

Study of Sea Salt Aerosol Characteristics Using an On-Board Single Particle Aerosol Mass Spectrometer

Hua Xu, Jinpei Yan*, Qi Lin, Jiang Huang

Third Institute of Oceanography, Ministry of Natural Resources, Xiamen Fujian
Email: xuhua@tio.org.cn, jpyan@tio.org.cn

Received: Mar. 1st, 2019; accepted: Mar. 18th, 2019; published: Mar. 25th, 2019

Abstract

The chemical compositions and size distribution of sea spray aerosols over West Pacific Ocean were determined by Signal particle aerosol mass spectrometer (SPAMS). The detection properties of sea salt aerosols using SPAMS were presented. The formation of sea salt aerosols and its impact factor were also investigated. The results show that the spatial distribution of sea salt particles were consistent with the total particles in the West Pacific Ocean, indicating that sea salt aerosols were the dominant sources of the aerosol particles in marine atmosphere. Sea salt aerosols were associated with the wind speed. High intensity signals of Mg^+ , Na^+ and Ca^+ were observed in the positive mass spectrum, which were considered to be derived from marine sources. HSO_4^- particles were mainly concentrated on submicron size, accounting for more than 60% of the total particles. However, high Na relative fractions were observed both in small and large size. The size distribution of Ca^+ particles was similar with the Cl^- particles, which were mainly concentrated on large particles. The hit rate of sea salt aerosols was very different from the urban aerosol particles hit rate using the determination of SPAMS.

Keywords

Sea Salt Aerosol, Chemical Compositions Distribution, Size Distribution, Single Particle Aerosol Mass Spectrometer (SPAMS)

基于船载单颗粒气溶胶质谱的海盐颗粒特征研究

徐 华, 颜金培*, 林 奇, 黄 奖

*通讯作者。

自然资源部第三海洋研究所, 福建 厦门
Email: xuhua@tio.org.cn, jpyan@tio.org.cn

收稿日期: 2019年3月1日; 录用日期: 2019年3月18日; 发布日期: 2019年3月25日

摘要

利用船载单颗粒气溶胶质谱仪(SPAMS)对西太平洋海盐气溶胶的化学组成及粒径分布进行研究, 分析了SPAMS在海盐气溶胶的检测特性, 研究海盐粒子的生成过程及影响因素。结果表明: 西太平洋上空细颗粒的空间分布与海盐粒子的分布基本一致, 表明海盐粒子对海洋上空的气溶胶起主导作用。海盐粒子的颗粒数浓度分布与海洋表面风速的空间分布一致。 Mg^+ , Na^+ 和 Ca^+ 主要来自于海洋源, 这几种元素在谱图中具有较强的谱峰强度。硫酸盐气溶胶主要分布在细颗粒粒径段, 其中亚微米级细颗粒占总颗粒数的60%以上。钠离子呈现两头高、中间低, 主要受不同产生机制的影响, 氯和钙颗粒具有较一致的分布特征, 主要集中在大粒径段。单颗粒气溶胶质谱在对海盐粒子的检测上与城市气溶胶的粒子检测的打击率具有很大差异。

关键词

海盐颗粒, 化学组成分布, 粒径分布, 单颗粒气溶胶飞行时间质谱仪

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

海洋气溶胶是大气气溶胶和云凝结核(CCN)的重要组成部分, 在全球气候变化中起着重要作用。海洋面占地球表面71%的面积, 因此海洋气溶胶是大气气溶胶的主要来源之一[1][2]。海洋气溶胶的产生方式主要包括风生海盐颗粒和海洋生物活动过程产生的有机气体进入大气中经过一系列氧化过程形成的二次气溶胶[3][4]。其中海盐气溶胶颗粒是一次气溶胶也是最主要的海洋气溶胶。与陆源气溶胶相比, 海洋气溶胶的研究仍然不足[5][6]。近年来, 随着技术的发展, 海洋气溶胶的研究受到越来越多的关注, 特别是对海洋气溶胶的产生机制及其海-气交换过程提出了新的认知, 目前对海盐气溶胶的产生过程仍不清楚, 现场观测的数据仍然不足。

