杨军,谢玉静,石春娥,等.南京冬季辐射雾和平流辐射雾的化学特征差异[J].大气科学学报,2009,32(6):776-782.

# 南京冬季辐射雾和平流辐射雾的化学特征差异

杨军<sup>1</sup>,谢玉静<sup>1</sup>,石春娥<sup>2</sup>,刘端阳<sup>1</sup>,牛生杰<sup>1</sup>,李子华<sup>1</sup>

(1.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;2.安徽省气象科学研究所,安徽合肥 230031)

摘要:利用 2006和 2007年冬季南京雾外场试验中取得的雾水离子成分资料,分析了雾水化学组分特征,探讨了雾水酸度来源及辐射雾和平流辐射雾的化学特征差异。结果表明,南京冬季雾水中总离子浓度偏高,浓度最高的 3种离子成份是  $SO_4^{2^-}$ 、 $NH_4^+$ 和  $Ca^{2^+}$ ,但雾水酸性不强,碱性离子成分的中和作用是 pH值较高的原因。平流辐射雾中雾水离子总浓度约为辐射雾的 2.2倍,平流辐射雾 中浓度最高的阳离子为  $NH_4^+$ ,辐射雾中为  $Ca^{2^+}$ 。

关键词:雾水化学成分;pH值;辐射雾;平流辐射雾;南京 中图分类号:P402 文献标识码:A 文章编号:1674-7097(2009)06-0776-07

# Differences in Ion Compositions of Winter Fogwater between Radiation and Advection-Radiation Fog Episodes in Nanjing

YANG Jun<sup>1</sup>, X E Yu-jing<sup>1</sup>, SH I Chun-e<sup>2</sup>, L IU Duan-yang<sup>1</sup>, N IU Sheng-jie<sup>1</sup>, L I Zi-hua<sup>1</sup>

Key Laboratory for A mospheric Physics and Environment of China Meteorological Administration, NU IST, Nanjing 210044, China;
 Anhui Institute of Meteorological Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: Intensive field observations were conducted in the northern suburb of Nanjing during the winters of 2006 and 2007; and thirty-seven fogwater samples were collected in nine fog events Based on the chemical analyses of the fogwater samples, the chemical characteristics and differences in the ion composition of fogwater between radiation and advection-radiation fog episodes are studied. The results show that the average TIC (Total Inorganic Ionic Concentration) value in fogwater was quite high, and the top three ion concentrations were those of  $SO_4^{2^-}$ ,  $NH_4^+$  and  $Ca^{2^+}$ ; however, the average fogwater pH value was 5.85, which was attributable to the neutralization by basic ions. The average TIC value measured in advection-radiation fogwater was around 2.2 times of that in radiation fogwater. The most abundant cation was  $NH_4^+$  in the advection-radiation fog and  $Ca^{2^+}$  in the radiation fog

Key words: ion concentration of fogwater, pH value; radiation fog; advection-radiation fog; Nanjing

## 0 引言

雾是悬浮在近地面大气中缓慢沉降的由液态或 固态水成物粒子组成的气溶胶系统。雾发生时,大 气稳定、风速小、混合层厚度低,一次污染物易在近 地面累积。同时雾中空气湿度大,加之雾滴尺度小、 比表面积大、悬浮时间长,雾滴作为"微反应器 3 将一些一次污染物转化为二次污染物,如 SO<sub>2</sub> 通过 液相氧化过程生成硫酸盐<sup>[1]</sup>。这两方面因素的共 同作用使得雾过程常与一些严重空气污染事件联系 在一起,严重影响人体健康,如 1952年的伦敦烟雾 事件<sup>[2]</sup>。

雾水的化学特征直接决定了雾过程所产生的环 境、生态和健康效应。国外对雾水化学的研究始于

收稿日期: 2009-03-18; 改回日期: 2009-10-11

基金项目:江苏省自然科学基金重点资助项目 (BK2007727);公益性行业 (气象)科研专项 (GYHY (QX) 2007-6-26);国家自然科学基金资 助项目 (40775010);江苏省高校自然科学重大基础研究项目 (06KJA17021)

