

2009年夏季黄山云雾水化学特征及来源分析

文彬, 银燕*, 秦彦硕, 陈魁 (南京信息工程大学, 中国气象局大气物理与大气环境重点开放实验室, 江苏南京 210044)

摘要: 利用 09 年夏季在黄山光明顶气象站采集的 25 个云雾水样本及气象站常规资料, 分析了云雾过程雾水的化学特征、污染来源与微物理特性。结果表明, 观测期间云雾水呈弱酸性, 平均值 pH 值为 6.4, 主要的离子浓度由大到小排列为: $\text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{Cl}^-$, 表明二次污染物对黄山云雾水的贡献较大。统计分析显示, 各云雾过程中雾水组分变化, 主要缘于不同云雾过程中污染源与海洋源的贡献率不同。结合后向轨迹进一步分析显示, 影响气团主要来源于海洋和周边地区, 不同气团影响下雾水离子组分及云雾微物理特征差别明显。

关键词: 云雾水; 离子特征; 后向轨迹; 微物理特征

中图分类号: X517,P402 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2012)12-2113-10

Analyses of chemical characteristic in fog/cloud water and source at Mount Huangshan in summer 2009. WEN Bin, YIN Yan*, QING Yan-shuo, CHEN Kui (Open Key Laboratory for Atmospheric Physics and Environment of China Meteorological Administration, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China). *China Environmental Science*, 2012,32(12): 2113~2122

Abstract: Twenty-five fog/cloud water samples were collected at the weather station at summit of Mount Huangshan in summer 2009. Chemical characteristics, source of pollutants and microphysical properties of fog/cloud are analyzed based on the surface observational data at Guangmingding Station and the fog/cloud samples. Results show that the fog/clouds at Mount Huangshan are weakly acid, with the mean value of pH at 6.4. The descending order of concentration of major ionic species in fog/clouds is: $\text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{Cl}^-$, indicating that secondary pollutants contributed greatly to fog/cloud. Due to the differences in contribution from regional pollutant sources and marine sources, soluble components varied greatly in different fog/cloud events. Backward trajectory analysis reveals that fog/cloud air mass is originated from marine and surrounding area. The ionic composition, microphysical properties and parameters of fog/cloud are significantly differences in various air masses.

Key words: fog/cloud water; ionic characteristic; back trajectory; microphysical property

云、雾、降水物理过程是地球水循环的核心组成部分,是地球大气的热量、水分和动量平衡的关键因素。大气中云雾的形成需要有足够的水汽条件,如暖湿气流被山地抬升,能形成地形云;地面水汽充足情况下,由于低层逆温层作用,逐渐达到饱和形成层云,若发生在近地面便形成了雾^[1]。云在一定程度上可以将边界层排放污染物进行垂直方向上的再分配,从而将边界层污染物携带到自由对流层甚至平流层^[2]。云覆盖着大量的地球面积,云的改变可以影响太阳辐射及地球长波辐射,从而影响大气的光化学效应和地球的辐射平衡。大量观测表明,虽然云雾含水量低,但其污染物浓度却往往是降水的几倍甚至几十倍。

云雾较高的污染程度对人体健康、生态环境以及名胜古迹可造成较为严重的破坏^[3-5],同时云雾对污染物的清除也是酸沉降的过程之一。

中国近 30 年来进行过大量的云雾理化特性研究,城市雾与人的生活息息相关,研究也较多,如李子华等^[6-7]研究了重庆雾的化学组分时空变化特征,显示雾水化学成分浓度高且呈酸性,离子浓度以 SO_4^{2-} 为主, Ca^{2+} 和 NH_4^+ 次之;李一等^[8]对南京雾水化学进行了研究,发现南京雾水 pH 值

收稿日期: 2012-04-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(41030962);江苏省高校优势学科建设工程资助项目(PAPD)

* 责任作者, 教授, yinyan@nuist.edu.cn

介于 4.24~7.27,多呈酸性,雾水离子浓度与雨水、污染气体的浓度变化趋势有一致性,离子浓度随时间的变化与雾的宏微观物理结构有关.还有诸如西双版纳雾的研究^[9]、上海雾的研究^[10-11]等.中国高山云雾的研究较少,近 10 年高山云雾的研究工作在陆续开展.如王保安等^[12]对庐山云雾水及降水分析,发现雾水、降水都严重酸化,推测认为是局地大气污染物的清除与酸性物质长距离输送共同作用的结果;Wang 等^[13]在衡山进行云雾水研究后认为,云雾水与雨水的酸化中的主要是由于硫酸及硝酸的作用.国外有大量的高山云雾研究,Watanabe 等^[14]对日本的富士山的云雾及雨水分析,发现雾水中含有高浓度的过氧化氢,在夏季至初秋 SO_2 具有很强的潜在氧化能力;Kim 等^[15]在韩国南部山脉对雾水的化学特征以及污染来源进行了大量分析.而国内高山云雾的综合观测不多,对雾中污染物相间组分的转化及详细来源的研究较少.

黄山地处安徽南部山区,周围地区都是平原与丘陵地带,局地污染对黄山环境影响较小.黄山光明顶海拔 1840m,气团传输到黄山易受地形抬升作用形成云雾.气溶胶、云雾对气候、环境的影响尤为重要,所以分析云微物理特征、组分及污染来源有重要意义,同时为研究云雾与气溶胶对气候的间接效应提供科学依据.

1 研究方法 with 天气背景

1.1 观测地点及采样

黄山位于安徽省南部黄山市黄山区境内,位于 $30^{\circ}10'N, 118^{\circ}09'E$,南北长约 40km,东西宽约 30km,山脉面积 1200km^2 ,核心景区面积约 160.6km^2 .黄山处于亚热带季风气候区内,地处中亚热带北缘、常绿阔叶林、红壤黄壤地带.由于山高谷深,气候呈垂直变化.同时由于北坡和南坡受阳光的辐射差大,局地地形对其气候起主导作用,形成云雾多、湿度大、降水多的气候特点,接近于海洋性气候,夏无酷暑,冬少严寒.采样点设在黄山光明顶气象观测站,光明顶是黄山的主峰之一,位于黄山中部,海拔 1860m,平坦而高旷.