传统的海洋气溶胶观测技术主要采用离线分析方法, 通过气溶胶采样器将颗粒物收集到滤膜后带回实验室分析。离线分析方法时空分辨率非常低, 难以捕捉到瞬时变化的信息, 无法分析在海浪破碎过程中气溶胶的产生过程[7][8]。随着技术的发展, 大量在线仪器也逐渐被用于海洋观测。海洋气溶胶的研究也正经历着重大的转变, 特别是气溶胶质谱技术在海洋气溶胶中的应用, 使得海洋气溶胶生成机理、传输特性及老化过程的研究不断深入[9][10]。单颗粒气溶胶质谱技术可实时获得单个颗粒的粒径和化学组成信息, 在研究气溶胶的形成机制及来源方面具有重要的意义[11][12], 但有关单颗粒气溶胶质谱在船载走航海洋气溶胶的观测应用研究却很少[13]。本研究利用船载单颗粒气溶胶质谱技术研究西北太平洋海洋大气气溶胶的组成, 分析单颗粒气溶胶质谱技术对海盐气溶胶的检测特性, 分析西太平洋海盐粒子的生成及主要影响因素, 为船载气溶胶质谱在海洋气溶胶研究中的应用提供重要基础。

2. 实验研究

2.1. 材料与方法

2.1.1. 走航路线

本次观测起止时间为2017年5月10日~2017年6月10日,共计30天,将单颗粒气溶胶质谱仪(SPAMS)安装在“向阳红 03”海洋科考船前甲板的移动实验室。为保证仪器的稳定运行,将气溶胶质谱仪安装在船载稳定平台上,该稳定平台可保证在船舶晃动的时候保持仪器的稳定,确保仪器的安全运行。同时为降低船舶本身排放污染物对观测结果的影响,将气体的进样口设置在船舶的前桅杆上,距离海面约为20米,在船舶走航过程中可以极大限度的降低船舶的干扰。本次走航观测路线如图1所示,观测区域覆盖我国近海和西北太平洋海区,观测区域(21°N~43°N, 118°E~157°E)。观测期间每天24 h连续运行,期间因为仪器校准和维护产生短时间的暂停,但对采样不产生影响。本次观测期间共捕捉到具有正负谱图信息的气溶胶颗粒287,088个。

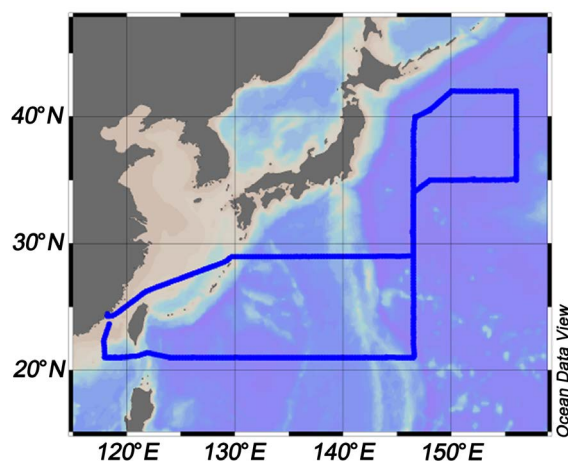


Figure 1. Cruise tracks of the observation

图1. 船载走航路线示意图

2.1.2. 观测仪器与数据分析

本次观测使用船载单颗粒气溶胶质谱仪(广州禾信分析仪器有限公司)进行海盐粒子的走航观测,同步获得了海洋气溶胶的主要组成和粒径分布特征。该船载走航气溶胶质谱仪配备了重型船载稳定平台及专用箱式移动观测实验室,确保走航过程中仪器的稳定运行及数据的准确可靠。单颗粒气溶胶质谱仪的测量原理在已有的研究中已经有详细的描述[14],其主要原理如下:利用空气动力学透镜将大气中的细颗粒聚集成颗粒束同时对细颗粒进行加速,加速后的细颗粒连续通过两束激光,并记录其飞行时间,通过飞行时间和飞行距离计算细颗粒的空气动力学粒径,之后利用电离激光将细颗粒进行电离,通过双极飞行时间质量分析器实现对气溶胶颗粒化学组分进行检测,获得对应颗粒的粒径及化学组成信息。为确保检测结果的准确性,需要定期对仪器进行谱图校正和粒径校正,在走航观测期间利用PSL标准小球对仪器进行粒径校正,标准小球的粒径分别为:0.2 μm , 0.5 μm , 0.7 μm , 1.0 μm , 2.0 μm , SPAMS粒径测量范围:0.2 μm ~2.5 μm 。