作者简介:杨军 (1971—),男,四川阆中人,博士,副教授,研究方向为大气物理学与大气环境, jyang@nuist edu cn

20世纪 50年代,到 80年代后受到更为广泛的关 注。很多研究发现雾水化学特征与大气污染密切相 关,Cass<sup>[3]</sup>指出美国洛杉矶地区雾的发生与硫酸盐 气溶胶的高浓度显著相关。Waldman等<sup>[4]</sup>对美国 洛杉矶、贝克斯菲尔德的雾水分析发现,雾水酸度及 雾水中硫酸根、硝酸根和铵根离子浓度都很高.水汽 与气溶胶粒子相互作用以及气态硝酸的清除是影响 雾水化学特征的重要过程。Munger等<sup>[5]</sup>指出雾水 化学成分与大气污染成分有很强的相关性,同时提 出了雾和烟雾的循环发生规律,并将其命名为 "Smog-Fog-Smog Cycle",含有高浓度气溶胶的污染 大气有利于夜间和早晨雾的形成,从而使雾后大气 气溶胶粒子浓度升高、能见度降低,易形成烟雾。 Jacob等<sup>[6]</sup>发现美国圣华金山谷(San Joaquin Valley)的雾水酸性很强,与当地 SO2、NOx 等物质的高 含量有关。Hiroshi等<sup>[7]</sup>在日本的群马 (Gunna)进 行了长达 5 a的观测研究,指出雾水中的硝酸盐、硫 酸盐是导致雾水酸化的原因,其中 95%的硫酸根离 子来源于大气污染。

我国自 20世纪 80年代开展雾水化学研究以 来,已分别在舟山<sup>[8]</sup>、闽南<sup>[9]</sup>、上海<sup>[10]</sup>、西双版 纳<sup>[11]</sup>、重庆<sup>[12-13]</sup>、安宁<sup>[14]</sup>、成都<sup>[15]</sup>以及庐山<sup>[16]</sup>、南 岭山地<sup>[17]</sup>、乌鲁木齐南山<sup>[18]</sup>等地进行了雾水采样 和分析。这些研究表明,国内观测到的雾水样本多 呈酸性,雾水酸度主要来源于硫酸、盐酸和硝酸,随 着城市发展雾水总离子浓度呈增加趋势。李子华 等<sup>[12-13]</sup>对重庆地区的雾水化学研究发现,雾水酸度 从市中区到郊区呈递减分布。同时也指出,虽然气 溶胶粒子作为凝结核是成雾的必要条件,但浓度过 量则因其边界层辐射效应而不利于近地层降温,易 形成霾,不易形成雾<sup>[19]</sup>。吴兑等<sup>[17]</sup>在南岭大瑶山 观测表明,不同雾过程雾水化学特征差异明显,与雾

### 的边界层结构、形成机制及环境因子有关。

以上研究结果表明,不同地区、不同雾过程的雾 水化学特征不同,受环境因素影响很大。长江三角 洲地区作为当前中国人口密度最高、城市群最为集 中和经济最发达、最活跃的地区之一,空气中水汽含 量充足,近地面大气层的年平均相对湿度高达 78.3%,容易发生大雾和浓雾天气<sup>[20]</sup>。长江三角洲 同时也是中国新的环境和生态相对脆弱的地区,随 着城市化进程加速,长江三角洲地区的大气环境负 荷有逐年加重的趋势,生态环境问题已成为制约长 江三角洲地区进一步发展的重要因素。

为了揭示该地区空气污染物 (污染气体和气溶 胶粒子)与雾水相互作用的机理,2006与 2007年冬季 在南京开展了雾的外场观测试验研究,收集到包括辐 射雾和平流辐射雾的 9次雾过程共 37个雾水样品, 其中 6次过程取得了强浓雾阶段的连续雾水样本。 本文详细分析了南京冬季雾水的化学特征,重点探讨 了辐射雾和平流辐射雾的雾水化学特征差异。

# 1 观测分析概况

2006年和 2007年的 11—12月在南京北郊开展 了浓雾综合外场试验,观测点设于南京信息工程大学 校内平坦开阔草地 (118 %2 25 E, 32 %2 09 N),东距 宁六一级公路 1.3 km,东北距南京江北工业区 5~8 km。表 1给出了观测使用的仪器设备概况,雾水采 集使用主动抽吸式碰撞采集器<sup>[11]</sup>,每次采样时间约 1.5~3 h,采集量不少于 10 mL。