云雾水采样时间为 2009 年夏季 7 月 27 日至

8 月 9 日,雾水样本都是在浓雾或是雨雾天气情况下采集的.由于采样地点为光明顶最高点,云雾一直从山顶不断飘过,只有在大范围的低云或雾笼罩黄山时,云雾水样本才能采集到.雾水采样器为装有渔线网的主动式雾水采集器.采样前先用去离子水反复清洗采样器的三层渔线网,以保证没有杂质干扰.采样过程中利用聚乙烯管将采集瓶与采集器紧密相连,尽量减少空气中悬浮离子的混入.当雾水粒子被渔线网捕集聚并成大水珠,顺渔线直接进入收集于纯净的聚脂 PET 塑料瓶中.自制雾水采样器基本原理是利用采集器内的引风机抽引云雾气体流进入嵌有密致渔线的平面网格上,随着撞在渔线上的小液滴增多而变大流入收集瓶中.期间共采集雾水样本 25 个,对样品的电导率及 pH 值进行现场检测,检测完毕进行封装.由于在高山测站,雾水的采样较为困难,有时会因为不可抗拒因素而造成有部分缺测的情况.美国 DMT 公司生产的 FM-100 型雾滴谱仪及 PCASP-X2 气溶胶谱仪($0.1\sim 10\mu\text{m}$)同时进行云雾与气溶胶的监测.

1.2 样品分析及数据处理

采样完毕的样本立即利用上海精科实业有限公司生产的 PHS-3B 型 pH 计和 DDSJ-308A 型电导仪进行测量,样品带回实验室在冰箱低温保存,测量前用 $0.45\mu\text{m}$ 水系过滤头对各个样本进行过滤,防止后续测量时杂质等对仪器造成损坏.实验使用瑞士万通 850 professional IC 型色谱仪测量各种水溶性离子成分,仪器检测的主要离子成分为: F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CH_3COO^- 、 HCOO^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} . 阳离子分离柱和保护柱型号分别为 Metrosep C4-150 和 Metrosep C4 GUARD,阴离子分离柱和保护柱分别为 Metrosep A Supp 7-250 和 Metrosep A Supp 4/5. 淋洗液:3.2mmol/L Na_2CO_3 (阴离子),1.7mmol/L 硝酸+0.7mmol/L 吡啶二羧酸(阳离子);柱温: 45°C ;流速:0.7mL/min(阴离子),0.9mL/min(阳离子);进样体积:20 μL .溶液配制和稀释均使用电阻率为 $18.2\text{M}\Omega$ 的超纯水配制,测量结果进行严格的数据质量控制.

利用后向轨迹方法分析到达观测点的气团携带污染物的传输过程,从而进一步了解雾水中各离子的污染物来源.后向轨迹计算采用美国国家海洋和大气管理局(NOAA)研制的轨迹模式 HYSPLIT4^[16],轨迹计算的气象场资料为 NOAA 的全球同化系统(GDAS)数据,数据精度为 $1^\circ \times 1^\circ$.

1.3 天气背景

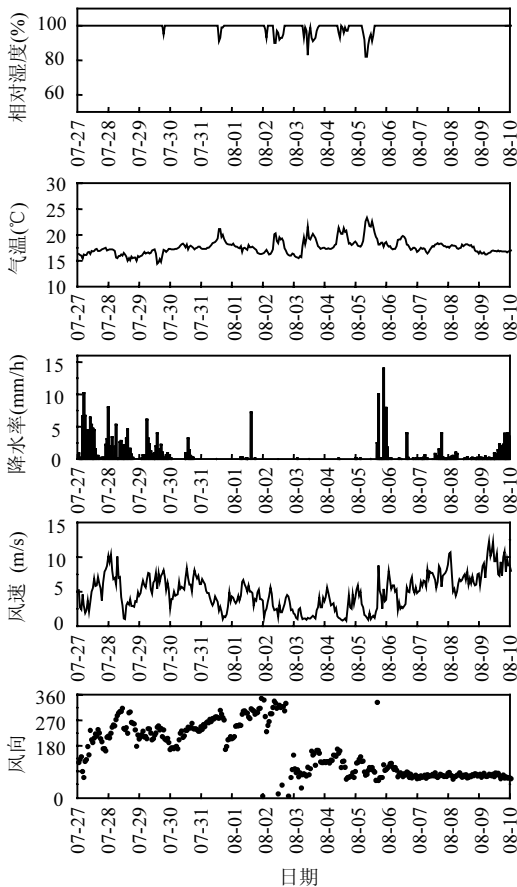


图 1 观测期间各气象要素变化

Fig 1 Variation of meteorological elements during observation

2009年7月27~29日,在500hPa盛行东南风,同时西北部不断有小槽东移,黄山处于槽前,准静止锋在华南地区摆动,同时伴有锢囚锋,华南部分地区出现降水,同时观测采样期间前后大部分时段也有降水.7月30日至8月1日副热带高压范围扩大,黄山处于副高边缘或受副高控制,气流主要从南向北,天气晴好.8月2~3日黄山处于槽

后.8月4日热带风暴“天鹅”在广东近海出现.8月4~6日黄山地区受副高影响,天气较为稳定,但由于台风作用,天气稳定程度不断减弱.8月4日02:00太平洋西海岸出现强台风莫拉克.5日观测点出现持续性降水,热带风暴在广东登陆,影响海南与广东.8月7~9日,观测点处于台风外围,未有降雨,莫拉克台风不断东移,海上气流由东向西吹向大陆,影响华南地区,且范围不断扩大,9日观测点出现持续性降水,9日16:00在福建登陆,采样停止.图1显示出观测期间采样点具体的气象要素变化情况.

2 结果与讨论

2.1 云雾水化学特征分析

2.1.1 云雾水 pH 值与电导率分析 云雾水的 pH 值反映了参与的大气气体和气溶胶微粒的化学组成的酸碱性质.表1显示了黄山云雾水8次云雾过程的中采集的云雾水样本的 pH 值和电导率.黄山夏季云雾水 pH 值在 6.0~6.83 之间,平均 pH 值为 6.4,呈弱酸性,与 1999 年南岭大瑶山^[17]观测的结果类似,雾水中含有大量的 NH_4^+ , Ca^{2+} 会提高云雾水 pH 值.美国加州^[18]也观测到,由于工业活动排放大量的氨而出现较高的 pH 值.云雾水电导率的变化范围在 41.60~188 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 之间,均值为 91.80 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

黄山雾水主要的酸性离子为 SO_4^{2-} 、 NO_3^- (图2),然而云雾水平均 pH 值为 6.4,其中大量的缓冲物质起了关键作用.云雾水阴离子与阳离子的平均比值为 0.75,阳离子明显占优.利用中和因子评估雾水中离子的酸化缓冲能力,中和因子^[19]的计算公式为:

$$\text{NF}_{X_i} = \frac{[X_i]}{[\text{NO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}]}$$

式中: X_i 为化学组分类别. Ca^{2+} 、 NH_4^+ 为主要的阳离子且浓度较高,其 NF 值分别为 0.76, 0.70, 显示出很强的缓冲能力,使得雾水 pH 值一直处于较高水平.

