

光学学报

基于船载测量亚微米海洋气溶胶粒径分布特征分析

汤沛^{1,2}, 邵士勇^{1*}, 刘强¹, 许满满^{1,2}, 王海旭¹, 韩永³

¹中国科学院合肥物质科学研究院安徽光学精密机械研究所中国科学院大气光学重点实验室, 安徽 合肥 230031;

²中国科学技术大学研究生院科学岛分院, 安徽 合肥 230026;

³中山大学大气科学学院, 广东 珠海 519000

摘要 基于南海北部海域开展的走航观测, 测量了颗粒直径为 14~680 nm 的气溶胶数浓度, 分析了气溶胶数浓度时空分布、粒径分布特征。以核模态、Aitken 核模态和积聚模态为基础, 统计了气溶胶粒径谱谱型并对其分布模式进行了对数正态拟合。同时, 讨论了航程中遭遇的一次冷锋过程对气溶胶数浓度、粒径和组分分布的影响。结果表明: 沿海海域气溶胶总数浓度超过 6800 cm^{-3} , 远海海域气溶胶总数浓度约为 1700 cm^{-3} ; 海洋气溶胶中位数粒径谱符合对数正态分布, 近海气溶胶多为双峰型, 峰值数浓度在 200 cm^{-3} 左右, 而远海气溶胶多为单峰型, 峰值数浓度在 $60\sim 100 \text{ cm}^{-3}$ 之间; 冷锋过程前的气溶胶样品属于海源气溶胶, 呈现海洋本底气溶胶特征, 而冷锋过程后的气溶胶样品为受台湾岛污染影响的陆源气溶胶。

关键词 海洋光学; 海洋气溶胶; 亚微米颗粒; 数浓度; 粒径分布; 对数正态分布

中图分类号 P733.3

文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS221544

1 引言

地球表面约 70% 的区域是海洋, 海洋气溶胶是大气气溶胶的重要组成部分, 对海洋气象变化产生重要影响, 如能见度变化、降水形成等^[1-3]。海洋气溶胶还通过直接或间接效应影响辐射收支平衡, 进而影响全球气候^[4-6]。在过去的几十年里, 海洋气溶胶引起了科学家们越来越多的关注, 开展了一系列区域气溶胶特征观测实验来研究海洋气溶胶数浓度等物理光学特性。Hoppel^[7-8]于 1979 年率先在横跨大西洋和地中海的航线上测量了沿途的海洋气溶胶数浓度, 并在 1985 年对南太平洋气溶胶的观察中发现其粒径分布呈现双峰特征。海洋气溶胶研究开展初期, 大部分海洋气溶胶观测集中于人类活动频繁的太平洋和大西洋^[9-10]。进入新世纪后, 对海洋气溶胶的探索逐渐走向人迹罕至的区域, 如: Lohmann 等^[11]于 2005 年通过对北冰洋的观测活动发现海洋气溶胶中的有机物成分会影响云凝结核的形成; Pant 等^[12]于 2011 年在南极洲海域进行了一次粒径谱分布研究。

中国作为海洋大国, 海洋国土面积达 $3 \times 10^6 \text{ km}^2$, 坐拥渤海、黄海、东海和南海四大海。国内对海洋气溶胶的观测研究也一直在推进。Lin

等^[13-14]研究了包括黄海、东海和南海部分海域在内的海洋气溶胶数浓度情况, 发现黄海的气溶胶数浓度高于东海和南海。科学家还观测了沿岸与近海的气溶胶情况, 比较分析了海洋气溶胶与城市气溶胶的扩散过程^[15]。南海作为中国面积最大、资源最丰富的海域, 近年来对南海区域的考察活动也日益增多。颜金培等^[16]分析了南海北部海域气溶胶的化学组成分布特性。孔亚文等^[17]对整个南海海域进行了走航测量, 总结出了南海气溶胶的典型粒径谱型。Su 等^[18]分析了近 10 年来南海海域气溶胶的物理光学特性, 包括数浓度、光学厚度等。

目前, 大气气溶胶污染已经成为主要的环境问题之一。关于海洋气溶胶数浓度和粒径分布的研究多集中于微米量级气溶胶粒子的分析, 以气溶胶模态为基础的研究较少, 对粒子直径小于 50 nm 的超细颗粒 ($D_p < 50 \text{ nm}$) 的研究更为缺乏^[19]。大气中亚微米颗粒 ($D_p < 1 \mu\text{m}$) 在气体-颗粒转化、云凝结核形成等气溶胶形成过程中具有重要的作用^[20-21]。因此, 本文基于南海走航观测, 测量了由近海到远海的亚微米气溶胶各模态数浓度, 并结合再分析数据分析了亚微米气溶胶粒径和组成分布的时空变化特征, 对了解从陆地到海洋的气团中粒径分布的演变和提高对海洋气溶胶形成

收稿日期: 2022-07-28; 修回日期: 2022-08-26; 录用日期: 2022-09-27; 网络首发日期: 2022-10-07

基金项目: 国家科技支撑计划(2018YFC0213102)、国家自然科学基金(202780010)

通信作者: *shaoshiyong@aiofm.ac.cn

与演化过程的认识具有一定意义。

2 实验数据与分析方法

2.1 观测航线

本次海洋气溶胶特性观测试验搭载“沈括”号海洋科考船进行,观测区域主要是南海北部海域。科考船于2019年6月8日从广东惠州港出发,航向为东偏南,6月14日到达离岸约260 km的最远处,即(118.32°E, 21.05°N)附近海域。随后,科考船航向转为西偏北,并于6月20日返回惠州港。

2.2 实验数据

气溶胶测量数据来自TSI公司的扫描电迁移率粒径谱仪(SMPS),其测量范围为1~1000 nm,分辨率为192个通道。本次观测的采样粒径范围为14.1~673.2 nm,分为106档计数,采样间隔为136 s。仪器的运行时间为2019年6月8日0时—2019年6月18日10时,观测期间进行24 h连续取样。

海表常规气象数据主要来自VAISALA公司的自动气象站(WXT530),其测量的常规气象参数包括温度、湿度、气压、风速和风向,采样频率为12 Hz。由于走航观测的动态性,故实时风速与风向受船舶航行影响,不能反映真实情况。因此,本文只采用自动气象站测量的温度、湿度和气压数据。

MERRA-2大气再分析数据集提供自1980年开始的不同时空尺度上的多种数据,包括陆地表面过程、大气成分等^[22-23] (<https://gmao.gsfc.nasa.gov/reanalysis/MERRA-2/>)。本文使用研究区域内该数据集的风速、风向和气溶胶组分数据,时间分辨率为1 h,空间分辨率为 $0.500^\circ \times 0.625^\circ$ 。气溶胶组分包括BC、DUST_{2.5}、OC、SO₄和SS_{2.5},分别表示直径不大于2.5 μm的黑炭、灰尘、有机碳、硫酸盐和海盐组分^[24-25]。本文利用再分析数据集来评估亚微米级气溶胶的成分组成,并作为实际数据的参考。

NOAA-HYSPLIT模型是大气科学界使用最广泛的大气迁移和扩散模型之一^[26-27],用于模拟计算气团轨迹和描述大气污染物的迁移,以确定气团的来源和相应的输送路径(<https://www.arl.noaa.gov/hysplit/>)。本文使用的气象模型数据的空间分辨率为 $1^\circ \times 1^\circ$,模拟了一次冷锋过程中的大陆气团轨迹,气团后退时间为48 h,终点高度为50 m。