采集的单颗粒数据通过MATLAB上运行的SPAMS Data Analysis V3.1(禾信公司自主开发)软件包进行处理。通过自适应共振理论神经网络算法(ART-2a)将颗粒自动分类[15],在本研究中使用ART-2a算法参数如下:警戒因子为0.65,学习率为0.05。

3. 结果与讨论

3.1. 单颗粒气溶胶质谱对海盐气溶胶的检测

单颗粒气溶胶质谱首先测量颗粒粒径，之后通过电离激光解离获得细颗粒的化学组成，并不是所有测径颗粒都进行质谱分析，因此质谱分析的颗粒和粒径分析颗粒之间的差异反应出了仪器的分析性能。同时含有正负谱图的颗粒物(电离颗粒)和测量的总颗粒数之间的比值称为打击率，该数值反应出了仪器对某类颗粒物的分析性能，该参数受仪器性能，细颗粒特性及粒径等因素影响。图 1(a)给出了单颗粒气溶胶质谱在本次走航观测中获得的总检测颗粒的数浓度分布和打击到的细颗粒浓度分布，从图 2 上可以看出海洋细颗粒在测量范围内呈单峰分布。电离颗粒与总颗粒具有相似分布特征，在测量范围内呈单峰分布，峰值粒径约为 $0.5 \mu\text{m}$ 。但是从细颗粒的打击率看，海洋粒子的打击率随粒径的增加呈现先降低后升高的过程。这与城市中的细颗粒的打击率具有很大的差异，如图 1(b)所示，在厦门近岸区域细颗粒的打击率呈现先增加后降低的趋势，并且在 $0.3 \mu\text{m} \sim 1.2 \mu\text{m}$ 粒径段电离效率稳定在 0.26 左右[16]。这主要与检测的气溶胶的特性有关，在城市区域，气溶胶的成分复杂，主要以混合状态形式存在，这一类细颗粒具有较好的激光电离效果。但是对于海洋颗粒，特别是大洋上空的气溶胶受陆源影响弱，其主要组成为新鲜海盐粒子，而对于这类晶体类结构的粒子，激光电离的效率会降低，这也是导致海盐粒子打击率下降的主要原因，另外，由于海盐粒子的产生受风浪的控制，因此会出现短期大量爆发的情况，这时候也会导致打击率的下降。因此，在针对海洋气溶胶研究时，对气溶胶颗粒的打击率的分析就显得尤为重要。

