卫星遥感研究中国气溶胶光学厚度、NO₂和SO₂的相关性

李锐^{①*}, 李俊伟^①, 刘之杰^②, 花家嘉^③, 王雨^①, 王文勇^④

① 中国科学技术大学地球与空间科学学院, 合肥 230026;

② 中国环境保护部宣传教育中心, 北京 100029;

③ 唐山市气象局, 唐山 063000;

④ 西南交通大学环境科学与工程学院, 成都 611756

* 联系人, E-mail: rli@ustc.edu.cn

2016-02-14 收稿, 2016-04-13 修回, 2016-04-15 接受, 2016-07-14 网络版发表

国家自然科学基金(41375148)、中国科学院“百人计划”、安徽省“百人计划”和中国电子科技集团项目(201362401020401)资助

摘要 利用2005~2014年Aqua MODIS和Aura OMI卫星遥感的气溶胶光学厚度(AOD)、对流层二氧化氮(NO₂)、二氧化硫(SO₂)柱积分浓度, 通过相关性研究分析了这两种气象前体物对中国不同地区气溶胶的影响. 结果表明: (1) 在中国绝大部分地区, AOD与NO₂和SO₂空间分布存在显著正相关(>95%信度), 说明NO₂和SO₂通过形成二次气溶胶而显著影响总气溶胶浓度. 在日尺度上, 卫星观测AOD与NO₂, SO₂的时间相关性不可靠. (2) AOD/NO₂和AOD/SO₂的线性拟合斜率存在较大地区差别: 在黑吉辽、晋鲁豫、川渝黔等城市化程度相对较低的区域, AOD/SO₂的斜率显著小于AOD/NO₂斜率, 表明这些地区气溶胶仍是以硫酸盐性为主、NO₂的贡献相对较小; 而在京津冀、江浙沪、广东等现代化都市群附近, AOD/NO₂和AOD/SO₂斜率较为接近, 表明这些地区气溶胶是以硫酸盐/硝酸盐混合性为主. (3) AOD/NO₂和AOD/SO₂的线性拟合斜率存在明显的季节变化, 一般是在夏季最大、冬季最小, 这可能与气温、冬季取暖、春季沙尘等有关; 近10年来, 这两种斜率在各地区基本没有体现出显著的年际变化趋势, 但在川渝黔地区, AOD/NO₂斜率有微弱的升高趋势. 本研究的结果, 一方面可以弥补地基观测资料在时空覆盖上的不足, 另一方面可以为相应的大气污染模式评估提供参考.

关键词 卫星遥感, 气溶胶光学厚度, 二氧化氮, 二氧化硫, 相关性

中国的大气污染颗粒物中有很大部分来自二次气溶胶. 在北京、上海、广州三地, 二次气溶胶对PM_{2.5}(大气中动力直径小于等于2.5 μm的颗粒物质量)的贡献分别高达51.1%, 73.7%和77.1%^[1](2013年1月数据). 二次气溶胶由大气中的痕量气体(前体物)经过进一步化学反应而来. 要改善中国的空气质量, 减小PM_{2.5}浓度, 必须努力减少二次气溶胶的形成. 为此, 理解关键前体物与二次气溶胶之间的关系非

常重要.

硫化物和氮氧化物是形成二次气溶胶(特别是二次无机型气溶胶)的重要前体物. 二氧化硫(SO₂)的人为源主要来自煤和高含硫汽油/柴油的燃烧排放. 在大气中, SO₂可迅速氧化为SO₃, 进而通过均质、异质核化过程形成H₂SO₄液态气溶胶, 这是大气中新粒子形成的主要途径之一. SO₃还可以通过凝结吸附、碰并吸附等过程与空气中已有的气溶胶粒子相结合,

引用格式: 李锐, 李俊伟, 刘之杰, 等. 卫星遥感研究中国气溶胶光学厚度、NO₂和SO₂的相关性. 科学通报, 2016, 61: 2524–2535

Li R, Li J W, Liu Z J, et al. Satellite observational study on correlations among aerosol optical depth, NO₂ and SO₂ over China (in Chinese). Chin Sci Bull, 2016, 61: 2524–2535, doi: 10.1360/N972016-00149

使其粒径增大^[2]。大气新粒子的形成和已有粒子的增大都引起大气消光系数增加、能见度降低、气溶胶光学厚度(aerosol optical depth, AOD)增大。氮氧化物($\text{NO}+\text{NO}_2$, NO_x)主要来自汽车等交通工具的尾气和生物质燃烧, NO_x 对空气污染所起的作用是多方面的。例如, 气态亚硝酸(HONO)是大气中重要氧化剂羟基(OH)的主要来源^[3]; NO_x 本身既是形成光化学烟雾的主要成分, 亦可参与并影响其他粒子核化和粒径增长过程。在 $\text{NO}_2/\text{SO}_2/\text{H}_2\text{O}$ /空气混合介质中, NO_2 对粒子均值核化和离子核化存在增进和抑制两种相反的作用, 关键取决于 NO_2 浓度^[4]。 NO_2 对有机二次气溶胶核化也存在显著影响^[5]。