2.3 数据处理

2.3.1 离散数据修正

本次观测期间共获得5704份气溶胶数浓度数据。为消除数据测量误差,修正样品数据离群值。定义离群值为与局部均值相差超过三倍局部标准差的数据。局部指的是数据修正时的窗口长度,窗口长度的选择与实际数据量和离散程度有关。数据修正以d为单位进行,每天数据修正的窗口长度各不相同。以2019年6月8日为例,当天取样得到635份数据,通过对比离

散窗口的实际替换结果,发现当窗口长度为31时,所有离群值均得到修正且保留了最多的可信值。因此,以连续31个数据为单位进行离群值修正,计算这31个数据的均值 m 和标准差 σ ,当某份数据与 m 的差值在 3σ 外时,该数据即为离散值。6月8日共有42份离群数据,将离群值替换为相邻的非离散值的线性插值。本次观测共替换离散数据408份。

2.3.2 污染数据剔除

在对气溶胶样本数据进行离散修正之后,仍发现部分数浓度异常。图1以2019年6月8日和6月16日的数据为例,通过对比走航观测过程中全时段粒径分布与离岸距离的变化分析数浓度异常变化的可能原因。

图1(a)展示了2019年6月8日的气溶胶粒径分布与离岸距离的日变化。从图中的椭圆形标记处可以发现,上午10时50分出现明显的“断层”,“断层”后各粒径段数浓度均出现下降。结合航行日志与航迹,科考船于6月8日10时50分正式启航,这与粒径分布图表现的数浓度异常变化时间点吻合。图1(b)记录到6月16日3时的数浓度发生异常变化,气溶胶Aitken核模态急剧增长。通过与当日离岸距离和航迹进行对比发现,科考船在6月16日3时将航向由向北转向东南方向,这与数浓度的异常变化相关联。

受科考船的空间位置限制,扫描电迁移率粒径谱仪处于该船发动机附近的甲板上。当科考船保持航向与航速稳定时,烟囱所产生的气溶胶被风携带走,不会影响测量结果,而当科考船调整航向或抛锚停船时,受到风速和风向改变的影响,烟囱产生的气溶胶颗粒物大概率会影响测量结果,这是船载测量难以避免的情况。因此,在离散数据修正后,根据颗粒物数浓度异常变化并结合航行日志对明显受船舶污染的气溶胶数据进行剔除,再进行后续的数据处理与分析,以确保实验数据的真实性与可靠性。本文共剔除18 h的测量数据,占总测量数据的7.20%。

2.4 分析方法

2.4.1 气溶胶模态

大气气溶胶由多个模态组成^[28-29],按照颗粒物的直径大小可分为核模态($D_p < 20$ nm)、Aitken核模态(20~100 nm)和积聚模态(100~1000 nm)。核模态指通过气态前体物的凝结和生长产生的新粒子^[30],新粒子通过化学反应均相成核转换为Aitken核模态,Aitken核模态凝聚生成积聚模态。将直径大于1 μm的大气气溶胶划分为粗模态,大多来源于机械破碎等直接产生的质粒。按照本仪器的采样粒径范围,将大气气溶胶划分为3个部分,分别是14.1~20.2 nm、20.2~100.8 nm和100.8~673.2 nm,分别代表核模态、Aitken核模态和积聚模态。

2.4.2 粒径谱拟合

为表征气溶胶的粒径谱特征,利用对数正态分布

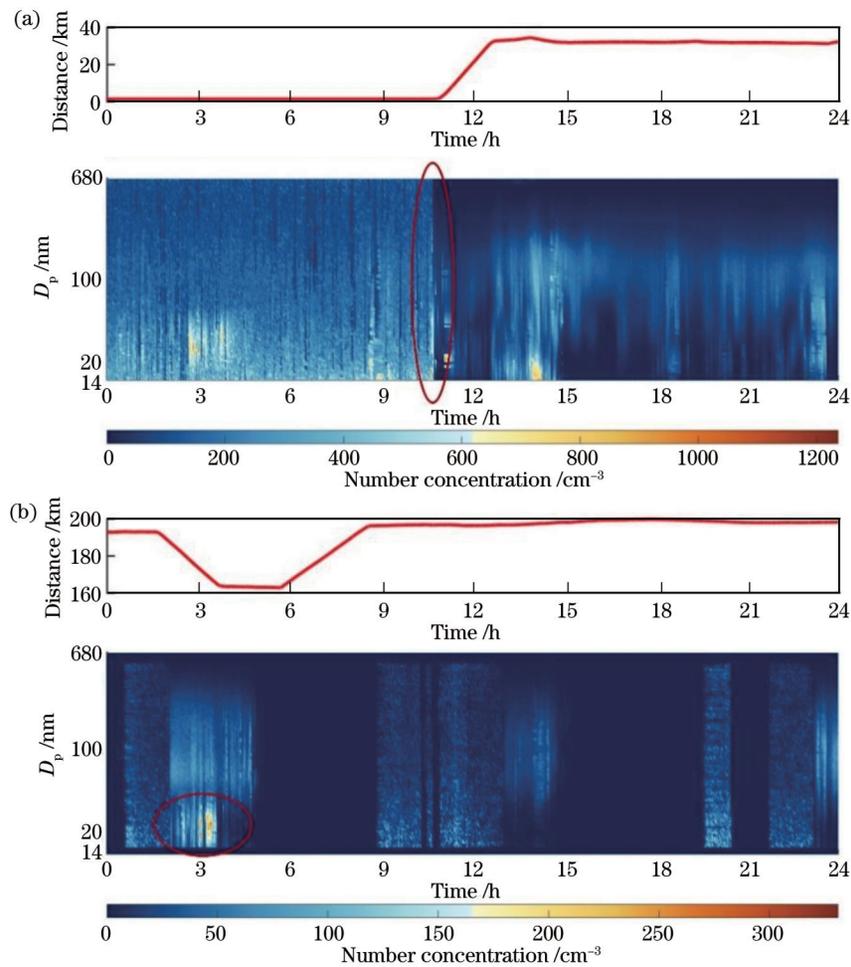


图 1 气溶胶数浓度粒径分布及离岸距离变化。(a) 2019-06-08;(b) 2019-06-16

Fig. 1 Variation of aerosol number concentration and offshore distance. (a) 2019-06-08; (b) 2019-06-16

及其叠加来拟合。对数正态分布拟合函数表达式^[31-32]为

$$f(d) = \sum_{i=1}^n \frac{N_0}{\sqrt{2\pi} \ln \sigma_{gm}} \exp \left(-\frac{\ln^2 \frac{d}{d_{gm}}}{2 \ln^2 \sigma_{gm}} \right), \quad (1)$$

式中: d 为气溶胶粒子直径,单位为nm; n 为气溶胶粒径谱的峰值个数; N_0 为气溶胶峰值数浓度,单位为 cm^{-3} ; σ_{gm} 为几何标准偏差; d_{gm} 为几何平均直径。一条对数正态分布函数曲线即可拟合单峰粒径谱($n=1$),多峰粒径谱往往由若干条典型模态下的对数正态分布曲线叠加而成。

3 结果与讨论

3.1 气溶胶数浓度时空分布特征

统计了走航测量期间每日不同模态气溶胶的数浓度和总数浓度,并与其他气溶胶粒径分布研究数据进行比较,如表1所示。随着科考船离开港口,大气气溶胶数浓度显著降低,2019年6月8日数浓度为 6812 cm^{-3} ,6月14日数浓度为 1745 cm^{-3} (观测期间的最低数浓度值)。海洋气溶胶与北京地区测量的内陆