黄山观测的 8 次云雾过程中,云雾发生的初始阶段电导率都较高.随着云雾过程发展,采集的样品中云雾水电导率呈现逐渐下降的趋势.然而

第2次云雾过程中电导率的上升可能是由于采集样本前云雾地形抬升,而在黄山地区的小范围降雨对周围空气冲刷作用造成的.第3次云雾过程电导率及雾水离子浓度较高;第6次云雾过程电导率最低,雾水离子浓度也最低.

表1 黄山云雾水的 pH 值和电导率

Table 1 The pH and electrical conductivity of the fog water/cloud samples on mountain Huang

| 过程 | 采样时间 | pH 值 | 电导率 (μS/cm) |
|----|------------------------|------|-------------|
| 1 | 2009-07-27 17:00~18:10 | 6.40 | 82.2 |
| | 2009-07-27 19:20~20:00 | 6.35 | 81.8 |
| | 2009-07-27 20:00~21:00 | 6.25 | 50.4 |
| 2 | 2009-08-01 15:30~17:00 | 6.53 | 70 |
| | 2009-08-01 17:00~18:00 | 6.59 | 84.1 |
| | 2009-08-01 18:00~20:00 | 6.84 | 103.9 |
| 3 | 2009-08-03 21:00~23:30 | 6.37 | 188 |
| | 2009-08-03 23:30~01:00 | 6.5 | 132.8 |
| | 2009-08-03 01:00~01:45 | 6.4 | 84.6 |
| | 2009-08-04 01:45~02:20 | 6.07 | 79.6 |
| | 2009-08-04 02:20~03:10 | 6.05 | 116.8 |
| | 2009-08-04 03:10~04:20 | 6.0 | 185.1 |
| 4 | 2009-08-06 08:00~09:30 | 6.05 | 43.3 |
| | 2009-08-06 19:30~20:30 | 6.4 | 100.2 |
| 5 | 2009-08-06 20:30~24:00 | 6.27 | 100.2 |
| | 2009-08-07 09:15~11:45 | 6.7 | 99.7 |
| 6 | 2009-08-07 11:45~13:00 | 6.77 | 114.5 |
| | 2009-08-07 14:30~15:30 | 6.35 | 63.2 |
| | 2009-08-07 15:30~17:00 | 6.27 | 43.8 |
| | 2009-08-07 17:00~18:00 | 6.59 | 41.6 |
| | 2009-08-08 11:00~13:00 | 6.83 | 61.2 |
| 7 | 2009-08-08 13:00~15:00 | - | - |
| | 2009-08-08 15:00~17:00 | - | - |
| | 2009-08-08 17:00~19:30 | - | - |
| | 2009-08-09 9:40~11:10 | - | - |

注: -为缺测

2.1.2 云雾水化学组分特征 由图2可见,2009年黄山云雾水的主要离子为 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 NO_3^- 、 Na^+ 和 Cl^- ,共占了总离子浓度的85%以上.离子浓度由大到小排列分别为 $SO_4^{2-}>NH_4^+>Ca^{2+}>NO_3^->Na^+>Cl^-$,黄山云雾水总离子浓度较低平均浓度为 $1377\mu eq/L$,这可能是污染物不容易输送到边界层上层,空气抬升过程中部分污染物经过湿沉降去除.其中 SO_4^{2-} 离子浓度最高,这与

很多地区观测值接近^[17,20-23]. SO_4^{2-} 为主要的阴离子, NH_4^+ 为主要的阳离子,平均浓度分别为 $323.20\mu eq/L$ 和 $293.50\mu eq/L$,分别占平均离子总浓度的 23.47%、21.31%. Ca^{2+} 、 NO_3^- 、 Na^+ 、 Cl^- 离子浓度次之,分别占平均离子总浓度的 18.87%、8.82%、8.73%、8.40%.其他离子只占很小的一部分,其中有机酸离子(甲酸、乙酸和草酸之和)只占4%左右.

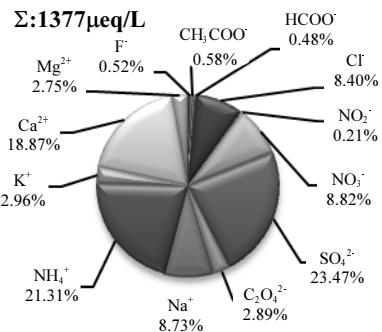


图2 云雾水平均组分分布

Fig.2 Mean ionic concentration of fog/cloud water

Σ为总离子浓度

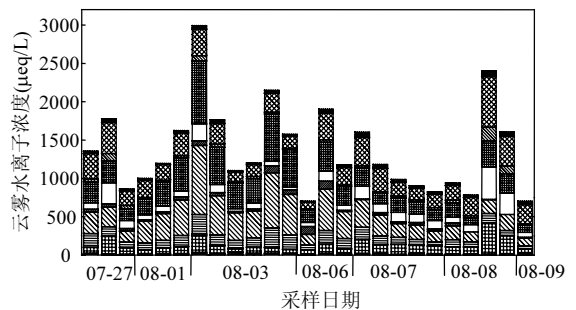
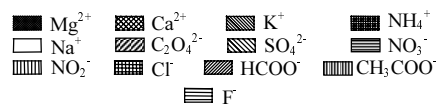


图3 各云雾水样本组分分布

Fig.3 Ionic concentration of fog/cloud water samples



黄山不同云雾过程的化学组分有一定的差异,同一次云雾过程的样本化学组分相差较小,但也存在雾水浓度差异的情况.连续采集的雾水样品浓度存在一定差异,但不存在明显的规律性变化(图3).如第1次云雾过程,雾水浓度随时间推移

逐渐升高后又降低,其中 Na^+ 、 Cl^- 比例先增大后减小,可能是一开始海洋气团对该地影响较小,后来海洋气团占主导后,由于沉降或湍流作用使得气团对测站周围云雾组分的影响有所降低.第 2 次云雾水样本采集前,黄山风景区出现小范围降雨,由于降水对黄山污染物的湿清除使得雾水浓度较低,受局地污染物传输影响雾水浓度逐渐升高.可见,受天气形势及气团来源不同的影响,云雾过程中雾水浓度变化各异.