在观测现场测定雾水样本的 pH值和电导率, 随后在实验室经有机微孔膜过滤,滤液用聚乙烯 瓶暂存于冰箱冷藏室(温度为 4 ),以备测定离 子组分。雾水中的  $NH_4^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Na^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $K^+$ 、 $F^-$ 、 Cl<sup>+</sup>、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 等可溶性成分采用毛细管电泳

### 表 1 南京冬季雾外场试验仪器概况

 Table 1
 Instrum entation and measurement for winter fog projects in Nanjing

仪器名称	型号	生产商	测量项目	时间分辨率	备注		
主动式雾水采集器	_	自制,中国	雾水	_			
电导率仪	DDP-210	上海康仪公司,中国	雾水电导率	_	测量范围 0~2 ×10 <sup>5</sup> µS·cm <sup>-1</sup>		
ҏӈӉ	PHS-P	上海康仪公司,中国	雾水 pH值	_			
毛细管电泳仪	PC 800处理系统 紫外检测器 熔融石英毛细管	W aters公司,美国	雾水离子	_	检测限:Cl <sup>-</sup> 、SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 、NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、F <sup>-</sup> 分 别为 0.4、0.8、0.8、0.12 mg · L <sup>-1</sup> ; K <sup>+</sup> 、Ca <sup>2+</sup> 、Na <sup>+</sup> 、Mg <sup>2+</sup> 分 别为 0.2、2.0、1.0、0.4 mg ·L <sup>-1</sup>		
散射式能见度仪	ZO Z-DN 2	江苏无线电科学研究所,中国	能见度	1 m in	±10% ( 1 000 m)		

法测定<sup>[21]</sup>。化学分析和数据质量控制按照国家环境保护总局《酸沉降监测技术规范》<sup>[22]</sup>进行,该规范与东亚酸雨监测网<sup>[23]</sup>和世界气象组织全球大气监测网<sup>[24]</sup>的要求一致。

两年冬季共进行了 9次雾过程的雾水采样。根据 天气条件、地面和边界层风速以及相关气象要素随时 间的变化特征将雾过程分为辐射雾和平流辐射雾两 类<sup>[25]</sup>,雾水样本分别采集于 7次辐射雾和 2次平流辐 射雾过程,共收集雾水样本 37个 辐射雾 23个,平流辐 射雾 14个)。表 2给出了各次雾过程中雾水样本的采 集时间和 pH值。本文中"雾"、"浓雾"、"强浓雾 的定 义依据中华人民共和国气象行业标准<sup>[26]</sup>的规定。

由于大气中Na<sup>+</sup>主要来自于海盐粒子,常将表 2 雾水样本概况

Table 2 Fogw ater samples

Na<sup>+</sup>做为海盐气溶胶的保守示踪离子,因此可采用下 式计算非海盐硫酸根离子和钙离子的当量浓度<sup>[27]</sup>:

nss  $Ca^{2+} = Ca^{2+} - Na^{+} (Ca^{2+} / Na^{+})_{\mbox{\sc bar}, \bullet}$ 

其中(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Na<sup>+</sup>)<sub>海水</sub> = 0.12和(Ca<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup>)<sub>海水</sub> = 0.044分别表示海水中两类离子的平均当量浓度比。

pH值是雾水中多种阴离子和阳离子综合影响的 结果,不仅决定于硫酸根、硝酸根等酸性离子的浓度, 同时决定于铵、钙等碱性物质的中和作用。大气云、 雾、降水中最主要酸性离子为硫酸根和硝酸根离子, 可用非海盐硫酸根和硝酸根离子当量浓度半定量地 定义 pA i值,表示雾水中未被中和的酸度<sup>[27-28]</sup>:

$$pAi = -log [nss SO_4^2] + [NO_3]$$
.