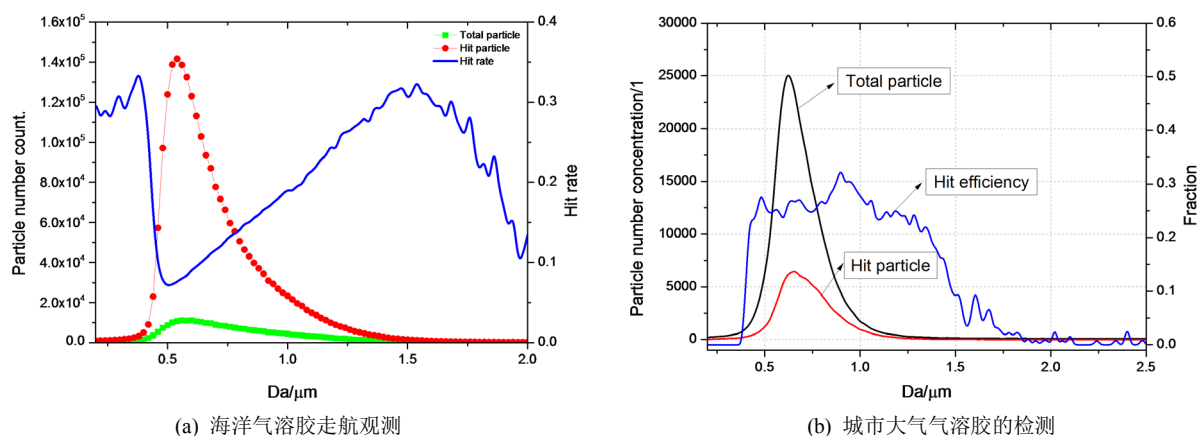


Figure 2. The size distribution and hit rate of SPAMS in different regions

图 2. 单颗粒检测到的颗粒物粒径分布及打击率

3.2. 西太平洋海洋气溶胶的空间分布特征

图 3 给出了西北太平洋海洋气溶胶和风速的空间分布特性，从图 3(a)可以看出，在整个走航观测过程，观测到 3 个气溶胶高值区，分别为 S1, S2 和 S3。其中 S1 颗粒数浓度最高，达到 7500 个/h。从区域分析，S1 和 S3 均属于远海区域，该区域受陆源气溶胶的影响较弱，因此高浓度的气溶胶颗粒主要受海洋来源的影响。而 S2 属于近海区域，因此气溶胶的来源受海洋及陆源气溶胶的共同影响。从图 3(b)可以看出，钠离子的颗粒数空间分布与总颗粒数的空间分布并不完全一致，含钠颗粒数在 S1 和 S3 具有很高的颗粒数浓度，这与总颗粒数的分布是一致的，这也说明了 S1 和 S3 气溶胶的爆发主要由海盐粒子形成。但是在 S2 含钠颗粒的数浓度并没有出现相应的高值，这说明该区域的气溶胶爆发可能受海洋气溶胶的影响较弱。从图 3(c)可以看出风速的分布与含钠气溶胶颗粒数浓度具有较好的空间一致性。在 S1 区域具有很高的风速，说明海盐粒子的生成主要受风浪的控制。

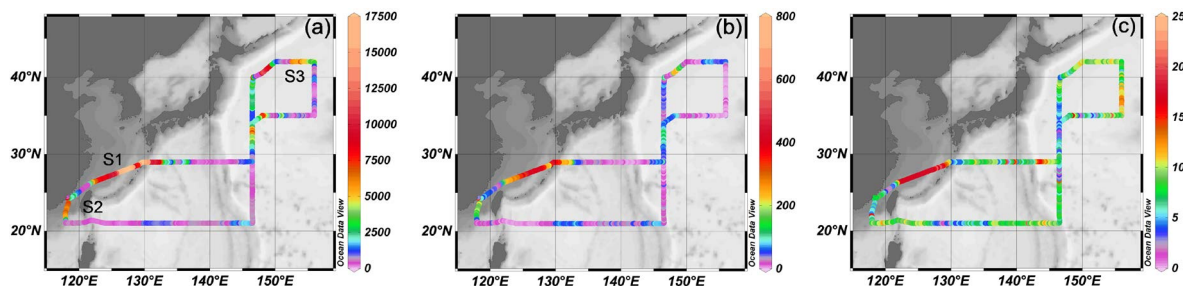


Figure 3. Spatial distribution of marine aerosol and wind speed over west pacific ocean