2.1.3 与其他地区云雾水化学组分对比分析 对比其他地区的云雾水化学研究(表 2),可见

黄山云雾水中的电导率仅为 $91.8\mu\text{S}/\text{cm}$,与中国其他城市、沿海测站及高山测站相比较低.黄山的雾水离子浓度与庐山、衡山离子浓度相近,但与泰山雾水离子浓度相差较大.泰山总离子浓度是黄山 3 倍,部分离子种类是 2~6 倍.黄山雾水与城市雾水相比,如上海、重庆、南京相比相差 1 个量级,部分离子组分甚至相差 2 个量级.不同地域的云雾水化学组分比例、浓度都有一定的差异.黄山云雾离子组分中, Ca^{2+} 离子所占比例较大,而有些高山站 NO_3^- 浓度较高,这些差别主要是由于区域污染程度不同而造成的.

表 2 黄山云雾水各离子浓度与其他地区的比较

Table 2 The comparison between the ionic concentrations of fog/cloud on Mountain Huang and in the other areas

| 采样地点及时段 | pH 值 | 电导率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$) | 离子浓度($\mu\text{eq}/\text{L}$) | | | | | | | | | | |
|--|------|------------------------------------|---------------------------------|--------------------|-----------------|--------------|-----------------|--------------|------------------|---------------|------------------|----------|---------------------|
| | | | Cl^- | SO_4^{2-} | NO_3^- | F^- | NH_4^+ | K^+ | Ca^{2+} | Na^+ | Mg^{2+} | Σ | Σ^-/Σ^+ |
| 舟山 1987 年 5 月 ^[24] | 6.01 | - | 982.3 | 410.8 | 166.9 | - | 309.4 | 64.7 | 370 | 961.3 | 129 | 3394.4 | 0.85 |
| 湛江东海岛 2010 年 3~4 月 ^[25] | 5.35 | 1883 | 12391 | 2506 | 3602 | 102 | 858 | 627 | 3622 | 11666 | 3602 | 38976 | 0.91 |
| 上海 1993~1995 年 ^[10] | 6.02 | 1615 | 480 | 17300 | 2530 | 550 | 1630 | 510 | 13220 | 1760 | 6100 | 44080 | 0.89 |
| 重庆城乡 1984~1990 ^[6] | 4.39 | - | 2062.3 | 12900 | 991.6 | 1064 | 3308 | 1020 | 7370 | 1486 | 2966 | 33167.9 | 1.05 |
| 西双版纳(景洪)1997 年 11 月 ^[9] | 6.32 | 830 | 794 | 2226 | 115 | 2734 | 3211 | 773.3 | 1037.6 | 238.3 | 269.8 | 11399 | 1.06 |
| 西双版纳(勐养)1997 年 11 月 ^[9] | 8.34 | 250 | 100.4 | 661 | 32.5 | 258.2 | 28.3 | 320.1 | 1568.2 | 31.9 | 64.8 | 3065.4 | 0.52 |
| 闽南 1993 年 ^[26] | 3.61 | - | 213.98 | 790.46 | 256.61 | 28.84 | 468.51 | 91.05 | 317.58 | 343.88 | 106.32 | 2617.23 | 0.97 |
| 南京市 2006 年 ^[20] | 5.9 | 681 | 1010 | 6969 | 945 | 493 | 6654 | 384 | 3772 | 1282 | 347 | 22149 | 0.76 |
| 乌鲁木齐南山 2003 年 3~5 月 海拔 1900m ^[22] | 6.35 | - | 265 | 1434 | 122 | - | - | 39.5 | 172.2 | - | 111 | 2143.7 | 5.6 |
| 南岭大瑶山 1999 年 海拔 800m ^[17] | 6.1 | 220.3 | 104.5 | 1325 | 250 | 78.6 | 1299.8 | 186.8 | 510 | 65.1 | 21.4 | 3841.2 | 0.84 |
| 南岭大瑶山 2001 年 ^[17] | 5.2 | 127.5 | 9.1 | 1375.8 | 8.3 | 7.3 | 82.1 | 102.7 | 1636.6 | 55.5 | 52 | 3329.4 | 0.73 |
| 庐山 1987 年 4 月海拔 1400m ^[21] | 5.36 | | 25.6 | 439.8 | 73.5 | 9.1 | 323.1 | 14.5 | 213 | 18.9 | 25.2 | 1142.7 | 0.92 |
| 衡山云雾 2009 年 3~5 月 海拔 1269m ^[13] | 3.8 | 115.26 | 21.07 | 392.78 | 158.80 | 10.26 | 356.47 | 17.25 | 59.66 | 66.03 | 10.98 | 1093.3 | 1.14 |
| 泰山云雾 2007 年 2~3 月 海拔 1534m ^[27] | 3.68 | 395.8 | 155.77 | 1331.65 | 772.44 | 53.3 | 1375.9 | 83.3 | 625.8 | 60.4 | 71.4 | 4530 | 1.04 |
| 本研究 海拔 1840m | 6.4 | 91.8 | 115.6 | 323.2 | 121.4 | 7.2 | 293.5 | 40.7 | 259.9 | 120.2 | 37.9 | 1319.6 | 0.75 |

注: - 为缺测

2.2 云雾水离子来源分析

硫酸盐在对流层气溶胶粒子中是普遍存在的,但在海洋和大陆环境下,其前体物不同.大陆上主要是来自人为排放的 SO_2 ,有工业排放和日常生活使用的未脱硫的煤的燃烧等^[28].煤炭作为中国大陆主要的能源,产生大量的 SO_2 ^[29].黄山水汽充足,云雾弥漫,污染物传输到黄山地区,可能容易被云雾吸收.云雾可以作为液相反应平台^[30],发生四价硫与 H_2O_2 的液相氧化反应或在一定浓度的金属离子催化作用下,与氧气反应.铵主要来自动植物活动排放、动植

物尸体腐烂、土壤微生物排放等天然过程,同时农业生产中铵肥的损失,工业排放等过程都会有氨排放到大气.Huang 等^[31]在上海观测发现,氨很可能来源于农业活动、交通运输和人类生活排放.海盐粒子是大气颗粒物中 Cl^- 的主要贡献源.钙离子主要来源于土壤、沙尘及一些矿物质(CaCO_3 , $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶解^[32]. K^+ 一般是生物质燃烧的产物,如秸秆燃烧等,土壤中也有一定的 K^+ 含量.周边地区的交通运输、发电厂、密集的工业活动,对区域大气中硝酸盐有较为重要的贡献.