目前, 对纳米尺度上大气粒子核化、增长过程的理解还存在很大不确定性, 多种理论并存, 因而在定量描述前体物向二次气溶胶的转化速率方面存在很大差异^[2]。为验证这些理论, 可在实验室(如流动管、烟雾箱)严格控制反应对象和反应条件, 直接观测有关微观(微米量级)理化参数(例如粒子数密度、粒径、成分)的变化。然而, 新粒子形成是在纳米尺度, 目前的仪器探测精度一般只到微米尺度; 而且在实际大气中, 有大量非受控物质(如氨气、金属催化剂等)参与大气颗粒物形成与演化过程, 且这一过程受到不断变化的气象条件(温度、湿度等)影响; 当大气中的水汽出现相变(如雾滴和云滴形)时, 核化反应速率随之变化。因此, 实验室观测的结果只能部分适用于实际大气。有鉴于此, 可以使用宏观间接验证的办法: 如果大气化学污染传输模型中的粒子核化、增长、扩散过程描述正确, 那么其所模拟的气溶胶和气相污染物的宏观时空分布应该与实际观测一致, 因此可以利用宏观观测结果评估、检验相应理论的正确性。

现代卫星观测可同时提供晴空区大气颗粒物浓度、粒径以及相应前体物的浓度信息。研究表明, 卫星遥感的气溶胶光学厚度可以成为估算 $\text{PM}_{2.5}$ ^[6-8]的良好指标。同时, 基于前体物的特征吸收光谱, 卫星观测可以提供对流层 SO_2 和 NO_2 的斜柱积分浓度^[9-12]。我国大量学者^[13-19]已经利用卫星数据研究了中国地区 NO_2 和 SO_2 的时、空分布情况, 充分证明了卫星遥感空气污染物资料在中国的适用性。虽然与地基测量结果相比, 卫星资料的点测量精度较低, 但其对区域平均状况的代表性较好。在地基资料不具备的区域、以及对给定区域进行大空间、长时间连续观测方

面, 卫星资料具有不可替代的优势。

卫星资料可以用来分析气溶胶的化学组分。Veefkind等人^[20]研究了卫星观测的全球AOD, NO_2 和 SO_2 的相互关系, 发现除少数受沙尘影响严重的区域外, AOD与 NO_2 均有较好的空间相关性。而且, AOD/ NO_2 的线性拟合斜率可以作为气溶胶化学成分的一种间接指示参量: 该斜率越小, 表明对给定的空气颗粒物浓度而言, NO_2 的浓度越高, 颗粒物受 NO_2 二次气溶胶的贡献也较大。他们研究发现: 在西欧、美国东岸等使用清洁燃料技术的地区, AOD/ NO_2 斜率小; 在东欧、非洲西海岸、中国成都、重庆等区域, AOD/ NO_2 斜率较大。由于卫星遥感的 SO_2 资料精度相对较低, 该研究未计算AOD/ SO_2 斜率。另外, 该研究还发现, 大气污染模式(GEOS-CHEM)在美国东部、非洲、中国重庆-成都地区能较好地模拟出卫星观测的AOD/ NO_2 相关性, 但在西欧, 模式模拟AOD/ NO_2 斜率比卫星观测高2~3倍。该研究所用的资料长度相对较短(2005~2007年), 没有细致讨论AOD, NO_2 和 SO_2 的相互关系在中国不同地区的差别。由于中国的灰霾多发于冬季, 而夏季较少, 以上关系还可能存在季节变化。

本研究综合利用两颗卫星的不同传感器对中国中东部地区2005~2014年共10年的观测数据, 研究了中国不同地域、不同季节AOD与 NO_2 , SO_2 的相关性和比例关系, 以此探讨我国不同地区气溶胶受到这两种前体物影响的相对重要性。

1 研究方法和资料

本研究主要关注中国中东部地区(100°E 以东)气溶胶光学厚度, NO_2 , SO_2 时空分布的相关性。由于中国西部的 NO_2 和 SO_2 污染较轻, 未包含在本次研究中。

利用搭载在Aqua卫星上的中分辨率成像光度计MODIS的气溶胶光学厚度资料。该资料的轨道级数据原始分辨率为1 km。为了与后述的 NO_2 和 SO_2 数据实现空间匹配, 统一处理为 0.25° 格点资料。

利用Aura卫星上的臭氧监测仪OMI对大气对流层 NO_2 和 SO_2 的观测资料。Aura卫星与Aqua卫星同属美国宇航局的EOS A-Train卫星编队, 轨道的高度、倾角、升交点等主要参数一致。与Aqua-MODIS相比, Aura-OMI对地球给定区域的观测时间上仅相差~15 min, 可以近似为同步观测。Aura-OMI轨道级数据原始空间分辨率 $13\text{ km}\times 24\text{ km}$, 为了与MODIS AOD资

料相匹配, 统一处理为 0.25° 格点资料.

OMI主要基于 NO_2 和 SO_2 对紫外光和可见光的选择性吸收特性进行反演对流层内的污染气体斜柱积分浓度(以下简称浓度). 反演 NO_2 浓度(单位: molec/cm^2)采用420~450 nm波段, 反演 SO_2 浓度(斜柱积分, 单位: DU)采用307~383 nm波段^[10]. 由于臭氧的干扰, OMI对 SO_2 的反演误差比 NO_2 反演误差大, 一般适用于高浓度 SO_2 区的观测. 对于中国的 SO_2 重污染地区, 有研究表明, OMI对 SO_2 的反演结果是可信的^[11]. 因此本研究定量计算了AOD对 SO_2 的相关性和线性拟合斜率. 为减小数据误差, 本研究只使用 SO_2 数据中云量小于30%, O_3 斜柱量小于1500 DU, 每一轨中第5~55行的部分进行计算以提高数据准确性. 为保持 NO_2 和 SO_2 单位一致, SO_2 的原始单位DU已按 $1 \text{ DU}=2.69 \times 10^{16} \text{ molec}/\text{cm}^2$ 作了单位换算.