图 3. 海洋气溶胶颗粒与风速在西太平洋的空间分布特征

3.3. 西太平洋海洋气溶胶的组成及其影响因素

图 4(a)给出了海洋气溶胶主要化学成分(Na^+ , Mg^+ , Cl^- , HSO_4^-)随时间的变化规律。S1 和 S2 为短期的海洋气溶胶爆发事件, 而 S3 为一次长时间尺度的海洋气溶胶爆发事件。从图上可以看出, 4 种海洋来源的细颗粒组分中, 含硫酸盐的细颗粒数浓度最高, 其次是镁和钠的细颗粒, 最后是含氯的细颗粒。一般来讲海盐气溶胶中含量最高的是氯和钠。但是在我们此次观测中含硫酸盐的颗粒数明显高于含钠的细颗粒, 这主要是大气中硫酸盐的来源除了海盐外, 还有海洋浮游植物释放的 DMS 扩散到大气环境中氧化形成硫酸盐以及人为排放的 SO_2 在大气中氧化形成的硫酸盐[17]。而在大洋中受人为排放的影响较小, 因此该部分硫酸盐受海洋生源释放的影响较大。此外, 由于气溶胶质谱对海盐粒子的打击率较低, 而硫酸盐主要以混合态形式存在, 具有较高的打击率, 所以这也可能是导致含钠颗粒数浓度较低的原因。从图上可以看出含镁细颗粒的数浓度明显高于含钠细颗粒的数浓度, 而这与海洋中钠和镁的含量有很大的差异, 这主要是因为镁离子信息提取时可能会受到元素碳(EC, $m/z = 24$)的影响。因此在进行海盐粒子组成的识别过程中应该更精细的对气溶胶组分进行鉴定。而含氯的颗粒数浓度较低则有可能是大气中的氯亏损所引起的。

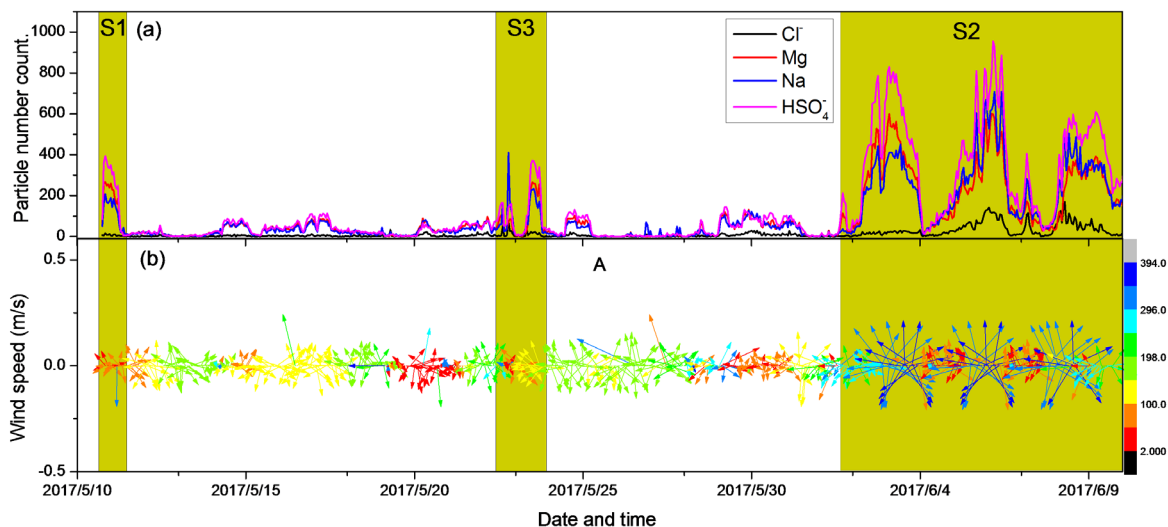


Figure 4. The temporal distribution of sea salt aerosol compositions

图 4. 海盐气溶胶组成随时间的变化及其影响因素

从图 4 可以看出, 海洋气溶胶的颗粒数浓度与风速具有很好的一致性。海洋气溶胶的数浓度随风速的增加而升高, 特别是在海洋气溶胶爆发的时候(S2), 此时, 该海区的风速增加非常的明显, 这也说明

海盐气溶胶主要由海洋风致海浪破碎形成。但是从图上可以看出，在 S1 和 S3 气溶胶爆发期间，在该区域风速并没有很明显的增加，这说明海盐气溶胶的爆发除了当地的影响外，还有其他因素，如气团输送等过程。