气溶胶(23152 cm^{-3})^[33]相比,数浓度要低一个数量级,远离大陆的海洋空气则更加“清洁”。比较三大近海气溶胶数浓度,黄海气溶胶数浓度最大(3638 cm^{-3}),东海次之(2075 cm^{-3}),南海最低^[13]。2012年进行的一次南海考察研究数据显示,南海东北部海域气溶胶数浓度为 2150 cm^{-3} ,而南海中部的数浓度仅为 1000 cm^{-3} ^[17],这与本次观测获得的海洋气溶胶数浓度数据接近。

结合科考船的走航路线,以惠州港附近实际海岸线为基准,确定一条等效海岸线,计算走航过程中船舶与等效海岸线的直线距离,以此距离作为船只的近似离岸距离来研究海洋气溶胶日平均数浓度与日平均离岸距离的关系,结果如图2所示,带圆点的曲线表示平均数浓度,阴影区域表示标准偏差。

2019年6月8日—10日,气溶胶总数浓度分别为 6812 、 5045 、 5015 cm^{-3} ,明显高于其他观测窗口。在此期间,科考船主要在港口和沿海航行,大气气溶胶数浓度主要受港口污染物和沿海城市污染气团扩散影响,数值较大。2019年6月11日—18日,科考船航行进入远海区域,大气气溶胶数浓度逐渐降低并保持波动,6月14日记录到本次航行中最低数浓度(1745 cm^{-3}),此

表 1 不同地区各模态气溶胶数浓度

Table 1 Aerosol number concentrations of three modes in different regions

unit: cm^{-3}

| Area | Nucleation mode | Aitken mode | Accumulation mode | Total | Ref. |
|--|-----------------|-------------|-------------------|-----------|----------|
| Northeastern South China Sea at 2019-06-08 | 960 | 3481 | 2371 | 6812±1759 | Proposed |
| Northeastern South China Sea at 2019-06-09 | 746 | 2982 | 1317 | 5045±1785 | Proposed |
| Northeastern South China Sea at 2019-06-10 | 622 | 2943 | 1450 | 5015±1856 | Proposed |
| Northeastern South China Sea at 2019-06-11 | 180 | 1073 | 839 | 2092±656 | Proposed |
| Northeastern South China Sea at 2019-06-12 | 289 | 1719 | 1361 | 3369±1332 | Proposed |
| Northeastern South China Sea at 2019-06-13 | 55 | 1254 | 1070 | 2379±789 | Proposed |
| Northeastern South China Sea at 2019-06-14 | 68 | 874 | 803 | 1745±423 | Proposed |
| Northeastern South China Sea at 2019-06-15 | 174 | 1406 | 1232 | 2812±1222 | Proposed |
| Northeastern South China Sea at 2019-06-16 | 237 | 939 | 662 | 1838±1013 | Proposed |
| Northeastern South China Sea at 2019-06-17 | 384 | 1426 | 954 | 2764±1718 | Proposed |
| Northeastern South China Sea at 2019-06-18 | 568 | 1930 | 824 | 3322±1205 | Proposed |
| Yellow Sea at 2005-03 | | | | 3638±1779 | [13] |
| East China Sea at 2005-05 | | | | 2075±985 | [13] |
| Northeastern South China Sea at 2012-09 | | | | 2150±150 | [17] |
| Central South China Sea at 2012-10 | | | | 1000±200 | [17] |
| Urban area in Beijing at 2011-12 | 4108 | 18359 | 8538 | 23152 | [33] |

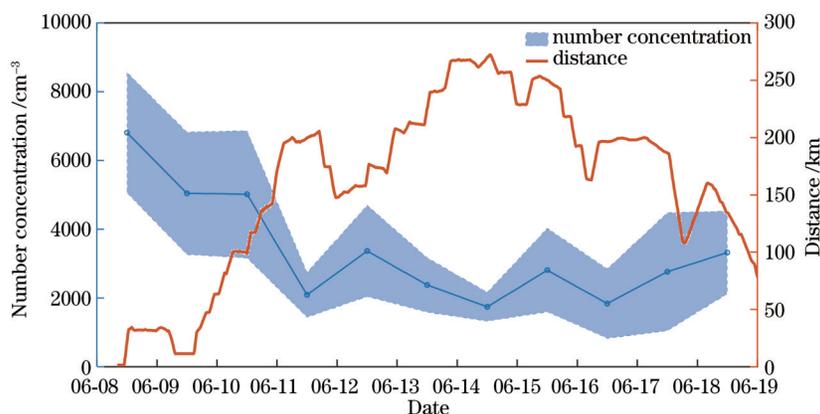


图 2 气溶胶总数浓度与离岸距离日变化

Fig. 2 Diurnal variation of total aerosol number concentration and offshore distance

处离岸距离也达到最远(272 km)。6月14日科考船观测海域受大陆气团的影响较小,气溶胶数浓度接近本底数浓度水平。总之,随着离岸距离的增加,大气气溶胶数浓度逐渐降低,直至在本底数浓度附近波动,离岸距离和气溶胶总数浓度呈现出相关系数为-0.8985的负相关特性。

随着离岸距离的增加,总数浓度降低的同时,不同模态气溶胶的数浓度及其占比也有规律性变化。图3展示了核模态、Aitken核模态和积聚模态的气溶胶数浓度所占比例与离岸距离的关系。在整个航测过程中,Aitken核模态的数浓度占比最高,积聚模态次之,核模态数浓度占比最低。6月8日沿海数据显示三者占比分别是51.08%、34.80%和14.12%,6月13日远海三者占比分别是52.70%、44.95%和2.35%。核模

态气溶胶数浓度占比在走航观测开始阶段占比较高,随着科考船深入远海,其占比逐渐降低,这可能与远海污染物数浓度较低,进而新粒子的产生概率较低有关。Aitken核气溶胶数浓度所占比例基本保持稳定,维持在50%~60%之间。由Aitken核模态凝聚增长形成的积聚模态气溶胶数浓度占比呈现出与核模态近似相反的特征,在离海岸较远的海域中其占比偏高。

3.2 气溶胶粒径谱函数拟合

综合考虑航行轨迹与观测海域,选取2019年6月8日、10日和13日气溶胶数据进行粒径谱拟合,分别代表了离岸0~50 km、50~150 km和150 km以上的气溶胶粒径谱情况。表2为符合对数正态分布的粒径谱统计结果。结果表明,符合对数正态分布的气溶胶粒径谱大多呈现单峰(62.15%)或者双峰(36.27%),只有

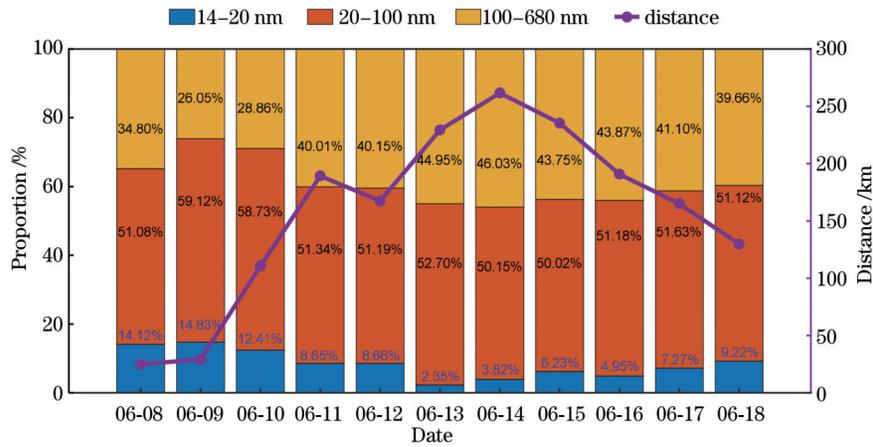


图 3 各模式气溶胶数浓度所占比例与离岸距离日变化

Fig. 3 Diurnal variation of proportions of aerosol number concentrations of three modes and offshore distance