2013年10月我国多地受雾霾强烈影响, 北京雾霾天数占到该月的一半(http://news.xinhuanet.com/photo/2013-11/01/c_125632990.htm), 哈尔滨的重度雾霾甚至引起全市停课(<http://www.bjnews.com.cn/news/2013/10/22/288669.html>). 因此本研究首先利用2013年10~11月的数据进行个例研究, 观察AOD, SO_2 , NO_2 在这两个月期间的空间和时间相关性. 然后将统计扩展到2005年1月至2014年12月这10年的数据, 以考察有关现象在长期统计中是否可以再现, 另外研究了其季节变率.

本研究利用河北唐山地面站的数据首先检验了2013年10~11月间卫星数据和地基数据的可比性, 结

果如图1所示. 在剔除了卫星遥感缺测值后, NO_2 有效样本约占总数的2/3, SO_2 有效样本约占总数的1/3. 由于Aura-OMI所反演的 NO_2 和 SO_2 为柱积分量, 因此与地表观测的污染气体浓度并不存在直接的可比性. 但总体而言, 地表浓度大的地区相应的对流层柱积分浓度也大. 从图中可知, 地面测得的 NO_2 和 SO_2 浓度与卫星反演的柱积分浓度存在很高的正相关性, 相关系数分别达0.70和0.78, 通过了95%的显著性检验. 因此, 卫星数据是可信的. 值得指出的是, 地基观测资料不易获取, 我们没有在全国不同地区作卫星和地基资料的对比分析, 对卫星资料的采信, 更多的是基于国内外众多学者已利用该资料进行科学研究的事实.

2 研究结果及分析

2.1 AOD/ NO_2 和AOD/ SO_2 的空间相关性和线性拟合斜率(2013年10~11月)

2013年10~11月中国中东部平均的 NO_2 , SO_2 , AOD空间分布如图2所示. 中国 NO_2 的空间分布呈东北高-西南低的态势, 极大值区位于京津冀及与之毗邻的山西-山东-河南(晋鲁豫)地区、江浙沪地区和东北(黑吉辽)地区. 在西南地区有一局地极大值位于四川-重庆-贵州北部(川渝黔)地区. 中国南部的空气污染相对较轻, 但在广州及周边地区也有局地极大值. 我们由此选定6个代表性区域如图2中红框所示.

总体而言, 由于化石燃料的燃烧同时释放 SO_2 和

图1 唐山地区2013年10~11月间OMI卫星反演 NO_2 (a)和 SO_2 (b)与相应地基数据的散点图

Figure 1 Scatter plots between OMI retrieved NO_2 (a), SO_2 (b) and associated ground-based *in-situ* measurements in Tangshan, China, during October–November, 2013

图2 2013年10~11月中国中东部地区平均的NO₂(a)、SO₂(b)和AOD(c)空间分布

Figure 2 The spatial pattern of satellite retrieved NO₂ (a), SO₂ (b) and AOD (c) in Central and Eastern China averaged over October–November, 2013

NO₂, 此二者在空间上有较高的相关性, 相关系数为0.49. 在大部分地区, SO₂的浓度高于NO₂, 显示出中国的空气污染受到硫化物的严重影响. AOD受二次气溶胶贡献很大, 体现在空间分布上, AOD与两种污染气体均有较高的空间相关性, AOD与SO₂的空间相关系数为0.20, AOD与NO₂的空间相关系数为0.51, 均通过了95%的信度检验.

中国不同地区的污染气体排放程度不同, 天气条件不同, 气溶胶氧化、成核、稀释的速度不同, AOD受不同类型前体物的贡献也不同, 所以上述相关性必然显示出强烈的地区差异. 我们在每个所选区域分别研究了AOD对NO₂和SO₂的相关性和线性拟合斜率, 结果见图3.

首先, 虽然各地污染气体浓度不同, 气象条件有较大差异, 气溶胶的来源也不尽相同, 但数据表明AOD对两种污染气体全部有正相关性, 且相关系数全部通过95%的信度检验. 表明所选中国各地区总气溶胶均含有大量源于NO₂和SO₂的二次气溶胶, 污染气体浓度高的地区, AOD也较大. 这与大规模地统计结果^[1]是一致的. 该结果也再次证明: 虽然卫星反演必然存在一定的误差, 但的确可以在较大空间尺度上反映AOD与污染气体浓度的关系.

其次, 可以看出在黑吉辽、晋鲁豫、川渝黔地区, SO₂浓度(白点)明显高于NO₂(黑点). 在这些地区, AOD/NO₂斜率显著大于AOD/SO₂斜率(4倍以上), 尤其是川渝黔地区(图3(d)), 前者是后者的10倍以上: 对于给定的AOD, 对应的SO₂浓度远远大于NO₂浓度.