3.4. 海盐气溶胶的谱特征

图 5 给出了走航观测期间海洋气溶胶颗粒的平均质谱图。从图上可看出大气气溶胶主要组分中正离子有： Na^+ ， Mg^{2+} ， K^+ ， Ca^{2+} ，及 C_n^+ 等；其中 K 和 Na 元素表现出较强的谱峰，特别是 K 元素，由于仪器对 K 元素的质谱信息敏感，因此这可能是导致 K 元素表现出很强谱峰信号的原因。另一方面 K 的来源分布广泛，并且容易受其他有机物谱峰的影响，这也是导致 K 的谱峰非常高的原因，但是在实际当中，K 元素谱峰的认定仍需要进一步的进行定义。而 Mg, Na 和 Ca 主要来自于海洋源，而这几种元素在谱图中具有明显的强度。这也表明该类气溶胶主要来自于海洋。除了，这些元素外，在正谱图中也出现了元素碳的谱峰，表明这类海盐气溶胶与黑炭具有显著的混合特征。而负离子主要有 HC^- ， Cl^- ， NO_2^- ， NO_3^- ， HSO_4^- 等。负离子谱中硫酸盐(HSO_4^-)的谱峰很强，而同时出现的 NO_2^- ， NO_3^- 主要为人为源污染，这类离子的谱峰强度较弱，说明人为污染对其影响较弱。这也说明海洋气溶胶的主要来源包括 3 大部分，海盐粒子，海洋生物活动产生的有机物在大气中的二次转化及人为污染源，其中海盐粒子在海洋气溶胶中占据主导地位，特别是在风速很高的区域。

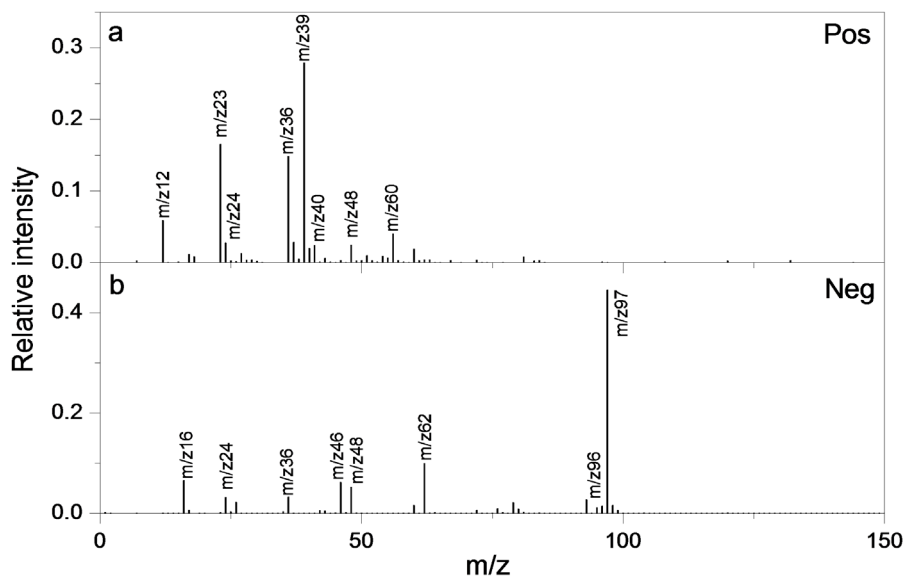


Figure 5. The average mass spectra of sea salt aerosol

图 5. 海盐气溶胶的平均质谱图

3.5. 海盐粒子粒径分布特征

图 6 给出了海洋大气气溶胶中常见离子组分(HSO_4^- ， Cl^- ， Na^+ ， Mg^+ ， Ca^+)的相对含量随粒径的谱分布特征。从图上可以看出，硫酸盐气溶胶颗粒主要分布在细颗粒粒径段，其中亚微米级细颗粒占总颗粒数的 60% 以上。而以此不同的是含钠颗粒出现了两头高，中间低的情况。这一方面说明钠和硫酸盐具有不同的来源。海洋硫酸盐受海盐和海洋生物活动释放影响，海盐粒子主要集中在大颗粒段，而海洋生源释放产生的二次硫酸盐主要集中在细颗粒粒径段，而从图上可以看出海洋生源释放对硫酸盐有较大的影响。而钠离子主要来源为海盐粒子，由于海盐粒子具有不同的产生机制，一部分由于海浪破碎飞溅产生，