21 份数据的曲线呈现三峰。

表 2 海洋气溶胶粒径谱分布统计

Table 2 Particle size distribution statistics of marine aerosols

| Date | Single peak | Double peak | Triple peak |
|------------|-------------|-------------|-------------|
| 2019-06-08 | 207 | 136 | 8 |
| 2019-06-10 | 311 | 223 | 11 |
| 2019-06-13 | 308 | 123 | 2 |

选取各个采样粒径范围内的数浓度中位数来表示此粒径范围的数浓度,绘制中位数粒径谱并进行正态分布拟合,如图 4 所示。图 4(a)~(c)分别为 2019 年 6 月 8 日、10 日和 13 日的中位数粒径谱,实线表示中位数

浓度,阴影区域表示标准差,图 4(d)为这三天粒径谱在统一坐标轴下的比较。6 月 8 日数浓度中位数粒径谱呈现明显的双峰型,可以看作 Aitken 核模态和积聚模态叠加而成。气溶胶峰值数浓度分别为 178 cm^{-3} 和 141 cm^{-3} 。Aitken 核模态为主要模态,表明新粒子生成的概率高,间接表明此时污染较为严重。6 月 10 日和 6 月 13 日数浓度中位数粒径谱为单峰型,由 Aitken 核模态下的对数正态分布即可拟合,气溶胶峰值数浓度分别为 95 cm^{-3} 和 51 cm^{-3} ,峰值数浓度均小于 6 月 8 日。在远海处,污染气团中的粒子经过长距离运输会被稀释或者成为云凝结核^[31, 34],数浓度减小,这进一步佐证了关于离岸距离与数浓度大小成负相关的结论。

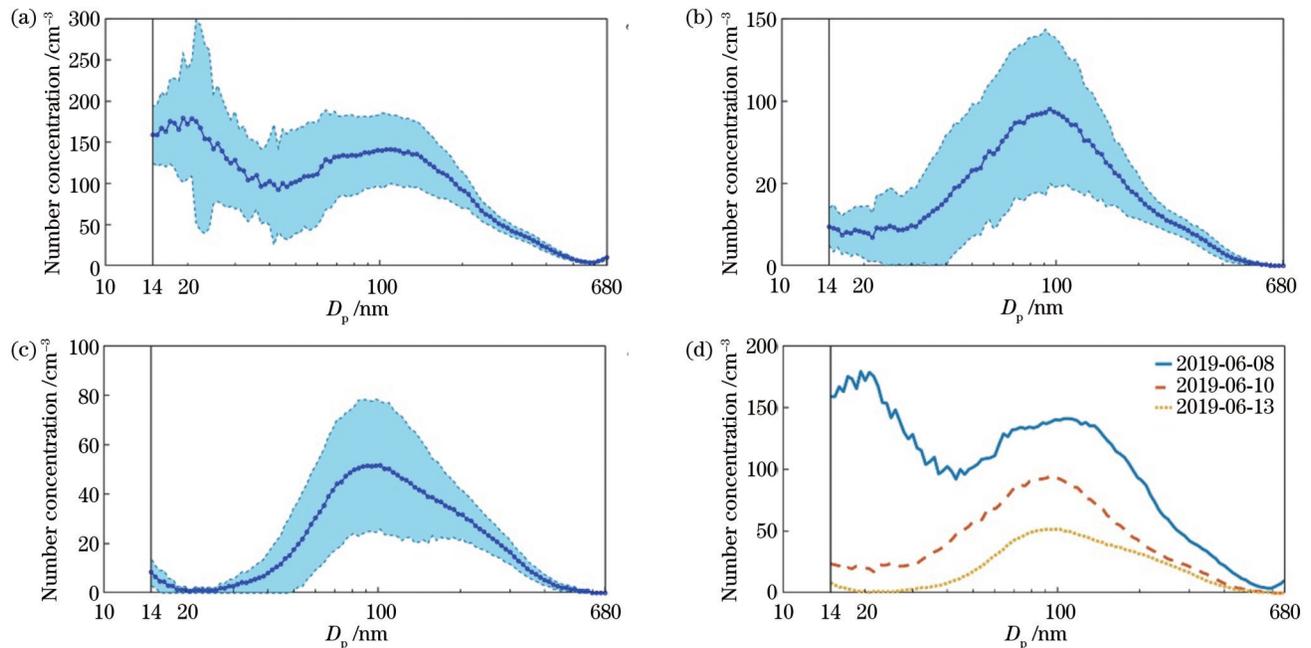


图 4 中位数粒径谱。(a) 2019-06-08; (b) 2019-06-10; (c) 2019-06-13; (d) 以上三天的比较

Fig. 4 Median particle size spectra. (a) 2019-06-08; (b) 2019-06-10; (c) 2019-06-13; (d) comparison of above three days

表 3 为与黄海、东海气溶胶粒径谱对数正态分布拟合参数的比对情况。2019 年 6 月 8 日正态分布拟合参数中模态 1(Aitken 核模态)与模态 2(积聚模态)的几何平均粒径分别为 21.7 nm 和 105.5 nm。6 月 8 日和 6 月 13 日主要模态(Aitken 核模态)的平均几何粒径分别为 91.4 nm 和 98.2 nm。随着离岸距离的增加,主要模态的几何平均粒径逐渐增大。其他研究数据表明,黄海

近海和东海近海的气溶胶数浓度主要模态的几何平均粒径分别为 31.0 nm 和 41.0 nm, Aitken 核模态同样是影响气溶胶数浓度的主要模态^[13]。在近海处,受大陆污染气团影响, Aitken 核模态平均几何粒径较小, 数浓度较大。在远海处, 大陆气团经过长距离传输, Aitken 核模态因粒子凝结增长而老化, 同时受自由对流层的下沉和沉降影响, 平均几何粒径增加而数浓度减小^[35]。

表 3 不同海域气溶胶数浓度谱对数正态分布拟合参数

Table 3 Log-normal fitting parameters of number concentration spectra in three sea areas

| Area | Mode 1 | | | Mode 2 | | |
|--|---------------|-------------|---------------|---------------|-------------|---------------|
| | σ_{gm} | d_{gm}/nm | N_0/cm^{-3} | σ_{gm} | d_{gm}/nm | N_0/cm^{-3} |
| Northeastern South China Sea at 2019-06-08 | 1.71 | 21.7 | 247 | 1.31 | 105.5 | 91 |
| Northeastern South China Sea at 2019-06-10 | 1.28 | 91.4 | 55 | | | |
| Northeastern South China Sea at 2019-06-13 | 1.28 | 98.2 | 32 | | | |
| Yellow Sea at 2005-03 | 1.23 | 31.0 | 851 | 1.48 | 91.0 | 248 |
| East China Sea at 2005-05 | 1.31 | 41.0 | 361 | 1.42 | 105.0 | 124 |