2.2.1 云雾水离子统计分析 本研究运用统计软件 SPSS 13.0 对各云雾中的各种离子浓度进行统计分析.结果表明,NO₃⁻与 F⁻的相关性非常明显,相关系数 r=0.935,表明这 2 种离子来源较为一致.NH₄⁺与 SO₄²⁻、NO₃⁻的显著相关性分别为 0.942、0.869,说明黄山大气气溶胶可能存在的形式为(NH₄)₂SO₄或 NH₄HSO₄、NH₄NO₃,这些物质主要来自二次污染物,SO₄²⁻与 F⁻相关性为 0.867,

表明污染物多源于煤燃烧排放,而 SO₄²⁻与 NO₃⁻、NO₂⁻相关性 0.906,0.635,显示出污染源与周边城市污染的传输有密切关联.Na⁺与 Cl⁻、K⁺的显著相关性显示出这些离子主要来源于海洋,Mg²⁺、Ca²⁺与 Na⁺、Cl⁻相关性也较好,表明这些阳离子有可能来源于海洋或受海洋气团影响.电导率与各离子的相关性表明,SO₄²⁻、NH₄⁺和 NO₃⁻对电导率的贡献较大.

表 3 各离子组分 Pearson 相关性

Table 3 Pearson correlation coefficients among ionic compositions

| 离子总类 | F ⁻ | CH ₃ COO ⁻ | HCOO ⁻ | Cl ⁻ | NO ₂ ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | C ₂ O ₄ ²⁻ | Na ⁺ | NH ₄ ⁺ | K ⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ |
|---|----------------|----------------------------------|-------------------|-----------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|---|-----------------|------------------------------|----------------|------------------|------------------|
| F ⁻ | 1 | | | | | | | | | | | | |
| CH ₃ COO ⁻ | 0.307 | 1 | | | | | | | | | | | |
| HCOO ⁻ | 0.352 | 0.087 | 1 | | | | | | | | | | |
| Cl ⁻ | -0.005 | -0.127 | 0.235 | 1 | | | | | | | | | |
| NO ₂ ⁻ | 0.475* | 0.353 | 0.193 | 0.321 | 1 | | | | | | | | |
| NO ₃ ⁻ | 0.935** | 0.207 | 0.406 | 0.127 | 0.524** | 1 | | | | | | | |
| SO ₄ ²⁻ | 0.867** | 0.330 | 0.225 | 0.004 | 0.635** | 0.903** | 1 | | | | | | |
| C ₂ O ₄ ²⁻ | 0.427* | -0.203 | 0.008 | -0.230 | 0.116 | 0.449* | 0.465* | 1 | | | | | |
| Na ⁺ | -0.051 | -0.170 | 0.197 | 0.989** | 0.290 | 0.057 | -0.058 | -0.223 | 1 | | | | |
| NH ₄ ⁺ | 0.824** | 0.345 | 0.198 | 0.189 | 0.654** | 0.869** | 0.942** | 0.412 | 0.130 | 1 | | | |
| K ⁺ | -0.043 | -0.169 | 0.175 | 0.940** | 0.199 | 0.048 | -0.077 | -0.201 | 0.954** | 0.169 | 1 | | |
| Ca ²⁺ | 0.189 | -0.242 | 0.379 | 0.877** | 0.194 | 0.289 | 0.109 | -0.187 | 0.862** | 0.230 | 0.834** | 1 | |
| Mg ²⁺ | 0.116 | -0.233 | 0.282 | 0.808** | 0.212 | 0.222 | 0.100 | -0.218 | 0.781** | 0.139 | 0.668** | 0.881** | 1 |
| 电导率 | 0.761** | 0.152 | 0.141 | 0.245 | 0.535* | 0.805** | 0.857** | 0.217 | 0.130 | 0.822** | 0.125 | 0.397 | 0.338 |

注: *表示显著性水平α=0.05,**表示显著性水平达到α=0.01

运用最大方差旋转主成分法分析不同来源的离子组分对云雾水离子的贡献.共提取出 4 中主要成分因子,总方差贡献占 86.2%.第 1 种成分因子为区域污染因子,F⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺、C₂O₄²⁻的系数较高,这与化石燃料燃烧(如煤、汽油等)、工厂排放、农业活动等产生的二次气溶胶污染物的传输及其在云雾中的湿清除作用有关,代表了周边区域污染贡献,且方差贡献达到了 32.58%.第 2 种成分因子为海洋因子,其中 Na⁺、Cl⁻、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺的系数高值,代表了其主要来源于海洋,而 Mg²⁺、Ca²⁺的高相关系数可能与海洋气团途径的路径有关.海洋源因子对黄山云雾的贡献较大,与第 1 因子相当,方差贡献达到 32.0%.第 3、第 4 种成分因子有机酸离子系数较高,方差贡献分别为 11%和 10.6%.

2.2.2 后向轨迹分析 黄山不同云雾过程云雾水的化学组份各有差异,这与云雾水的来源密切相关.由于气溶胶在大气中的典型生命期为 3~10d^[33],利用后向轨迹 HYSPLIT4 进行后向 72 小时气团来源模拟分析.图 4 为 29 条后向轨迹的分型结果,共分为 4 种类型.轨迹 1~4 分别为 7 月 27 日 12:00~21:00,8 月 1 日 18:00 至 6 日 20:00,8 月 6 日 22:00 至 7 日 17:00 及 9 日 10:00,8 月 8~9 日部分时次的后向轨迹平均.其中轨迹 1、3、4 是来自东南海域的海洋气团(简称 MAS)的路径,共占总轨迹数的 52%,轨迹 2 显示了来自黄山以东(长江三角洲地区)的区域污染气团(简称 CAS)的路径,占总轨迹数的 48%.此外对各个日期云雾来源也进行了后向轨迹模拟,8 月 6 号受“莫拉克”强台风影响的海洋气团远距离输送到黄山地区,

轨迹 3、4 都是受到莫拉克台风的影响,72h 轨迹中,90%以上的时间是在海洋上飘行.观测期间黄山顶近 80%的气团来自黄山以东,部分气团来源于西南.从气团轨迹的飘行高度可以看出,黄山云雾几乎都是来源于 1.5km 以下的大气层,且气团都在 1.5km 以下输送.白天边界层高度较高,由于湍流作用,地面污染物易于输送到高空,气团飘行经过这些下垫面时,对输送气团的成分有一定的影响.