这类海盐粒子具有较大的粒径，而一部分粒子则由细小液滴蒸发形成，这类颗粒的粒径通常较小，这也是钠离子呈现两头高，中间低的原因。另外，氯和钙颗粒具有较一致的分布特征，主要集中在大粒径段。而含镁颗粒的相对含硫随粒径的变化并没有发生很大的变化，而且表现出较高的相对含量，占到常见海洋组分的 20% 以上，从前面的分析中，我们发现镁颗粒受元素碳的影响较大，这也是在海洋气溶胶来源分析时需要考虑的一个重要问题。

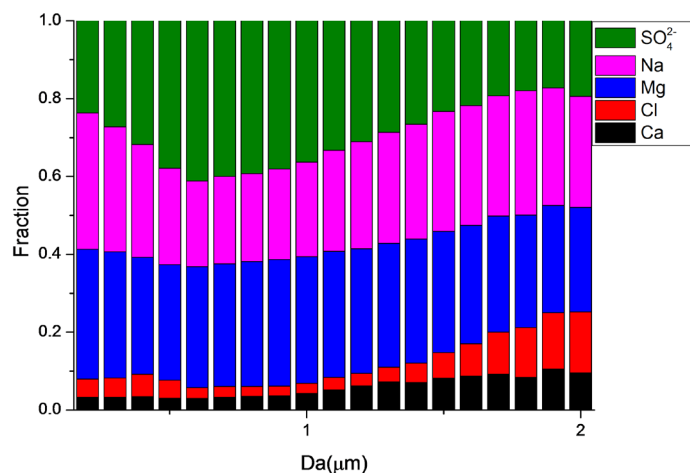


Figure 6. Size distribution of marine aerosol
图 6. 海洋气溶胶颗粒物化学组成谱分布

4. 结论

1) 利用船载单颗粒气溶胶质谱对西太平洋海盐粒子的化学组成及粒径分布进行分析，海盐粒子是海洋气溶胶的主要组成部分，其在大洋上的空间分布与总颗粒的空间分布基本一致，海盐粒子的生成主要受风速控制。

2) 单颗粒气溶胶质谱对海盐粒子的打击效率较低。不同组分的粒径分布具有明显的差异，含钠颗粒出现了两头高、中间低的情况，硫酸盐气溶胶颗粒主要集中在细颗粒粒径段，亚微米级细颗粒占 60% 以上，氯和钙颗粒具有较一致的分布特征，主要集中在大粒径段。

基金项目

青岛海洋科学与技术试点国家实验室开放基金项目(No.QNLM2016ORP0109)，国家自然科学基金项目(No.21106018, No.41305133)。

参考文献

- [1] Nguyen, Q.T., Kjær, K.H., Kling, K.I., Boesen, T. and Bilde, M. (2017) Impact of Fatty Acid Coating on the CCN Activity of Sea Salt Particles. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, **69**, 1-15.
- [2] Korhonen, H., Carslaw, K.S., Spracklen, D.V., Man, G.W. and Woodhouse, M.T. (2008) Influence of Oceanic Dimethyl Sulfide Emissions on Cloud Condensation Nuclei Concentrations and Seasonality over the Remote Southern Hemisphere Oceans: A Global Model Study. *Journal of Geophysical Research*, **113**, D15204.
- [3] Quin, P.K., Collins, D.B., Grassian, V.H., Prather, K.A. and Bates, T.S. (2015) Chemistry and Related Properties of Freshly Emitted Sea Spray Aerosol. *Chemical Reviews*, **115**, 4383-4399. <https://doi.org/10.1021/cr500713g>
- [4] Cochran, R.E., Laskin, O., Jayarathne, T., Laskin, A., Laskin, J., Lin, P., Sultana, C., Lee, C., Moore, K.A., Cappa, C.D., Bertram, T.H., Prather, K.A., Grassian, V.H. and Stone, E.A. (2016) Analysis of Organic Anionic Surfactants in Fine and Coarse Fractions of Freshly Emitted Sea Spray Aerosol. *Environmental Science & Technology*, **50**, 2477.