而在京津冀、晋鲁豫、江浙沪、广东这些环绕着大型城市群地区, NO₂的浓度接近SO₂浓度, AOD/NO₂和AOD/SO₂斜率比较接近, 说明在这些地区, 二次气溶胶可能是硫酸盐型/光化学混合型. 卫星资料显示我国大型城市群的气溶胶化学组分已明显不同于城市化程度相对较低的地区.

在黑吉辽(图3(a)), AOD/NO₂和AOD/SO₂斜率分别为0.008和0.002, 是所有区域中最小的. 该地区AOD对两种污染气体浓度的响应似乎存在“饱和”现象: 当SO₂和NO₂浓度较低时, AOD随着污染气体浓度的增加而升高, 但是当AOD到达0.4左右时, 即使SO₂和NO₂浓度进一步增加, AOD几乎不再随之增长, 这一独特现象在其他区域都没有出现, 原因目前尚不清楚.

在京津冀(图3(b)), AOD/NO₂和AOD/SO₂斜率比较接近, 分别是0.020和0.017, 说明京津冀地区的二次气溶胶受到两种污染气体的贡献相当. AOD几乎随着SO₂和NO₂浓度的升高而不断增大, 不存在黑吉辽所观测到的“AOD饱和”现象. 有研究认为, 气相亚硝酸(HONO)是大气中强氧化剂羟基(OH)的主要来源. 我们推测, 在大型现代化都市群地区, 光化学烟雾显著, 空气中较高的氮氧化物使得大气氧化剂充足, 这增强了SO₂的氧化成核过程和粒径增长过程, 所以突破了AOD的“饱和”现象、使之不断增大. 另外, 我们注意到, 京津冀地区AOD/NO₂和AOD/SO₂的相关系数(分别为0.87和0.78)非常高, 体现在散点图上, 数据的分散程度较低, 特别是当NO₂和SO₂

图3 2013年10-11月中国六区域NO₂和AOD, SO₂和AOD的散点图. (a) 黑龙江; (b) 京津冀; (c) 晋鲁豫; (d) 川渝黔; (e) 江浙沪; (f) 广东. 线性拟合结果及相关系数(全部通过95%的信度检验)分别标示于左上角

Figure 3 The scatter plots between AOD against NO₂ and SO₂ in the selected 6 areas in China during October–November, 2013. (a) Heilongjiang-Jilin-Liaoning; (b) Beijing-Tianjin-Hebei; (c) Shanxi-Shandong-Henan; (d) Sichuan-Chongqing-Guizhou; (e) Jiangsu-Zhejiang-Shanghai; and (f) Guangdong. Associated linear regression and correlation coefficients (all passed the 95% confidence level) were labeled in each plot

浓度较低时, 几乎没有AOD高值出现.

晋鲁豫(图3(c))的火电厂分布密集, SO₂和NO₂的

浓度是所选区域中最高的, AOD也最大. AOD/SO₂的斜率非常小(0.002), 说明硫酸盐对该地区气溶胶贡

献很大. 虽然毗邻京津冀地区, 该地区AOD, NO₂, SO₂之间的关系与京津冀有所不同. AOD/NO₂和AOD/SO₂的相关系数也较小(分别为0.42和0.11). 表现在数据上, 当NO₂和SO₂浓度较低时, 也有相当多样本具有较大的AOD值. 这说明晋鲁豫地区的气溶胶除了包含NO₂和SO₂形成的二次气溶胶之外, 还有本研究未涉及的其他重要来源.

在川渝黔(图3(d)), NO₂浓度很低, SO₂浓度较高, AOD/NO₂斜率是AOD/SO₂斜率的10倍以上. 但同时, AOD/NO₂的相关性却更好, 高达0.84, AOD/NO₂散点图中数据分散程度很小. 这暗示着, 在高湿环境下, NO₂可能有效地转化为硝酸盐, 并对AOD有较大的影响; 另外, 也可能NO₂对SO₂的核化、以及气溶胶粒径增长过程有很强的调控作用, 这种现象值得通过细致的地基测量和大气化学模式进行研究. 川渝黔地区AOD/SO₂的相关性较低(0.3), 该区域也存在大量低SO₂、高AOD的样本, AOD/SO₂的相互关系更类似于晋鲁豫地区.

江浙沪(图3(e))AOD/SO₂和AOD/NO₂斜率特别接近, 分别为0.019和0.016, AOD/NO₂和AOD/SO₂的相

关系数(分别为0.50和0.56)也很高, 体现出与京津冀地区类似的特点. 如前所述, 这可能与现代化大都市区汽车排放严重、NO₂浓度高、大气氧化剂浓度高等因素有关. 当SO₂浓度较高(>20 molec/cm²)时, 其他地区仍有AOD较低的样本, 而在江浙沪地区, AOD均大于0.3, 且即使在SO₂浓度高值区, AOD随SO₂浓度增大而增大的趋势也非常明显.

广东(图3(f))的NO₂和SO₂浓度都较低, AOD也较小. AOD/SO₂和AOD/NO₂斜率分别为0.011和0.028. 总体上该地区的AOD/NO₂-SO₂关系类似于京津冀、江浙沪地区, 体现出现代化城市空气污染的一些共性.

2.2 AOD/NO₂和AOD/SO₂的日尺度时间相关性

以上空间相关性分析都是基于2个月的时间平均结果, 为研究AOD与2种污染气体浓度在短时间尺度的相关性, 我们研究逐日的区域平均AOD, SO₂和NO₂时间序列(图4), 具体计算结果如表1所示. 受到云的影响, 存在某些天数据缺失情况, 这在区域面积较小且云量较多的川渝黔、江浙沪地区尤为明显.