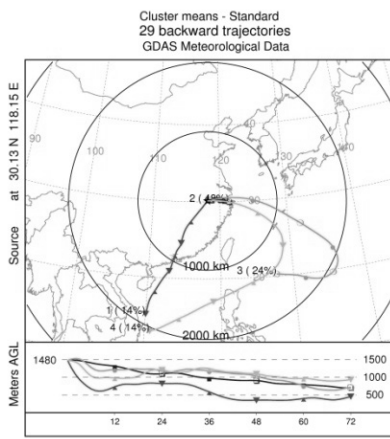


图 4 72h 后向轨迹分型

Fig.4 cluster means of 72-hour backward trajectories

观测期间主要的气团来源可分为区域污染气团和海洋气团,两种气团控制下的云雾水化学组分差异较大(图5).区域污染气团的总离子浓度最高,达到 1564 $\mu\text{eq/L}$. 云雾水离子成分为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{NO}_3^-$,共占了总离子浓度的 80%,其中最明显的特征是 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 分别占总离子浓度的比例高达 29.77%、26.53%,这与 06 年南京雾水观测^[20]相似.由于其他 3 种气团最初都源于海洋,成分差异相对较小.海洋气团中最明显的特征是 Na^+ 、 Cl^- 的比例较大,均占总离子浓度的 20%以上,但与沿海海雾的 Na^+ 、 Cl^- 含量相差甚远.海洋气团中,主要的离子变化是 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 NO_3^- 、 Na^+ 、 Cl^- 离子浓度的比例上各有差异,基本上是由于海洋源与局地污染源对云雾水的不同贡献率造成的.黄山地区降水对大气冲刷净化可能会使得云雾水离子浓度的降

低.轨迹 1 与轨迹 3 的气团传输到黄山时前后时间都伴随着少量毛毛雨或小雨,这易使得云雾水离子浓度随沉降时间而降低.选择后向轨迹受天气影响最小的 MAS,其与 CAS 相比,总离子浓度差距较小,但离子组分比例各异,受 MAS 控制下主要的离子成分浓度为 $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$,共占总离子浓度的 80%,其中 SO_4^{2-} 与区域气团相比比例大大降低.

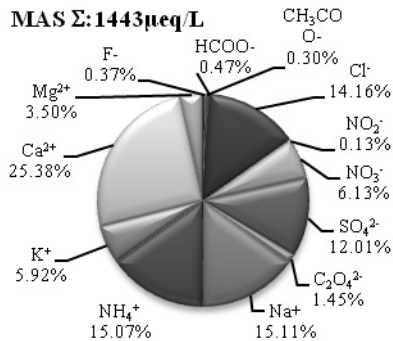
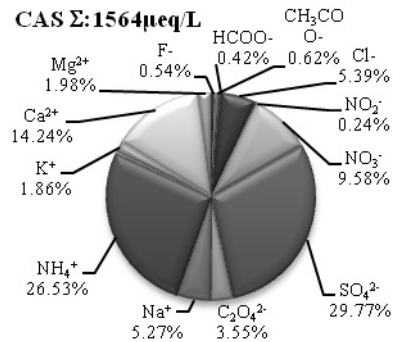


图 5 不同来源的云雾水组分平均分布

Fig.5 The average ionic distributions of fog/cloud water of different origins

Σ 为总离子浓度,MAS 为海洋气团,CAS 为区域污染气团

2.3 云雾水化学组分与微物理特性的相关关系

云雾与气溶胶的相互作用非常复杂,气溶胶既可通过凝结增长形成云雾,云雾又可以蒸发形成气溶胶.云雾微物理参量计算中根据 Gultepe 等^[34]提出的经验公式计算,当能见度小于或大于 1km 时,认为云雾则形成或消散.8 月 7~8 日,由于大尺度强迫下受同一气团影响,黄山观测点一直处于云雾之中,将 7~8 日云雾归结为一次长时间云雾过程.Micaps 风云 2 号卫星云分类产品显示

7月27日观测点笼罩在雨层云中,同时由于强降雨影响,使得空气中水汽充足,致使云雾的各项微物理参数较大,含水量高达 $0.19\text{g}/\text{m}^3$,云滴数浓度与平均直径分别达到 $252\text{个}/\text{cm}^3$ 、 $8.9\mu\text{m}$ 。8月3日云雾的控制气团为区域污染气团,表4显示其云滴数浓度较大,平均半径、含水量及谱宽都较小,间接表明了污染气团中气溶胶粒子较多,海洋气团气溶胶数浓度少。

表4 云雾微物理特征参量

Table 4 Microphysical properties and parameters of fog/cloud

| 日期 | N ($\text{个}/\text{cm}^3$) | D_m (μm) | σ (μm) | LWC (g/m^3) | D_e (μm) |
|-------------|-----------------------------------|----------------------------|-------------------------------|----------------------------------|----------------------------|
| 07-27 | 252 | 8.9 | 4.7 | 0.19 | 13.4 |
| 08-01 | 184 | 8.4 | 4.6 | 0.13 | 12.8 |
| 08-03 | 198 | 7.5 | 3.7 | 0.08 | 10.8 |
| 08-07-08-08 | 160 | 9.5 | 4.6 | 0.13 | 13.4 |

注: N 为云滴总数浓度, D_m 为云滴平均直径, σ 为云滴谱平均直径的标准差, LWC为含水量, D_e 为有效直径

云雾发展过程中,云雾含水量对雾水离子浓度有稀释作用,同时云滴也在不断吸收污染气体及气溶胶^[20]。为研究云雾中微物理特征与雾水化学组分之间的关系,选取8月3~4日凌晨的典型云雾进行分析,这次云雾采样时间长且采样的样本多,仪器运行良好。云滴平均直径的标准差能反应云滴谱的谱宽。

此次云雾形成于傍晚,山体辐射降温,空气相对湿度缓慢上升并在19:00到达100%,风速逐渐增大但仍然较小,平均风速为 $3.2\text{m}/\text{s}$,风向稳定为东南方向。在云雾形成前期,随着辐射降温,相对湿度增大,气溶胶粒子吸湿增长,大于 $0.1\mu\text{m}$ 时能被检测到(图6),同时云滴平均体积直径缓慢上升。20:30左右云雾开始发展,云滴数浓度、含水量、云滴平均体积直径等参量逐渐上升,直至23:00云雾进入维持阶段。云雾发展过程中气溶胶粒子浓度逐渐减小,从 $600\text{个}/\text{cm}^3$ 减小至 $200\text{个}/\text{cm}^3$,而云滴数浓度逐渐增加,从几个增长到 $160\text{个}/\text{cm}^3$,含水量增加至 $0.1\text{g}/\text{cm}^3$,云滴平均体积直径长至 $10\mu\text{m}$ 左右,谱宽逐渐增大。云雾发展过程中明显存在气溶胶粒子的清除过程,在足够