3.3 典型气溶胶粒径与组分分布特征

在本次南海考察观测中,科考船于 2019 年 6 月 15 日经历一次冷锋天气过程。车载自动气象站数据与 MERRA-2 再分析气象数据记录下本次冷锋天气过程。科考船遭遇冷锋过程中气象数据变化如图 5 所示,带圆点的曲线表示平均值,阴影区域表示标准差。

6 月 15 日之前,日平均气温在 302 K 以上波动,比湿度保持在 0.022 kg/kg 左右,风速逐渐增加到 6.77 m/s,风向为西偏南风向。在与冷锋系统相遇后,风速、比湿度与气温均出现明显下降,风向转变为东偏北方向。考虑到风向变化和实际地理位置,将遭遇冷锋前后的气溶胶分为海源气溶胶和陆源气溶胶。

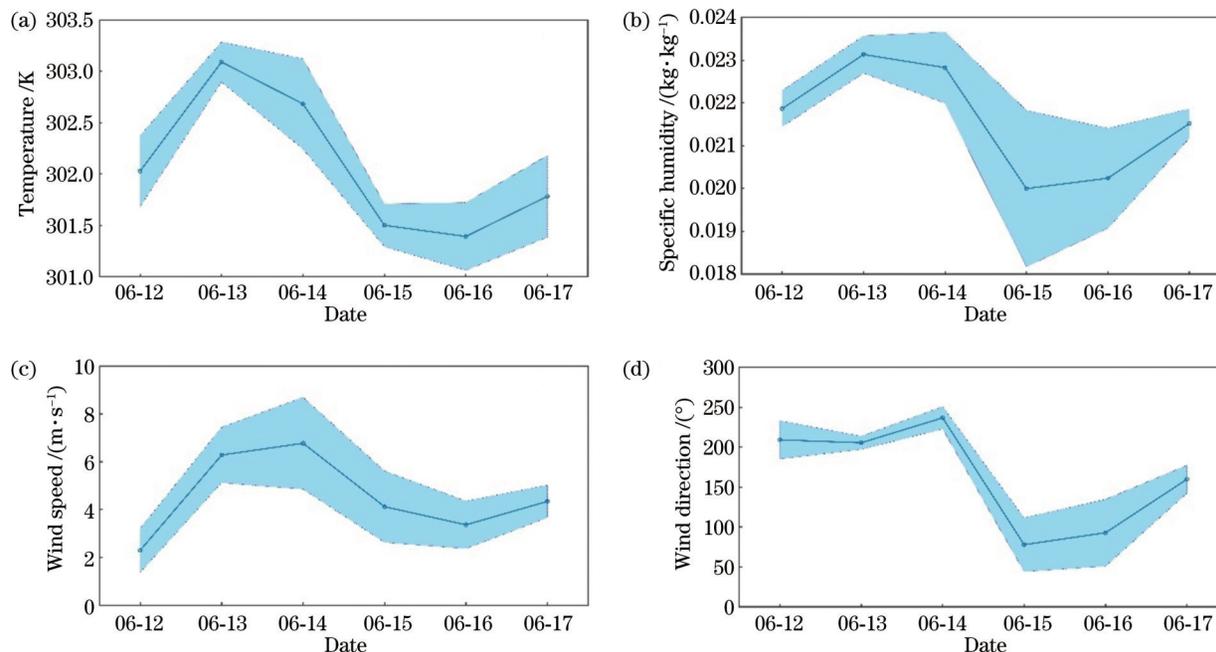


图 5 2019 年 6 月 12 日—17 日气象数据日变化。(a) 气温; (b) 比湿度; (c) 风速; (d) 风向

Fig. 5 Daily variations in meteorological elements from June 12 to June 17, 2019. (a) Temperature; (b) specific humidity; (c) wind speed; (d) wind direction

3.3.1 海源气溶胶粒径与组分分布特征

利用 HYSPLIT 扩散模型模拟 2019 年 6 月 13 日 12 时和 6 月 14 日 12 时的气团后向轨迹,如图 6 所示。气团④和⑤的输送传输路线显示 48 h 内气团来自于测量海域的西南方向,结合地图发现气团没有经过大陆

或者人口众多的岛屿,几乎不受大陆气团的影响,反映的是海洋气溶胶的本底水平。6 月 13 日 12 时,科考船离岸距离约为 230 km,气溶胶总数浓度为 1924 cm^{-3} 。6 月 14 日 12 时,科考船离岸距离约为 270 km,气溶胶总数浓度约 2055 cm^{-3} 。

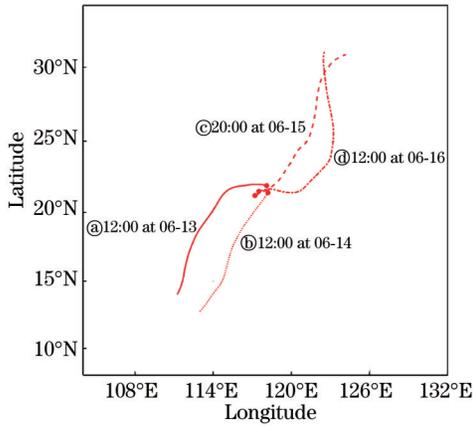


图 6 冷锋过程前后气团后向轨迹

Fig. 6 Back trajectories of air masses before and after cold front

图 7 为海洋气溶胶组分图。SS_{2.5} 为海洋气溶胶的主要成分, 2019 年 6 月 13 日和 6 月 14 日的占比分别达到 94.33% 和 91.59%。SO₄ 占比分别为 2.08% 和 2.97%。BC、DUST_{2.5} 和 OC 占比均较小, 占比不足

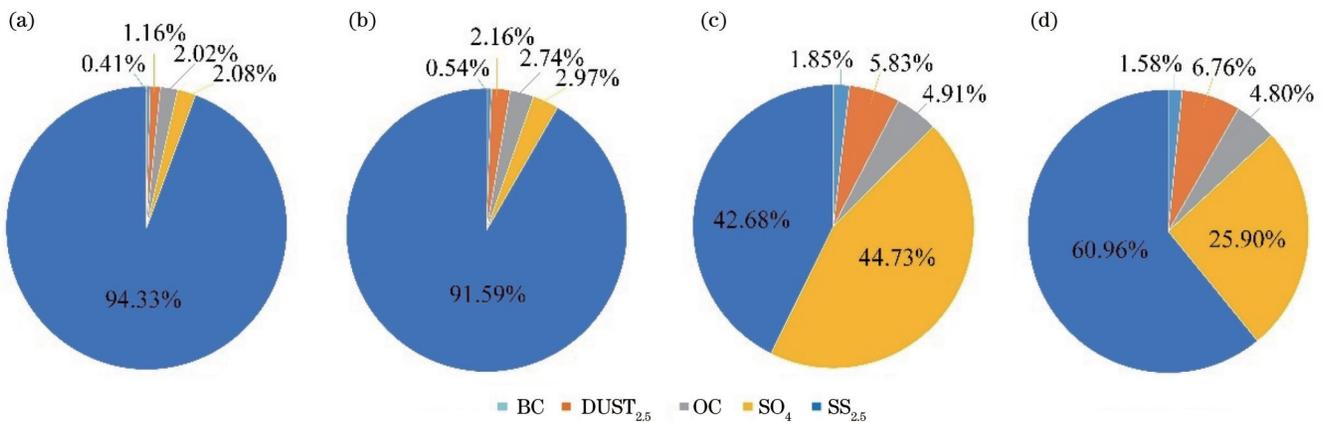


图 7 冷锋过程前后海洋气溶胶组分分布变化。(a) 2019 年 06 月 13 日 12:00; (b) 2019 年 06 月 14 日 12:00; (c) 2019 年 06 月 15 日 20:00; (d) 2019 年 06 月 16 日 12:00