从结果可以看出, 在日尺度上, 黑吉辽、京津冀、

图4 2013年10–11月中国六区域的AOD(红)、SO₂(蓝)和NO₂(紫)逐日时间序列. (a) 黑吉辽; (b) 京津冀; (c) 晋鲁豫; (d) 川渝黔; (e) 江浙沪; (f) 广东

Figure 4 Daily time series of area averaged AOD (red), SO₂ (blue) and NO₂ (purple) during October–November, 2013 in the selected 6 areas. (a) Heilongjiang-Jilin-Liaoning; (b) Beijing-Tianjin-Hebei; (c) Shanxi-Shandong-Henan; (d) Sichuan-Chongqing-Guizhou; (e) Jiangsu-Zhejiang-Shanghai; and (f) Guangdong

表1 各地区逐日NO₂, SO₂, AOD时间相关性分析(2013年10~11月)^{a)}Table 1 Temporal correlation coefficients (daily) and linear regression slopes of AOD/NO₂ and AOD/SO₂

		黑吉辽	京津冀	晋鲁豫	川渝黔	江浙沪	广东
相关系数(R)	AOD/NO ₂	0.003	0.218	-0.039	-0.140	0.237	-0.211
	AOD/SO ₂	0.509*	0.616*	0.447*	-0.072	-0.178	0.194
斜率(Slope)	AOD/NO ₂	0.000	0.006	-0.001	-0.028	0.009	-0.017
	AOD/SO ₂	0.010*	0.012*	0.009*	-0.001	-0.005	0.006

a) *, 通过了95%的显著性检验

晋鲁豫这3块北方地区的AOD仍然与SO₂有显著的正相关性, 相关系数分别0.509, 0.616和0.447(表1, 通过95%信度检验), 在这些地区, AOD对SO₂浓度的变化响应较快(图4). 而在其他3个南方地区, AOD与SO₂没有体现出日尺度上的时间相关性, 这可能与这些地区的云盖较多、有效的SO₂反演样本较少有关. 在所有地区, AOD与NO₂的时间相关性都不显著.

图4显示, 在10月20~22日灰霾严重时, 虽然黑吉辽、京津冀、晋鲁豫等地区的AOD较高, 但是SO₂和NO₂浓度并不一定高(京津冀地区的确观测到NO₂和SO₂同步高值). 这说明, 重灰霾事件并不一定能通过污染气体浓度的时变来准确预报, 可能更是与气象条件相关.

总体而言, 从卫星观测的角度, 由于受云和气象条件的影响, 在日尺度上, AOD与NO₂, SO₂的时间相关性不可靠, 因此, 在后续分析中, 不再作时间相关性分析.

2.3 AOD/NO₂和AOD/SO₂长期的空间相关性及其季节、年际变化

基于上述结果, 我们将AOD/NO₂和AOD/SO₂的相关性分析从个例(2013年10~11月)拓展到2005-01~2014-12. 并比较了上述关系在不同季节的差别和年际变化.

2005~2014年10年间, 在所选各区域, 逐季(3个月为一季)的AOD/SO₂和AOD/NO₂散点图如图5所示, 相关系数和线性拟合斜率的详细计算结果见表2和3所示. 在空间上AOD对SO₂和NO₂都存在明显的正相关性, 全部通过95%的信度检验. 各地区在长期统计中体现出的AOD/NO₂和AOD/SO₂相关性特点基本与个例分析一致, 说明前述现象是真实可靠的.

各区的AOD/SO₂和AOD/NO₂斜率(图5, 表3)基本上都在夏季达到最大值, 而在冬季达到最小值. 这在黑吉辽、京津冀、晋鲁豫等北方地区尤其显著. 这

些地区冬季的SO₂和NO₂浓度均大幅度升高, 很可能由于这些地区取暖所消耗的化石燃料季节性增加所致. 图5显示在黑吉辽地区的春季, 散点图出现“分叉”现象, 有一部分样本具有较大的AOD、很低的SO₂和NO₂浓度, 暗示这部分气溶胶粒子的化学特性显著区别于同地区其他样本, 可能受到了从西部东传的沙尘影响. 相对而言, 南方3个地区AOD/SO₂和AOD/NO₂斜率的季节变化较小. 尤其是川渝黔地区AOD/SO₂和AOD/NO₂斜率的季节变化最小, 说明这些地区气溶胶化学特性在一年当中的不同季节相对稳定.

另外, 利用这10年的资料, 我们检验了AOD/SO₂和AOD/NO₂斜率的年际变化. 图6显示了各地区每一年中各季节平均的AOD/SO₂和AOD/NO₂斜率. 可以看出, 在各地, 上述斜率具有明显的季节循环, 斜率在夏季达到最大值. AOD/NO₂斜率的季节变化明显大于同地区AOD/SO₂斜率的季节变化. 总体而言, 上述斜率未体现出明显的年际变化趋势, 说明我国气溶胶受NO₂和SO₂影响的相对重要性未发生变化. 但是在川渝黔地区, AOD/NO₂斜率有微弱的下降趋势, 该变化在2005~2009年间显得更为明显. 似乎说明该地区气溶胶受NO₂的影响程度在上升, 可能是城市化程度升高的结果. 该现象还有待更长时间的观测数据和相应的模式研究加以细致探查.