雾过程	时间	采样时间	pH值	样本号
1	2006-12-11T22: 30-12T11: 00	12T04: 40—12T08: 00	6.49	1
		12T07: 20—12T08: 20	7.06	2
		12T08: 20—12T09: 50	6.72	3
2	2006-12-13T23: 10-14T12: 00	14T08: 30—14T11: 00	6.16	4
3 <sup>1)</sup>	2006-12-24T22: 08-27T14: 14	25T00: 30—25T03: 00	6.63	5
		25T03: 00—25T06: 00	6.90	6
		25T06: 00—25T09: 00	7.27	7
		25T09: 00—25T14: 30	6.73	8
		25T14: 30—25T19: 55	5.08	9
		25T19: 55—25T23: 00	5.34	10
		25T23: 00—26T01: 15	5.15	11
		26T01: 15-26T03: 34	5.70	12
		26T03: 35—26T05: 37	5.14	13
		26T05: 37—26T10: 09	4.72	14
		26T10: 10—26T16: 00	4.89	15
		26T16: 01-27T00: 59	5.39	16
		27T01: 00-27T15: 50	4.24	17
4	2007-12-13T23: 17-14T11: 21	14T06: 00—14T07: 00	6.85	18
		14T07: 00—14T08: 00	6.65	19
		14T08: 00—14T09: 00	6.57	20
		14T09: 00—14T10: 00	6.25	21
5	2007-12-18T02: 27—18T11: 12	18T08: 00—18T09: 30	6.81	22
		18T09: 30—18T11: 00	6.65	23
6	2007-12-18T16: 06—19T12: 29	19T02: 00—19T03: 00	7.12	24
		19T03: 00—19T05: 00	7.28	25
		19T05: 00—19T07: 00	6.76	26
		19T07: 00—19T09: 00	5.70	27
		19T09: 00—19T13: 00	4.90	28
7	2007-12-19T16: 36-20T16: 12	19T23: 00—20T00: 30	4.64	29
		20T00: 30—20T03: 00	4.62	30
		20T03: 00—20T04: 30	4.89	31
		20T04: 30—20T06: 00	4.38	32
		20T06: 00-20T07: 00	4.33	33
		20T07: 00-20T08: 00	5.52	34
		20T08: 00-20T10: 00	4.11	35
8 <sup>1)</sup>	2007-12-20T17: 47-21T19: 07	21T12: 00—21T16: 00	6.04	36
9	2007-12-23T01: 16-23T05: 29	23T01: 14—23T05: 30	6.88	37

注:1)平流辐射雾过程.

7

第 6期

### 2 结果与讨论

#### 2.1 雾水 pH值、pA i值与电导率

表 3给出了 2006年、2007年冬季南京雾水主 要离子算术平均浓度和相关化学特性参数。可以看 出,南京雾水 pH 值范围为 4.11~7.28,平均为 5.85。根据 pH值小于 5.6的酸雨标准和 pH值小 于 4.6将对森林、农作物和材料产生损害的事实,统 计本文获取的雾水样本中 pH值小于 5.6和 4.6的 样本数分别占总样本的 43.2% (16个)和 10.8% (4 个),pH值大于 7.0的样本占 10.8% (4个),即南 京冬季雾水酸度平均呈中性,但出现酸性雾的可能 性是碱性雾的 4倍。其中 2006年 12月 25—27日 和 2007年 12月 19—20日,pH值表现出随时间减 小的趋势,酸雾分别占 61.5% 和 66.7%,高于 43.2%的总体酸雾比例。可见雾过程持续时间越 长,雾水呈酸性的概率越大。

不考虑碱性离子中和作用的 pA i值变化于 1.46至 3.18之间,平均为 2.29,明显低于同一地点 2005—2006年降水平均 pA i值 4.81<sup>[29]</sup>。说明雾水 中酸性成分浓度很高,若没有碱性成分中和,南京雾 水将表现为强酸性。图 1给出了所有雾水样本 pH 值和 pA i值,与 pH 值相比, pA i值分布于相对较小 的取值范围,即雾水 pH 值更主要决定于其中的碱 性离子浓度。D aum 等<sup>[30]</sup>提出用当量浓度比(Fractional A cidity) FA =  $[H^+]/([nss SO_4^{2^-}] + [NO_3^-])$ 来定量表示液水中没有被中和的 H<sup>+</sup>比例(图 2)。 可以更明确地看到,雾水中高 pH 值是由于被碱性 成分中和的结果,而低 pH 值则反之。从 FA 值平均