Fig. 7 Distribution variation of marine aerosol components before and after cold front. (a) 12:00 at 2019-06-13; (b) 12:00 at 2019-06-14; (c) 12:00 at 2019-06-15; (d) 12:00 at 2019-06-16

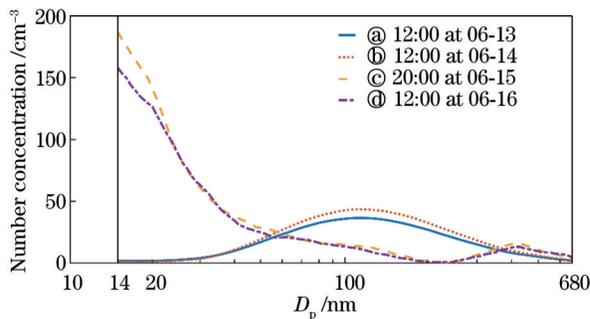


图 8 冷锋过程前后海洋气溶胶粒径分布变化

Fig. 8 Particle size distribution variation of marine aerosol components before and after cold front

由图 7(c)、(d) 可知: 受陆地污染影响的气溶胶中 SO₄ 占比显著增加, 6 月 15 日和 6 月 16 日的占比分别

3.00%。

图 8 为气溶胶粒径分布图, 图中 ③、④ 曲线为 6 月 13 日 12 时和 6 月 14 日 12 时的粒径分布, 表明海源气溶胶粒径分布呈单峰型, 6 月 13 日总数浓度略小于 6 月 14 日, 峰值数浓度均小于 50 cm⁻³, 主要模态为积聚模态。

3.3.2 陆源气溶胶粒径与组分分布特征

冷锋过程改变了观测海域表面风向, 2019 年 6 月 15 日之后的风向为东北方向。由图 6 可知, 在 6 月 15 日 20 时和 6 月 16 日 12 时, 气团 ③、④ 的 48 h 后向轨迹显示气团来自于测量海域的东偏北方向, 结合地图发现气团从上海近海海域开始传输, 再分别从台湾岛西侧和东侧经过, 到达南海观测海域。台湾岛人口繁密、工业发达, 气团经过岛屿区域后, 受岛屿污染气团影响, 输送部分污染物进入南海, 属于陆源气溶胶。6 月 15 日 20 时, 科考船离岸距离约为 220 km, 气溶胶总数浓度为 3792 cm⁻³。6 月 16 日 12 时, 科考船离岸距离约为 200 km, 气溶胶总数浓度约为 3445 cm⁻³。

为 44.73% 和 25.90%; SS_{2.5} 占比则降低至 42.68% 和 60.96%; BC、DUST_{2.5} 和 OC 组分占比均有所增长。

图 8 中 ③、④ 曲线分别代表 6 月 15 日 20 时和 6 月 16 日 12 时的陆源气溶胶粒径分布, 呈现双峰特点, 峰值出现在核模态与积聚模态范围内, 核模态峰值数浓度较高 (大于 150 cm⁻³), 积聚模态峰值数浓度在 20 cm⁻³ 左右。

3.3.3 冷锋过程对气溶胶的影响

2019 年 6 月 15 日自北向南的冷锋过程引起气象条件 (风速、风向等) 变化, 气象条件的改变影响了海洋气溶胶的数浓度、粒径和组分分布特征, 有以下发现。

1) 风向由西南转为东北, 带来受台湾岛影响的陆源气溶胶。从图 8 所示的气溶胶粒径分布可以看出, 图 8 中 ③、④ 曲线所示的受污染的陆源气溶胶数浓度

高于海洋本底水平,也就是图 8 中①、②曲线所示的冷锋过程之前的海源气溶胶。6 月 15 日和 6 月 16 日气溶胶在核模态中出现峰值数浓度,这意味着此时气溶胶新生粒子较多,处于受污染状态。从图 7 所示的气溶胶组分变化可以看出,在 6 月 15 日和 6 月 16 日,除 SS 占比降低外,其余组分占比均增加,尤其是 SO_4 明显增加。这可能是因为气团受陆地城市大气污染影响,携带了 SO_4 、OC 等组分在大气中输送,造成陆源气溶胶总数浓度、核模态数浓度升高,增加了 SO_4 等组分的占比。

2) 风速在 6 月 14 日达到最大值 6.77 m/s,如图 5 所示,风速的增加容易造成海浪的破碎和泡沫的产生,而泡沫在破裂和蒸发之后更易形成积聚模态气溶胶颗粒^[36],同时风速的增加也会促进 SO_4 的增加^[17]。因此,6 月 13 日和 6 月 14 日的气溶胶粒径分布峰值数浓度出现在 121.9 nm 处,要高于 6 月 15 日和 6 月 16 日在积聚模态的数浓度,如图 8 所示。受到风速和陆源气溶胶的共同影响,6 月 15 日和 6 月 16 日的气溶胶组分中 SO_4 组分出现明显增加,如图 7 所示。

3) 比湿度在冷锋过程后降低到 0.020 kg/kg 的最低水平,如图 5 所示,湿度的降低会阻碍气溶胶的吸湿性增长^[37-38]。因此,从图 8 所示的气溶胶粒径分布可以看出,6 月 15 日和 6 月 16 日的气溶胶粒径分布呈现出双峰特点,较高数浓度的核模态气溶胶没有迅速地凝结、增长,图 8 中③、④曲线所示的由核模态发展而来的积聚模态数浓度相对于图 8 中①、②曲线所示的冷锋过程之前更低。

4 结 论

利用 2019 年 6 月在南海走航观测获得的气溶胶数浓度、粒径分布数据,结合 MERRA-2 的海洋风速、风向和气溶胶组分再分析数据和 HYSPLIT 模型模拟的气团后向轨迹,对海洋气溶胶粒径分布特征进行了研究,并在此基础上进行了对数正态分布拟合,同时总结了一次冷锋过程对气溶胶的影响,结论如下。

1) 随着离岸距离的增加,海洋气溶胶总数浓度由沿岸水平 (6812 cm^{-3}) 逐渐降低至本底水平 (1745 cm^{-3})。远海与近海相比,空气更加洁净,核模态数浓度占比逐渐减少 (2.35%), Aitken 核模态占比基本保持稳定 (52.70%), 积聚模态占比增加 (44.95%)。

2) 海洋气溶胶数浓度对数正态拟合谱主要呈现为单峰 (62.15%) 和双峰 (36.27%)。随着离岸距离的增加,粒径谱主要模态平均几何粒径增大而峰值数浓度减小。

3) 冷锋过程前获得的气溶胶样品只受海洋影响,海源气溶胶数浓度更低, $\text{SS}_{2.5}$ 组分是其主要成分 (94.33%), 粒径分布呈现峰值出现在积聚模态的单峰特点,反映了本底海洋气溶胶特征。冷锋过境后,气溶