3 结论和讨论

虽然卫星遥感的大气污染指标, 包括气溶胶光学厚度、对流层NO₂和SO₂柱积分浓度, 在精度上还存在一定的反演误差, 但是, 它在大空间、长时间连续观测方面具有不可替代的优越性. 而且在数据的独立性、可获得性方面也比地基数据具有优势.

为研究前体物NO₂和SO₂对中国中东部地区气溶胶浓度的贡献, 我们利用Aqua-MODIS和Aura-OMI准同步观测的气溶胶光学厚度(AOD)、对流层柱积分

图 5 10 年间(2005~2014 年)中国各区域(由上而下分别为黑吉辽、京津冀、晋鲁豫、川渝黔、江浙沪、广东)四季(由左往右分别为春、夏、秋、冬)的AOD/NO₂和AOD/SO₂散点图. 各分图中直线为二者的线性拟合结果

Figure 5 The scatter plots of AOD/NO₂ and AOD/SO₂ in 6 selected areas in China (from top to bottom: Heilongjiang-Jilin-Liaoning, Beijing-Tianjin-Hebei, Shanxi-Shandong-Henan, Sichuan-Chongqing-Guizhou, Jiangsu-Zhejiang-Shanghai and Guangdong) in four seasons (from left to right: spring, summer, fall and winter) during 10 years (2005–2014)

NO₂和SO₂浓度数据,在不同时间尺度上,分析了他们之间的时空相关性以及线性拟合斜率.利用斜率的大小讨论了在黑吉辽、京津冀、晋鲁豫、川渝黔、江浙沪、广东等6个不同地区,两种前体物对气溶胶

总浓度的相对贡献大小.

个例分析和统计研究一致表明:(1)在中国的大部分地区,卫星遥感AOD与NO₂,SO₂的空间分布存在显著正相关性,说明这两种前体物所形成的二次

表 2 各地区四季AOD/NO₂和AOD/SO₂的空间相关系数(2005~2014 年)

Table 2 Spatial correlation coefficients of AOD/NO₂ and AOD/SO₂ in each season during 2005–2014

地区	AOD/NO ₂				AOD/SO ₂			
	春	夏	秋	冬	春	夏	秋	冬
黑吉辽	0.43	0.81	0.71	0.27	0.37	0.59	0.67	0.33
京津冀	0.78	0.83	0.84	0.57	0.80	0.81	0.85	0.52
晋鲁豫	0.24	0.34	0.44	0.22	0.20	0.25	0.23	0.13
川渝黔	0.74	0.77	0.74	0.77	0.79	0.69	0.77	0.82
江浙沪	0.56	0.62	0.61	0.46	0.67	0.66	0.68	0.62
广东	0.85	0.72	0.79	0.77	0.85	0.68	0.84	0.72

表 3 各地区的AOD/NO₂和AOD/SO₂的线性拟合斜率(2005~2014 年)

Table 3 Linear regression slopes of AOD/NO₂ and AOD/SO₂ in each season during 2005–2014

地区	NO ₂				SO ₂			
	春	夏	秋	冬	春	夏	秋	冬
黑吉辽	0.026	0.077	0.023	0.006	0.014	0.041	0.016	0.005
京津冀	0.051	0.106	0.031	0.013	0.037	0.041	0.024	0.008
晋鲁豫	0.015	0.031	0.016	0.007	0.007	0.008	0.006	0.003
川渝黔	0.171	0.251	0.116	0.091	0.047	0.037	0.037	0.042
江浙沪	0.032	0.077	0.024	0.016	0.052	0.069	0.033	0.034
广东	0.045	0.088	0.037	0.018	0.047	0.046	0.037	0.027

图 6 10 年间(2005~2014 年)中国各区域内AOD/NO₂和AOD/SO₂季节平均线性拟合斜率的时间序列. (a) 黑吉辽; (b) 京津冀; (c) 晋鲁豫; (d) 川渝黔; (e) 江浙沪; (f) 广东

Figure 6 Time series of seasonal mean linear regressed slopes of AOD/NO₂ and AOD/SO₂ during the 10 years of 2005–2014 in selected six areas in China. (a) Heilongjiang-Jilin-Liaoning; (b) Beijing-Tianjin-Hebei; (c) Shanxi-Shandong-Henan; (d) Sichuan-Chongqing-Guizhou; (e) Jiangsu-Zhejiang-Shanghai; and (f) Guangdong

气溶胶对总气溶胶有很大贡献。(2) AOD/NO₂和AOD/SO₂的线性拟合斜率存在较大的地区差别。在黑吉辽、晋鲁豫、川渝黔等城市化程度相对较低的区域, AOD/SO₂的斜率显著小于AOD/NO₂斜率, 表明这些地区气溶胶仍是以硫酸盐性为主。但是, 在京津冀、江浙沪、广东等现代化都市群附近, AOD/NO₂和AOD/SO₂斜率较为接近, 暗示这些地区气溶胶以硫酸盐/硝酸盐混合性为主。(3) AOD/NO₂和AOD/SO₂的线性拟合斜率存在明显的季节变化, 一般是在夏季最大、冬季最小。一方面这可能与冬季取暖造成的NO₂和SO₂排放增加有关; 另一方面可能与春季沙尘的增加有关。AOD/NO₂和AOD/SO₂的线性拟合斜率在近10年没有体现出显著的年际变化趋势。