表 3 南京冬季雾水化学特性

类别	pH pA	nA i	电导率 /	C1 <sup>-</sup>	$SO_4^2$	NO <sub>3</sub>	F	$\mathrm{NH}_4^+$	$K^+$	$Ca^{2+}$	N a <sup>+</sup>	$M~g^{2+}$	ТЮС	nss SO $_4^2$	nss Ca <sup>2+</sup>	Cl	
		pA I	$(mS \cdot m^{-1})$											/SO <sup>2-</sup> <sub>4</sub>	$/Ca^{2}$ +	$/Na^+$	
辐射雾	平均值	5.97	2.46	47.0	0.88	4.20	0.55	0.40	3.55	0.32	3.85	0.49	0.33	14.58	0.99	1.00	6.75
	最大值	7.28	3.18	140.0	2.60	12.13	2.20	0.96	16.00	0.99	15.68	3.62	1.36	40.78			
	最小值	4.11	1.91	14.3	0.19	0.61	0.06	0.05	0.09	0.06	0.46	0.02	0.04	1.59			
平流	平均值	5.66	2.01	93.7	1.23	11.37	1.60	0.62	9.71	0.48	3.63	2.54	0.37	31.54	0.96	0.96	2.02
辐射雾	最大值	7.27	2.73	197.0	4.26	32.30	5.36	1.68	29.43	1.79	11.58	6.79	1.50	78.48			
	最小值	4.24	1.46	25.1	0.19	1.84	0.24	0.09	0.46	0.10	0.87	0.14	0.03	5.52			
总样本	平均值	5.85	2.29	64.7	1.02	6.99	0.96	0.49	5.95	0.38	3.77	1.28	0.35	21.18	0.98	0.98	4.91
	最大值	7.28	3.18	197.0	4.26	32.30	5.36	1.68	29.43	1.79	15.68	6.79	1.50	78.48			
	最小值	4.11	1.46	14.3	0.19	0.61	0.06	0.05	0.09	0.06	0.46	0.02	0.03	1.59			

Table 3 Chem ical characteristics of winter fogwater in Nanjing

注:  $C1^{-}$ 、 $SO_{4}^{2-}$ 、 $NO_{3}^{-}$ 、 $F^{-}$ 、 $NH_{4}^{+}$ 、 $K^{+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Na^{+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、TIC的单位为: meq · L<sup>-1</sup>.

大小来看,南京冬季雾水中的 FA 值比降水<sup>[29]</sup>低两 个数量级。与降水相比,雾滴在近地面污染大气中 长时间停留,有足够的时间与大气污染物质相互作 用,因此雾水中未被中和的 H<sup>+</sup>比例远低于降水。

本文雾水电导率范围为 14.3~197.0 mS·m<sup>-1</sup>, 平均为 64.7 mS·m<sup>-1</sup>,是降水平均值的 8.9倍,进一 步表明雾水中的总离子浓度远大于降水,污染程度 高。从图 3给出的电导率和 pA i值的关系可见,电 导率整体上随 pA i值增高而降低。雾水未中和酸度 越强,其中酸根离子浓度越高,配合较高浓度的碱性 中和离子,共同导致电导率增高。



图 1 南京冬季雾水 pH值和 pA i值的关系( :辐射雾; :平流辐射雾)

### 2.2 雾水离子组成

虽然南京冬季雾水 pH 值平均呈中性,但并不 说明雾水清洁,相反其污染程度很高。从表 3中 9

Fig. 1 pH versus pA i for w inter fogwater in N anjing ( : radiation fog; : advection-radiation fog)



780

图 2 南京冬季雾水 pH和 FA 值的关系(: :辐射雾; 平流辐射雾)





图 3 雾水 pA i值与电导率的关系(::辐射雾;::平流 辐射雾)

Fig 3 pA i versus electrical conductivity for winter fogwater in N ajing ( : radiation fog; : advection-radiation fog)