胶受陆地气团污染传输的影响,陆源气溶胶 SO_4 组分占比明显升高 (44.73%), 粒径分布呈现峰值在核模态和积聚模态的双峰特点。

参 考 文 献

- [1] Brooks S D, Thornton D C O. Marine aerosols and clouds[J]. Annual Review of Marine Science, 2018, 10: 289-313.
- [2] Luo H, Han Y. Impacts of the Saharan air layer on the physical properties of the Atlantic tropical cyclone cloud systems: 2003-2019[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2021, 21(19): 15171-15184.
- [3] 石广玉, 王标, 张华, 等. 大气气溶胶的辐射与气候效应[J]. 大气科学, 2008, 32(4): 826-840.
Shi G Y, Wang B, Zhang H, et al. The radiative and climatic effects of atmospheric aerosols[J]. Chinese Journal of Atmospheric Sciences, 2008, 32(4): 826-840.
- [4] Croft B, Martin R V, Moore R H, et al. Factors controlling marine aerosol size distributions and their climate effects over the northwest Atlantic Ocean region[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2021, 21(3): 1889-1916.
- [5] Kedia S, Cherian R, Islam S, et al. Regional simulation of aerosol radiative effects and their influence on rainfall over India using WRFChem model[J]. Atmospheric Research, 2016, 182: 232-242.
- [6] 毛前军, 金穗穗. 2009 年至 2018 年全球气溶胶光学厚度时空分布特性研究[J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(3): 0301001.
Mao Q J, Jin S S. Investigation of spatial and temporal distribution characteristics of global aerosol optical depth from 2009 to 2018[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2021, 58(3): 0301001.
- [7] Hoppel W A. Measurement of the size distribution and CCN supersaturation spectrum of submicron aerosols over the ocean [J]. Journal of the Atmospheric Sciences, 1979, 36(10): 2006-2015.
- [8] Hoppel W A, Fitzgerald J W, Larson R E. Aerosol size distributions in air masses advecting off the east coast of the United States[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 1985, 90(D1): 2365-2379.
- [9] Porter J N, Clarke A D. Aerosol size distribution models based on *in situ* measurements[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 1997, 102(D5): 6035-6045.
- [10] Koponen I K, Virkkula A, Hillamo R, et al. Number size distributions and concentrations of marine aerosols: observations during a cruise between the English Channel and the coast of Antarctica[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2002, 107(D24): 1-8.
- [11] Lohmann U, Leck C. Importance of submicron surface-active organic aerosols for pristine Arctic clouds[J]. Tellus B: Chemical and Physical Meteorology, 2005, 57(3): 261-268.
- [12] Pant V, Singh D, Kamra A K. Size distribution of atmospheric aerosols at Maitri, Antarctica[J]. Atmospheric Environment, 2011, 45(29): 5138-5149.
- [13] Lin P, Hu M, Wu Z J, et al. Marine aerosol size distributions in the springtime over China adjacent seas[J]. Atmospheric Environment, 2007, 41(32): 6784-6796.
- [14] Fu H Y, Zheng M, Yan C Q, et al. Sources and characteristics of fine particles over the Yellow Sea and Bohai Sea using online single particle aerosol mass spectrometer[J]. Journal of Environmental Sciences, 2015, 29: 62-70.
- [15] 鲁先洋, 李学彬, 秦武斌, 等. 海洋大气气溶胶粒子谱分布及其消光特征分析[J]. 红外与激光工程, 2017, 46(12): 1211002.
Lu X Y, Li X B, Qin W B, et al. Particle size distribution and extinction characteristic analysis of marine atmospheric aerosol [J]. Infrared and Laser Engineering, 2017, 46(12): 1211002.
- [16] 颜金培, 陈立奇, 林奇, 等. 基于船载走航气溶胶质谱技术的

- 海洋气溶胶研究[J]. 环境科学, 2017, 38(7): 2629-2636.
- Yan J P, Chen L Q, Lin Q, et al. Marine aerosol using on-board aerosol mass spectrometry[J]. Environmental Science, 2017, 38(7): 2629-2636.
- [17] 孔亚文, 盛立芳, 刘骞, 等. 海洋-大气过程对南海气溶胶数浓度谱分布的影响[J]. 环境科学, 2016, 37(7): 2443-2452.
- Kong Y W, Sheng L F, Liu Q, et al. Impact of marine-atmospheric process on aerosol number size distribution in the South China Sea[J]. Environmental Science, 2016, 37(7): 2443-2452.
- [18] Su Y Y, Han Y, Luo H, et al. Physical-optical properties of marine aerosols over the South China Sea: shipboard measurements and MERRA-2 reanalysis[J]. Remote Sensing, 2022, 14(10): 2453.
- [19] Guo S, Hu M, Peng J F, et al. Remarkable nucleation and growth of ultrafine particles from vehicular exhaust[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2020, 117(7): 3427-3432.
- [20] Hoppel W A, Frick G M. Submicron aerosol size distributions measured over the tropical and South Pacific[J]. Atmospheric Environment. Part A. General Topics, 1990, 24(3): 645-659.
- [21] Zhang R Y, Wang G H, Guo S, et al. Formation of urban fine particulate matter[J]. Chemical Reviews, 2015, 115(10): 3803-3855.
- [22] Sun E W, Che H Z, Xu X F, et al. Variation in MERRA-2 aerosol optical depth over the Yangtze River Delta from 1980 to 2016[J]. Theoretical and Applied Climatology, 2019, 136(1): 363-375.
- [23] Gelaro R, McCarty W, Suárez M J, et al. The modern-era retrospective analysis for research and applications, version 2 (MERRA-2)[J]. Journal of Climate, 2017, 30(13): 5419-5454.
- [24] Provençal S, Buchard V, da Silva A M, et al. Evaluation of PM_{2.5} surface concentrations simulated by Version 1 of NASA's MERRA Aerosol Reanalysis over Israel and Taiwan[J]. Aerosol and Air Quality Research, 2017, 17(1): 253-261.
- [25] Provençal S, Buchard V, da Silva A M, et al. Evaluation of PM surface concentrations simulated by Version 1 of NASA's MERRA Aerosol Reanalysis over Europe[J]. Atmospheric Pollution Research, 2017, 8(2): 374-382.
- [26] Shao S Y, Han Y, Qin F Q, et al. Spatial and temporal properties of a winter dust event in North China[J]. City and Environment Interactions, 2019, 4: 100025.
- [27] Stein A F, Draxler R R, Rolph G D, et al. NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system[J]. Bulletin of the American Meteorological Society, 2015, 96(12): 2059-2077.
- [28] 曹蔚, 邱玉珺, 舒卓智, 等. 中国大气气溶胶粒谱分布研究进展[J]. 环境科学与技术, 2017, 40(12): 87-96.
- Cao W, Qiu Y J, Shu Z Z, et al. Progress in atmospheric aerosol size distribution in China[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 40(12): 87-96.
- [29] 巫阳, 罗涛, 刘常瑜, 等. 基于无人机探测大柴旦地区近地层气溶胶特征[J]. 光学学报, 2022, 42(6): 0601003.
- Wu Y, Luo T, Liu C Y, et al. UAV-based characteristic detection of near-surface layer aerosol over Da Qaidam area[J]. Acta Optica Sinica, 2022, 42(6): 0601003.
- [30] Pirjola L, Lehtinen K E J, Hansson H C, et al. How important is nucleation in regional/global modelling? [J]. Geophysical Research Letters, 2004, 31(12): 019525.
- [31] Castro A, Alonso-Blanco E, González-Colino M, et al. Aerosol size distribution in precipitation events in León, Spain[J]. Atmospheric Research, 2010, 96(2/3): 421-435.
- [32] 杨素英, 张铁凝, 李艳伟, 等. 华东高海拔地区夏季气溶胶数浓度及谱分布特征[J]. 大气科学学报, 2017, 40(3): 379-389.
- Yang S Y, Zhang T N, Li Y W, et al. Characteristics of aerosol number concentration and size distribution in summer in high altitude regions of East China[J]. Transactions of Atmospheric Sciences, 2017, 40(3): 379-389.
- [33] 郎凤玲, 闫伟奇, 张泉, 等. 北京大气颗粒物数浓度粒径分布特征及与气象条件的相关性[J]. 中国环境科学, 2013, 33(7): 1153-1159.
- Lang F L, Yan W Q, Zhang Q, et al. Size distribution of atmospheric particle number in Beijing and association with meteorological conditions[J]. China Environmental Science, 2013, 33(7): 1153-1159.
- [34] Liang Z C, Ding J L, Fei J F, et al. Direct/indirect effects of aerosols and their separate contributions to Typhoon Lupit (2009): eyewall versus peripheral rainbands[J]. Science China Earth Sciences, 2021, 64(12): 2113-2128.
- [35] Criscitiello A S, Das S B, Karnauskas K B, et al. Tropical Pacific influence on the source and transport of marine aerosols to West Antarctica[J]. Journal of Climate, 2014, 27(3): 1343-1363.
- [36] Kiliyanpilakkil V P, Meskhidze N. Deriving the effect of wind speed on clean marine aerosol optical properties using the A-Train satellites[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2011, 11(22): 11401-11413.
- [37] Trebs I, Meixner F X, Slanina J, et al. Real-time measurements of ammonia, acidic trace gases and water-soluble inorganic aerosol species at a rural site in the Amazon Basin[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2004, 4(4): 967-987.
- [38] 顾芳, 张加宏, 陈云云, 等. 双颗粒凝聚气溶胶的吸湿增长模型及散射特性[J]. 光学学报, 2021, 41(3): 0301001.
- Gu F, Zhang J H, Chen Y Y, et al. Hygroscopic growth model and scattering characteristics of two-particle agglomerated aerosol[J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(3): 0301001.