另外, 本研究还发现AOD与NO₂, SO₂在日尺度上

的时间相关性较弱, 灰霾发生时, NO₂和SO₂浓度未必很高; 川渝黔地区虽然NO₂浓度很低、AOD受NO₂的直接贡献较小, 但是AOD与NO₂却存在非常高的相关性。

卫星遥感的气溶胶光学厚度含有二次气溶胶和一次气溶胶的综合贡献, 而且二次有机气溶胶必然与大气中的含碳痕量气体有关。本研究仅仅探讨了NO₂和SO₂对气溶胶粒子形成和增长的可能影响, 对其他前体物没有涉及。并且限于篇幅, 未深入讨论气象条件的影响。因此上述结果和推论有待于结合更多的卫星资料和地基资料加以分析, 更重要的是有待模式的进一步细致验证和解释。

本研究的结果, 一方面可以弥补地基观测资料在时空覆盖上的不足, 另一方面可以为相应的大气污染模式评估提供参考。

致谢 感谢河北唐山市气象局提供的实地观测数据以及两位审稿人的建设性意见, 感谢纽约州卫生部Sherry Wang研究员的英文审核。

参考文献

- Huang R J, Zhang Y, Bozzetti C, et al. High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China. *Nature*, 2014, 514: 218–222
- Holmes N. A review of particle formation events and growth in the atmosphere in the various environments and discussion of mechanistic implications. *Atmos Environ*, 2007, 41: 2183–2201
- Li X, Rohrer F, Hofzumahaus A, et al. Missing gas-phase source of HONO inferred from Zeppelin, measurements in the troposphere. *Science*, 2014, 344: 292–296
- Kim C S, Adachi M, Okuyama K, et al. Effect of NO₂ on particle formation in SO₂/H₂O/Air mixtures by ion-induced and homogeneous nucleation. *Aerosol Sci Tech*, 2002, 36: 941–952
- Wildt J, Mentel T F, Kiendler-Scharr A, et al. Suppression of new particle formation from monoterpene oxidation by NO_x. *Atmos Chem Phys*, 2014, 14: 2789–2804
- Gupta P, Christopher S A, Wang J, et al. Satellite remote sensing of particulate matter and air quality assessment over global cities. *Atmos Environ*, 2006, 40: 5880–5892
- Martin R V. Satellite remote sensing of surface air quality. *Atmos Environ*, 2008, 42: 7823–7843
- Wang J, Yang F M, Wang D Y, et al. Characteristics and relationship of aerosol optical thickness and PM_{2.5} connection over Beijing (in Chinese). *J Graduate School Chin Acad Sci*, 2010, 27: 10–16 [王静, 杨复沫, 王鼎益, 等. 北京市 MODIS 气溶胶光学厚度和 PM_{2.5} 质量浓度的特征及其相关性. 中国科学院研究生院学报, 2010, 27: 10–16]
- Boersma K F, Eskes H J, Veefkind J P, et al. Near-real time retrieval of tropospheric NO₂ from OMI. *Atmos Chem Phys*, 2006, 6: 12301–12345
- Krotkov N A, Carn S A, Krueger A J, et al. Band residual difference algorithm for retrieval of SO₂ from the aura ozone monitoring instrument (OMI). *Geosci Remote*, 2006, 44: 1259–1266
- Krotkov N, McClure B, Dickerson R, et al. Validation of SO₂ retrievals from the Ozone Monitoring Instrument over NE China. *J Geophys Res*, 2008, 16: 1–13
- De Smedt I, Müller J F, Stavrou T, et al. Twelve years of global observations of formaldehyde in the troposphere using GOME and SCIAMACHY sensors. *Atmos Chem Phys*, 2008, 8: 4947–4963
- Zhang Y J, Niu Z, Wang L, et al. Study on tropospheric NO₂ change trend in cities using OMI satellite data (in Chinese). *Geogr Geo-Inform Sci*, 2008, 24: 96–99 [张彦军, 牛铮, 王力, 等. 基于 OMI 卫星数据的城市对流层 NO₂ 变化趋势研究. 地理与地理信息科学, 2008, 24: 96–99]