高的过饱和度下,部分气溶胶粒子活化凝结增长成为云滴。从23:00至凌晨1:30,云滴平均体积直径一直维持在 $10\mu\text{m}$ 左右,含水量与云滴数浓度都在缓慢上升,分别增长至 $0.14\text{g}/\text{m}^3$ 与 $200\text{个}/\text{cm}^3$,气溶胶粒子浓度一直维持在 $200\text{个}/\text{cm}^3$ 。23:00至1:30,即云雾成熟阶段,云雾各种类离子浓度与总浓度在一开始处于较高水平,而后逐渐降低,由于云雾形成阶段有大量的气溶胶粒子活化,云雾水离子浓度常达到最大。而后由于水汽凝结,含水量增加或沉降清除作用,会使得雾水离子浓度逐渐降低^[4]。

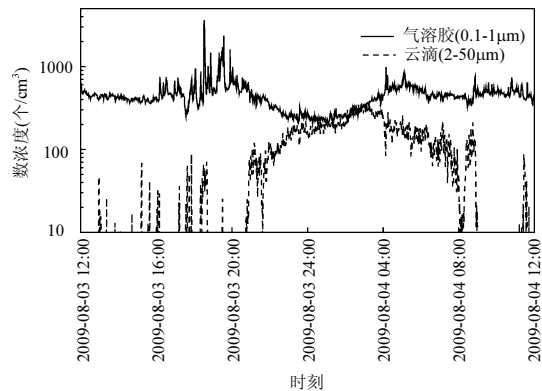


图6 云雾过程中气溶胶、云滴数浓度的变化

Fig.6 Variation of aerosol number concentration and cloud droplets number concentration in fog/cloud

1:30后,云雾出现第2次发展,云滴数浓度突然开始增加到 $300\text{个}/\text{cm}^3$,云滴平均体积直径下降至 $8.5\mu\text{m}$,含水量下降至 $0.1\text{g}/\text{m}^3$,谱宽减小,同时气溶胶也增加。这是由于有新的气溶胶的输入,云滴数浓度增加,争食水汽竞争导致液滴直径变小。第5个雾水样本总离子浓度上升显著(图7),除 Na^+ 、 Cl^- 离子外,其他种类离子浓度上升也很显著。 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 离子是主要的成分,离子浓度上升绝对值最大,同时显示出云雾第2次发展过程中来源气团的污染程度较高,无机成分中 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 有所增加,而 Ca^{2+} 与 NO_3^- 离子浓度的也同时上升且上升绝对值相似,说明雾水中可能含有 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 。云雾第2次发展后短暂维持至4:00,之后云滴数显著减少,云滴体积平均直径、含水量缓慢减小,气溶胶浓度持续上升。美国加

州^[35]雾的研究显示小雾滴会减慢云雾离子的沉降速度,云滴的沉降作用对清除雾水中的污染物有重要的贡献.而 Elbert 等^[36]认为雾水含水量与离子浓度呈反相关.对比云雾过程中第 1 次与第 2 次发展,第 1 次发展中云滴平均中值直径比第 2 次大,同时云雾中离子浓度去除效率也比第 2 次高,而含水量从开始发展一直上升,第 2 次云雾发展后逐渐下降.而整个云雾过程中含水量与离子浓度的函数关系并不明显,而小云滴的沉降非常小,可以忽略.

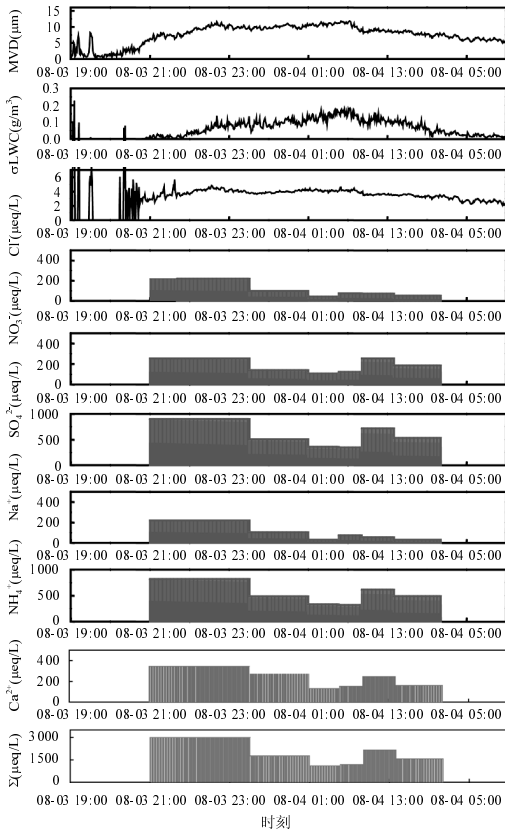


图 7 云雾微物理特征参量及离子浓度的变化情况
Fig.7 Temporal evolution of microphysical properties, parameters and ionic concentrations in fog/cloud

MVD 为平均体积直径,LWC 为含水量,σ为云滴谱平均直径的标准差,Σ为总离子浓度

3 结论

3.1 此次观测采集的云雾水呈中性,pH6.0~6.83,平均值为 6.4,呈弱酸性.黄山云雾水平均离子组

分以 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 NO_3^- 、 Na^+ 、 Cl^- 为主, 占总离子浓度的 85%,云雾水中离子各样本中以 SO_4^{2-} 或 Ca^{2+} 浓度最高,平均离子浓度为 $1377\mu\text{eq/L}$.连续采集的雾水样品浓度存在一定差异.与其他高山测站相比,黄山云雾离子组分中, Ca^{2+} 离子所占比例较大.

3.2 统计分析显示,云雾水中高浓度的 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 及 F^- 主要为区域污染源的输送造成的,而 Na^+ 、 Cl^- 、 Mg^{2+} 离子主要由海洋源的贡献影响, Ca^{2+} 、 K^+ 受到海洋源的影响却并非来源于海洋.总之,黄山云雾水受长江三角洲地区污染源与海洋源的影响最为显著,各云雾过程中雾水组分变化,主要因为不同云雾过程中污染源与海洋源的贡献率不同.

3.3 利用后向轨迹模式分析表明,不同气团控制下的雾水化学组分及云微物理特征有所差异.在海洋气团控制下,主要离子浓度分别是 $\text{Ca}^{2+}>\text{Na}^+>\text{NH}_4^+>\text{Cl}^->\text{SO}_4^{2-}$,云滴数浓度小,有效半径、含水量及谱宽较大;而区域污染源主导下,云雾水离子浓度分别为 $\text{SO}_4^{2-}>\text{NH}_4^+>\text{Ca}^{2+}>\text{NO}_3^-$.

3.4 云雾水化学与其微物理特征有着错综复杂的关系.个例分析显示,云雾水离子浓度与云雾含水量的等微物理参数存在一定的关系,云雾的爆发性发展伴随云雾水浓度的高值.