- <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04053>
- [5] 杨春雪, 阚海东, 陈仁杰. 我国大气细颗粒物水平、成分、来源及污染特征[J]. 环境与健康杂志, 2011, 28(8): 735-738.
- [6] Lin, P., Hu, M., Wu, Z.J., Niu, Y.W. and Zhu, T. (2007) Marine Aerosol Size Distributions in the Springtime over China Adjacent Seas. *Atmospheric Environment*, **41**, 6784-6796. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.04.045>
- [7] Jayne, J.T., Leard, D.C., Zhang, X.F., *et al.* (2000) Development of an Aerosol Mass Spectrometer for Size and Composition Analysis of Submicron Particles. *Aerosol Science and Technology*, **33**, 49-70. <https://doi.org/10.1080/027868200410840>
- [8] Zhang, Q., Canagaratna, M.R., Jayne, J.T., *et al.* (2005) Time- and Size-Resolved Chemical Composition of Submicron Particles in Pittsburgh: Implications for Aerosol Sources and Processes. *Journal of Geophysical Research*, **110**, 1-19.
- [9] Decarlo, P.F., Kimmel, J.R., Trimborn, A., *et al.* (2006) Field-Deployable, High-Resolution, Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer. *Analytical Chemistry*, **78**, 8281-8287. <https://doi.org/10.1021/ac061249n>
- [10] Lang-Yona, N., Lehahn, Y., Herut, B., Burshtein, N. and Rudich, Y. (2014) Marine Aerosol as a Possible Source for Endotoxins in Coastal Areas. *Science of the Total Environment*, **499**, 311-318. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.08.054>
- [11] Ma, L., Li, M., Zhang, H., Li, L., Huang, Z., Gao, W., Chen, D., Fu, Z., Nian, H., Zou, L., Chai, F. and Zhou, Z. (2016) Comparative Analysis of Chemical Composition and Sources of Aerosol Particles in Urban Beijing during Clear, Hazy, and Dusty Days Using Single Particle Aerosol Mass Spectrometry. *Journal of Cleaner Production*, **112**, 1319-1329. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.04.054>
- [12] Li, L., Li, M., Huang, Z.X., Gao, W., Nian, H.Q., Fu, Z., Gao, J., Chai, F.H. and Zhou, Z. (2014) Ambient Particle Characterization by Single Particle Aerosol Mass Spectrometry in an Urban Area of Beijing. *Atmospheric Environment*, **94**, 323-331. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.03.048>
- [13] Jimenez, J.L., Jayne, J.T., Shi, Q., *et al.* (2003) Ambient Aerosol Sampling Using the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer. *Journal of Geophysical Research*, **108**, 1-13. <https://doi.org/10.1029/2001JD001213>
- [14] Yan, J., Chen, L., Zhao, S., Zhang, M., Lin, Q. and Li, L. (2018) Impact of Marine and Continental Sources on Aerosol Characteristics Using an On-Board SPAMS over Southeast Sea, China. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-12. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2902-5>
- [15] Allen, J.O. (2005) YAADA: Software Toolkit to Analyze Single-Particle Mass Spectral Data. http://www.yaada.org/pub/yaada_manual_v130.pdf
- [16] 林奇, 颜金培, 陈立奇, 张远辉, 李忠. 基于单颗粒气溶胶质谱技术的厦门细颗粒谱分布研究[J]. 现代科学仪器, 2014(2): 93-98.
- [17] Spencer, M.T., Shields, L.G. and Prather, K.A. (2007) Simultaneous Measurement of the Effective Density and Chemical Composition of Ambient Aerosol Particles. *Environmental Science & Technology*, **41**, 1303-1309. <https://doi.org/10.1021/es061425+>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2376-4260, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>
期刊邮箱: ams@hanspub.org