种离子的总浓度 TIC 值来看, 平均为 21.18 meq·L<sup>-1</sup>,是同一地点 2005年、2006年降水平均 TIC值 (1.15 meq·L<sup>-1</sup>)<sup>[29]</sup>的 18.5倍,其中阴离子 和阳离子分别是降水的 17.0和 19.8倍,反映了雾 中离子浓度远大于降水离子浓度的基本规律<sup>[31]</sup>。 与世界上大多数地区雾水<sup>[32]</sup>成分相比,本文雾水的 TIC水平整体上明显偏高。与国内结果相比,与 1993—1995 年 上 海 市 区 的 结 果 (25.77 meq·L<sup>-1</sup>)<sup>[10]</sup>基本相当,是 1984—1990年重庆市区 和郊区雾水平均 TIC (33.17 meq·L<sup>-1</sup>)<sup>[13]</sup>的 2/3, 是 1999年和 2001年南岭大瑶山清洁地区平均 TIC (3.54 meq·L<sup>-1</sup>)<sup>[17]</sup>的 5.8倍。 从不同离子成分来看,南京冬季雾水中阴离子 总当量浓度以  $SO_4^2$  占绝对优势,占阴离子浓度的 74%,占总离子浓度的 33%,分别为 CI 和 NO<sub>3</sub> 浓 度的 6.9和 7.3倍。说明南京冬季雾水酸化类型为 硫酸型,与国内上海<sup>[10]</sup>、重庆<sup>[13]</sup>、安宁<sup>[14]</sup>等工业城 市相同,也与国外多数地区雾属硫酸型一致<sup>[32]</sup>。而 在美国洛杉矶和东北沿海等交通发达地区,由于受 到大量氮氧化物排放的影响,雾水中 NO<sub>3</sub> 可比  $SO_4^2$  浓度高 6倍以上<sup>[31]</sup>。 nss  $SO_4^2$  / $SO_4^2$  平均高 达 98% (最小值为 90%),说明本地雾水中  $SO_4^2$  主 要由人为硫排放决定。

雾水中占优势的阳离子为 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 和 Ca<sup>2+</sup>,这与 中国酸雨的阳离子特征一致[33],国内其他地区雾水 亦表现出 NH₄<sup>+</sup> 浓度较高的特点。本文雾水 NH₄<sup>+</sup> 当量浓度为 Ca<sup>2+</sup>的 1.6倍,二者分别占阳离子的 51%和 32%,占总离子的 28%和 18%,高浓度的 NH4 和 Ca2+导致雾水 pH 值高。本文观测点地处 城乡过渡区,农用化肥流失和人畜排放易导致雾水 NH₄<sup>+</sup> 浓度偏高,同时附近石油化学工业排放亦有-定贡献。类似特点在美国<sup>[34]</sup>、德国<sup>[35]</sup>、日本<sup>[36]</sup>等 地的雾水分析结果中均有显示。虽然 Ca<sup>2+</sup>在所测 阳离子浓度中排第 2位,但有 47%的雾水样本中 Ca<sup>2+</sup>当量浓度大于 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>。从 nss Ca<sup>2+</sup> /Ca<sup>2+</sup>接近于 1可知,雾水中的  $Ca^{2+}$ 主要来源于非海洋性气溶胶 粒子。无论是绝对值还是相对含量,本文雾水中  $Ca^{2+}$ 含量均远大于国外其它地区。虽然美国、德 国、日本等地雾水中阳离子同样是  $NH_4^+$  大于  $Ca^{2+}$ , 但国内曾多次观测到雾水中 Ca<sup>2+</sup>明显大于 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 如 2001年在南岭大瑶山观测到雾中 Ca<sup>2+</sup>当量浓度 为 NH₄<sup>+</sup> 的 20.0倍<sup>[17]</sup>, 1993—1995年在上海市区、 1984年~1990年在重庆曾观测到的雾水中相应比 值分别为 8.1倍和 2.2倍<sup>[10]</sup>。

### 2.3 辐射雾和平流辐射雾化学特征对比

图 4对比显示了辐射雾和平流辐射雾过程中雾 水阴、阳离子算术平均当量浓度。总的来看,除  $Ca^{2+}$ 外,其余 8种离子浓度均是平流辐射雾大于辐 射雾,两类雾水平均总离子浓度分别为 31.5 meq·L<sup>-1</sup>、14.6 meq·L<sup>-1</sup>,平流辐射雾总离子浓度是 辐射雾的 2.2倍。其中差异最大的是海盐性成分示 踪离子 Na<sup>+</sup>,在平流辐射雾水中是辐射雾水中的 5.2倍。作为浓度最高的阴、阳离子,平流辐射雾水 中 SO<sup>2+</sup> 和 NH<sup>+</sup> 的平均浓度均是辐射雾水中的 2.7 倍。