参考文献:

- [1] 盛裴轩,毛节泰,李建国,等.大气物理学 [M]. 北京:北京大学出版社,2003:290-292.
- [2] 李利平.兰州市大气气溶胶水溶性离子污染特征研究 [D]. 西北师范大学,2008.
- [3] Lange C. Fog frequency and chemical composition of fog water—a relevant contribution to atmospheric deposition in the eastern Erzgebirge, Germany [J]. Atmospheric Environment, 2003,37(26):3731-3739.
- [4] 李彭辉,王 艳,李玉华,等.泰山云雾水中多环芳烃的特征与来源分析 [J]. 中国环境科学,2010,30(6):742-746.
- [5] 顾凯华,樊曙先,黄红丽,等.南京冬季雾天颗粒物中 PAHs 分布与气象条件的关系 [J]. 中国环境科学,2011,31(8):1233-1240.
- [6] 李子华,彭中贵.重庆市冬季雾的物理化学特性 [J]. 气象学报,1994,52(4):477-483.
- [7] 李子华,董韶宁,彭中贵.重庆雾水化学组分的时空变化特征 [J]. 南京气象学院学报,1996,19(1):63-68.

- [8] 李一,张国正,濮梅娟,等.2006 年南京冬季浓雾雾水的化学组分[J]. 中国环境科学, 2008,28(5):395-400.
- [9] 朱彬,李子华,黄建平,等.西双版纳城、郊雾水化学组成分析[J]. 环境科学学报, 2000,20(3):316-321.
- [10] 鲍宝堂,束家鑫,朱炳权.上海城市雾理化特性的研究[J]. 南京气象学院学报, 1995,18(1):114-118.
- [11] 李德,陈明华,邵德民.上海雾天大气污染及雾水组分研究[J]. 上海环境科学, 1999,18(3):117-120.
- [12] 王保安,张远航,张铮,等.庐山春季降水化学的研究[J]. 中国环境科学, 1996,16(3):218-222.
- [13] Wang Y, Sun M, Li P, et al. Variation of low molecular weight organic acids in precipitation and cloudwater at high elevation in South China [J]. Atmospheric Environment, 2011,45(36): 6518-6525.
- [14] Watanabe K, Takebe Y, Sode N, et al. Fog and rain water chemistry at Mt. Fuji: A case study during the September 2002 campaign [J]. Atmospheric Research, 2006,82(3-4):652-662.
- [15] Kim M G, Lee B K, Kim H J. Cloud/fog water chemistry at a high elevation site in South Korea [J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 2006,55(1):13-29.
- [16] Draxler R R, Rolph G D. HYSPLIT (HYbrid single-particle lagrangian integrated trajectory) Model access via NOAA ARL READY. Website. NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD. <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>. 2003.
- [17] 吴兑,邓雪娇,叶燕翔,等.南岭大瑶山浓雾雾水的化学成分研究[J]. 气象学报, 2004,62(4):476-485.
- [18] Collett Jr J L, Hoag K J, Sherman D E, et al. Spatial and temporal variations in San Joaquin Valley fog chemistry[J]. Atmospheric Environment, 1998,33(1):129-140.
- [19] Ali K, Momin G A, Tiwari S, et al. Fog and precipitation chemistry at Delhi, North India [J]. Atmospheric Environment, 2004,38(25):4215-4222.
- [20] Lu C, Niu S, Tang L, et al. Chemical composition of fog water in Nanjing area of China and its related fog microphysics [J]. Atmospheric Research, 2010,97(1/2):47-69.
- [21] 丁国安,纪湘明,房秀梅,等.庐山云雾水化学组分的某些特征[J]. 气象学报, 1991,49(2):190-197.
- [22] 迪丽努尔·塔力甫,阿布力克木·阿布力孜,普宗朝.乌鲁木齐市南山地区雾水总离子变化规律及常量阴离子化学表征的研究[J]. 新疆大学学报(自然科学版), 2008,25(3):330-333.
- [23] Li P, Li X, Yang C, et al. Fog water chemistry in Shanghai[J]. Atmospheric Environment, 2011,45(24):4034-4041.
- [24] 莫天麟,许绍祖,陈帆.舟山地区雾水酸度及其化学组成[J]. 上海环境科学, 1989,8(8):22-26.
- [25] 徐峰,牛生杰,张羽,等.湛江东海岛春季海雾雾水化学特性分析[J]. 中国环境科学, 2011,31(3):353-360.
- [26] 刘红杰,王玮,高金和,等.闽南地区酸性雾水特征初探[J]. 环境科学研究, 1996,19(5):29-32.
- [27] Wang Y, Guo J, Wang T, et al. Influence of regional pollution and sandstorms on the chemical composition of cloud/fog at the summit of Mt. Taishan in northern China [J]. Atmospheric Research, 2011,99(3-4):434-442.
- [28] 唐孝炎,张远航,邵敏.大气环境化学[M]. 北京:高等教育出版社, 2006:269-364.
- [29] Zhang M, Wang S, Wu F, et al. Chemical compositions of wet precipitation and anthropogenic influences at a developing urban site in southeastern China [J]. Atmospheric Research, 2007, 84(4):311-322.
- [30] Barth M C, Rasch P J, Kiehl J T, et al. Sulfur chemistry in the National Center for Atmospheric Research Community Climate Model: description, evaluation, features, and sensitivity to aqueous chemistry [J]. Journal of Geophysical Research, 2000, 105(D1):1387-1415.
- [31] Huang K, Zhuang G, Xu C, et al. The chemistry of the severe acidic precipitation in Shanghai, China [J]. Atmospheric Research, 2008,89(1-2):149-160.
- [32] Chandra Mouli P, Venkata Mohan S, Reddy S J. Rainwater chemistry at a regional representative urban site: influence of terrestrial sources on ionic composition [J]. Atmospheric Environment, 2005,39(6):999-1008.
- [33] Meinrat O A. Chapter 10 Climatic effects of changing atmospheric aerosol levels. World Survey of Climatology [M]. Elsevier, 1995:347-398.
- [34] Gultepe I, Müller M D, Boybeyi Z. A new visibility parameterization for warm-Fog applications in numerical weather prediction models [J]. Journal of Applied Meteorology and Climatology, 2006,45(11):1469-1480.
- [35] Herckes P, Chang H, Lee T, et al. Air pollution processing by radiation fogs [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2007,181(1): 65-75.
- [36] Elbert W, Hoffmann M R, Krämer M, et al. Control of solute concentrations in cloud and fog water by liquid water content [J]. Atmospheric Environment, 2000,34(7):1109-1122.

作者简介: 文彬(1988-),男,江西赣州人,南京信息工程大学硕士研究生,主要从事云降水物理与大气化学研究。