不明显; 相反, 有些日常活动可以使室内 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度急剧升高, 但颗粒物数量浓度变化并不明显; 有些活动却可以使室内颗粒物数浓度和 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度同时显著升高, 比如, 健身活动。这意味着不同类型的室内活动产生的颗粒物粒径并不相同。比如, 烹饪 (烹饪) 活动会使室内颗粒物数浓度急剧升高, 但 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度并没有数浓度增加的明显, 分别为背景值得 7 倍、3 倍; 室内线路改造装修活动会使室内 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度急剧升高, 为背景值得 4 倍; 但是颗粒物数浓度变化并不是很明显, 为背景值的 1.5 倍。

(2) 相同类型的活动在不同的室内环境中对室内颗粒物数浓度和 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的影响并不相同。例如, 在宿舍和图书馆中, 拖地活动对其颗粒物数量浓度和 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度影响程度存在较大差异, 拖地活动对图书馆的颗粒物数浓度 (平均最小值: $22456 \text{ particles cm}^{-3}$, 背景均值: $19450 \text{ particles cm}^{-3}$) 和 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度 (平均最大值: $41.6 \mu\text{g m}^{-3}$, 背景均值: $37.6 \mu\text{g m}^{-3}$) 并无太大的影响作用; 而拖地活动使宿舍中颗粒数浓度和 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度分别由背景值 $22785 \text{ particles cm}^{-3}$ 和 $261.9 \mu\text{g m}^{-3}$ 下降到 $13565 \text{ particles cm}^{-3}$ 和 $155.7 \mu\text{g m}^{-3}$; 这可能与室内颗粒物的数浓度和 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度背景值关系