- 14 Jiang J, Zha Y, Run K, et al. Spatial-temporal distribution of tropospheric NO₂ over Bohai Sea by OMI data (in Chinese). *Mar Environ Sci*, 2012, 6: 14 [姜杰, 查勇, 阮鲲, 等. 基于 OMI 卫星数据的渤海对流层 NO₂ 分布特征. *海洋环境科学*, 2012, 6: 14]
- 15 Wang Y Q, Jiang H, Zhang X Y, et al. Temporal-spatial distribution of tropospheric NO₂ in China using OMI satellite remote sensing data (in Chinese). *Res Environ Sci*, 2009, 8: 932–937 [王跃启, 江洪, 张秀英, 等. 基于 OMI 卫星遥感数据的中国对流层 NO₂ 时空分布. *环境科学研究*, 2009, 8: 932–937]
- 16 Ju T Z, Shi H X, Wang Y, et al. Analysis of the spatial distribution of SO₂ in Lanzhou City using OMI satellite remote sensing data (in Chinese). *J Safety Environ*, 2012, 12: 154–157 [巨天珍, 师贺雄, 王彦, 等. 基于 OMI 卫星遥感数据的兰州市 SO₂ 空间分布分析. *安全与环境学报*, 2012, 12: 154–157]
- 17 Zhang X Y, Geffen J, Liao H, et al. Spatiotemporal variations of tropospheric SO₂ over China by SCIAMACHY observations during 2004–2009. *Atmos Environ*, 2012, 60: 238–246
- 18 Qi J, Zhang P, Zhang W J, et al. Sensitivity experiment of the DOAS retrieval of nitrogen dioxide based on SCIAMACHY mode (in Chinese). *Acta Meteorol Sin*, 2008, 66: 396–404 [齐瑾, 张鹏, 张文建, 等. 基于 SCIAMACHY 模型的二氧化氮 DOAS 反演敏感性试验. *气象学报*, 2008, 66: 396–404]
- 19 Zhang X Y, Zhang P, Zhang Y, et al. The trend, spatial-temporal distribution and source analysis of the tropospheric NO₂ in China in recent 10 years. *Sci China Ser D-Earth Sci*, 2007, 37: 1409–1416 [张兴赢, 张鹏, 张艳, 等. 近十年中国对流层 NO₂ 的变化趋势、时空分布特征及其来源解析. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 2007, 37: 1409–1416]
- 20 Veefkind J P, Boersma K F, Wang J, et al. Global satellite analysis of the relation between aerosols and short-lived trace gases. *Atmos Chem Phys*, 2011, 11: 1255–1267

Satellite observational study on correlations among aerosol optical depth, NO₂ and SO₂ over China

LI Rui¹, LI JunWei¹, LIU ZhiJie², HUA JiaJia³, WANG Yu¹ & WANG WenYong⁴

¹ School of Earth and Space Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

² Center for Environmental Education and Communications, Ministry of Environmental Protection of China, Beijing 100029, China;

³ Bureau of Meteorology of Tangshan City, Tangshan 063000, China;

⁴ School of Environmental Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 611756, China

Secondary aerosol contributes significantly to particulate air pollution in China which has become an increasingly serious threat to the public health and the economic development. Nitrogen dioxide (NO₂) and sulfur dioxide (SO₂) are two of the most important precursors to secondary inorganic aerosol. To study the relations between atmospheric aerosol and NO₂ and SO₂ is helpful to reveal the source and the formation mechanism of PM_{2.5} (particulate matter with an aerodynamic diameter less than 2.5 μm) in China.

In this study, spatial and temporal correlations among NO₂, SO₂ and aerosol optical depth (AOD) in Central and Eastern China were investigated using combined satellite observations from NASA “A-train” constellation, including aerosol optical depth (AOD) from the Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer (MODIS) on board Aqua satellite and troposphere column integrated nitrogen dioxide (NO₂), sulfur dioxide (SO₂) from the Ozone Monitoring Instrument (OMI) on board Aura satellite.

In both event studies (October 2013 to November 2013) and long-term statistics (10 years from January 2005 to December 2014) significant positive spatial correlations were found between AOD and NO₂, and between AOD and SO₂ in all studying areas. However, the effects of NO₂ and SO₂ on AOD do not share even importance in urban areas and rural areas. In giant cities and their surrounding areas, such as Beijing-Tianjin-Hebei, Jiangsu-Zhejiang-Shanghai and Guangdong area, the slopes of linear regression of AOD as a function of SO₂ (hereafter the slopes) are close to the slopes of AOD/NO₂. It indicates the contributions from sulfate aerosol and nitrate aerosol to the total AOD are comparable in these areas. In the contrast, in Heilongjiang-Jilin-Liaoning, Shanxi-Shandong-Henan, and Sichuan-Chongqing-Guizhou area, the slopes of AOD/SO₂ are smaller than the slopes of AOD/NO₂. This shows that sulfate aerosol still dominates the total aerosol in the relatively more rural areas in China. Satellite observational studies imply that the chemical composition of particulate air pollution in China may be distinct between cities and rural areas.

Unlike the spatial correlations, the daily temporal correlations among AOD, SO₂ and NO₂, however, are not significant in general. Heavy haze days with great AOD are not accompanied by high SO₂ and NO₂ necessarily. In given areas, the day-to-day variations of AOD are more affected by the meteorology condition rather than the concentration of SO₂ and NO₂.

Significant seasonal variations were also found in the correlation coefficients and the slopes of AOD/NO₂ and AOD/SO₂ in all studying areas. Generally, the slopes peaked in summer and minimized in winter. Such seasonal variations are more evident in Northern China, probably due to the increased combustion of fossil fuel for heating in winter. In contrast, the correlations and slopes in Southern China show relatively smaller seasonal variations.

No significant inter-annual trend of those slopes were found during the 10-year period and this indicates the relative contributions of SO₂ and NO₂ to the total aerosol are stable. The only exception is a weak increase of the slope of AOD/NO₂ in Sichuan-Chongqing-Guizhou area, which implies the NO₂-induced aerosol may have increased in recent years.

As a satellite observational study, the results provide direct information on the source and the formation mechanism of air pollution in China at large spatial scale and in long-term durations. The associated explanations and hypotheses require further proofing from modeling and laboratory studies. In addition, the results help to fill the gap in doing studies with ground-based measurements and can provide reference to evaluate the atmospheric chemistry and to transport modeling results.

satellite remote sensing, aerosol optical depth, NO₂, SO₂, correlation

doi: 10.1360/N972016-00149