Particle Size Distribution Analysis of Submicron Marine Aerosol Based on Shipboard Measurement

Tang Pei^{1,2}, Shao Shiyong^{1*}, Liu Qiang¹, Xu Manman^{1,2}, Wang Haixu¹, Han Yong³

¹Key Laboratory of Atmospheric Optics, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanic, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, Anhui, China;

²Science Island Branch of Graduate School, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, Anhui, China;

³School of Atmospheric Sciences, Sun Yat-sen University, Zhuhai 519000, Guangdong, China

Abstract

Objective Marine aerosol is a significant part of atmospheric aerosols, which has an important impact on the changes in marine meteorology, such as visibility and precipitation. Marine aerosols also play a vital role in Earth's energy budget, atmospheric environment, and climate change as they can directly scatter and absorb solar and Earth's radiance and indirectly modify cloud properties. In studies of the size distribution of marine aerosols, micron aerosols are the object of analysis in most cases. There are few studies based on the aerosol mode, and the research on submicron particles with a particle size of less than 1000 nm is scarcely reported. However, submicron particles in the atmosphere perform a crucial role in aerosol formation processes such as gas-to-particle conversion and the formation of cloud condensation nuclei. It is of great significance to study the temporal and spatial variation characteristics of the number concentration, particle size, and component distribution of submicron aerosols. This can help grasp the evolution of particle size distribution in the air mass from land to sea and improve the understanding of the formation and evolution process of marine aerosols.

Methods A navigation observation lasting 12 days is conducted in the northern South China Sea by a Chinese research vessel "Shenkuo" from June 8 to June 20, 2019. The particle number concentrations of submicron aerosols with a diameter of 14–680 nm are measured by scanning mobility particle sizer (SMPS) placed on the right frontal side of the ship. The conventional meteorological data (temperature, humidity, and atmospheric pressure) on the sea surface mainly comes from the automatic meteorologic station onboard the ship. In addition to the data collected on site, the atmospheric reanalysis dataset (MERRA-2) provides data on the sea surface, such as wind speed, wind direction, and aerosol composition. In this paper, the HYSPLIT model is used to simulate the trajectory of the continental air mass during a cold front. After correcting the discrete data and eliminating the polluted data caused by ship discharge, we analyze the temporal and spatial change in the number concentration and size distribution. The size distribution spectra are fitted on the basis of the nucleation mode, Aitken mode, and accumulation mode with the log-normal function. The influence of a cold front encountered during the voyage on the number concentration, particle size, and component distribution is discussed.

Results and Discussions The meteorologic process of a cold front is found through the combination of the data from the shipboard automatic meteorologic station and the meteorological reanalysis dataset. When a cold front is encountered, the wind speed, specific humidity, and temperature all decrease significantly, and the wind direction changes from southwest to northeast (Fig. 5). Therefore, the aerosols before and after the cold front are divided into marine aerosols and continental aerosols polluted by the Taiwan Island. The differences in aerosol number concentration, particle size, and component distribution before and after the cold front are compared. It can be seen from the aerosol particle size distribution (Fig. 8) that the number concentrations of the contaminated continental aerosols (© and ④ in Fig. 8) are higher than the marine background level, that is, the level of marine aerosols (Ⓐ and ⑤ in Fig. 8) before the cold front. On June 15 and June 16, the peak number concentration of aerosols appears in the nucleation mode, which means that there are more new particles in the aerosols at this time, and they are in a polluted state. It can be seen from the changes in aerosol components (Fig. 7) that except for the decrease in the proportion of sea salt (SS), the proportions of other components increase on June 15 and June 16, especially the sulfate component (SO₄). The increase in the total number concentration and nucleation-mode number concentration of continent aerosols and the increase in the proportions of SO₄ and other components may be due to the air mass, impacted by the Taiwan Island, carrying sulfate, organic carbon, and other components into the observation sea area.

Conclusions Firstly, with the increase in offshore distance, the total number concentration of marine aerosols gradually decreases from the coastal level (6812 cm⁻³) to the background level (1745 cm⁻³). Compared with the situation of the offshore sea, the air in the far sea is cleaner, and the proportion of the nucleation-mode number concentration gradually

decreases (2.35%), the proportion of the Aitken mode remains stable (52.70%), and the proportion of the accumulation mode increases (44.95%). Secondly, the fitted spectra show that 62.15% of the median size distributions are single-peak, and 36.27% are double-peak, which agrees with the log-normal distribution. The median size distributions show the double-peak mode along the coast with a peak value of about 200 cm^{-3} , but display the single-peak mode with a total number concentration between 60 cm^{-3} and 100 cm^{-3} on the open sea. As the offshore distance grows, the average geometric particle size of the main modes of particle size spectra increases, and the peak number concentration decreases. Finally, the aerosol samples obtained before the cold front are only affected by the ocean, and the number concentration of marine aerosols is lower. The SS component is the main component (94.33%), and the particle size distribution presents a single-peak characteristic, with the peak appearing in the accumulation mode, which reflects the characteristics of the background marine aerosol. After the cold front transits, the aerosol is affected by the polluted air mass from the Taiwan Island. The SO_4 proportion in continental aerosols is significantly increased (44.73%), and the particle size distribution presents a double-peak characteristic in the nucleation and accumulation modes.

Key words oceanic optics; marine aerosol; submicron particle; number concentration; particle size distribution; log-normal distribution