图 4 南京冬季雾水离子平均当量浓度 a 辐射雾; h 平流辐射雾

从离子浓度大小顺序上看,辐射雾水中 CT和 NO<sub>3</sub> 浓度大小分别为阴离子的第 2,3位,而平流辐 射雾中则相反。辐射雾和平流辐射雾中 SO<sub>4</sub><sup>2--</sup>/NO<sub>3</sub> 的平均值分别为 12.5和 9.6,硫酸型雾水在辐射雾 中表现的比平流辐射雾中更明显。辐射雾阳离子浓 度从高到低的顺序是:  $Ca^{2+} > NH_4^+ > Na^+ > Mg^{2+}$ >K<sup>+</sup>,而平流辐射雾则为:  $NH_4^+ > Ca^{2+} > Na^+ >$ K<sup>+</sup> >  $Mg^{2+}$ ,含量最大的两种阳离子大小顺序相 反,  $Na^+$ 在两类雾水中均排在阳离子的第 3位。从 受海洋性气溶胶影响上看, 平流辐射雾水中 nss  $SO_4^{2-}/SO_4^{2-}$ 和 nss  $Ca^{2+}/Ca^{2+}$ 均小于辐射雾水, 说 明平流辐射雾离子成分比辐射雾更多地受到海洋性 气溶胶输送的影响。

两类雾水离子成分的以上差异造成了平流辐射 雾的平均 pA i值和 pH 值略低于辐射雾,但观测到 的最低 pH 值则出现在辐射雾中。由于平流辐射雾 水中总离子浓度明显高于辐射雾水,从而前者的电 导率是后者的 2.0倍。

辐射雾和平流辐射雾在化学特征上出现的以上 差异,与两类雾形成、发展过程的差异是分不开的。 辐射雾的化学性质与平流辐射雾相比,更多地决定 于局地大气污染性质,而平流辐射雾除受到局地污 染影响外,还在很大程度上受污染物远距离输送的 影响。利用 HYSPL IT 轨迹模式(http://ready.arl noaa gov/HYSPL IT.traj php),使用 GDAS 数据 (40 km ×40 km)分析了典型辐射雾和平流辐射雾 过程 08:00观测点 100 m 高度气团 24 h后向轨迹 (图 5),可以看到两次平流辐射雾时观测点的控制 气团以来源于偏东方向为主,经过沿江经济较发达 地区,携带并不断输送污染物到观测点所在地区,从 而使观测到的平流辐射雾水中离子浓度明显高于辐 射雾。另外由于平流辐射雾控制气团来源于海洋或 沿海地区,造成海洋性气溶胶对雾水化学成分影响 明显,平流辐射雾水中 N a<sup>+</sup>的浓度是辐射雾水中的 5.2倍。



- 图 5 典型雾过程 08:00 气团 24 h 后向轨迹 (数字为表 2 中雾过程序号)
- Fig 5 24-h back-trajectories ending at 0800 BST in typical fog episodes (N um bers are the sequential num ber of fog events in Table 2)

## 3 结论

通过对南京冬季辐射雾与平流辐射雾化学特征 的对比分析,得到如下结论:

Fig 4 A verage ion concentrations of fogwater for (a) radiation fogs and (b) advection-radiation fogs in winter in N anjing

(1)雾水污染程度高,总离子浓度偏高,主要离 子成分为 SO<sup>2-</sup>、NH<sup>4</sup>和 Ca<sup>2+</sup>,酸化类型为硫酸型。

(2)雾水 pH 值较高, pH 值小于 5.6的酸雾样 本占 43.2%,大量碱性离子的中和作用是 pH 值较 高的原因。浓雾过程的长时间维持使酸雾概率 增大。

(3)辐射雾的化学性质主要决定于局地大气污 染性质,而平流辐射雾受到局地污染和污染物远距 离输送的共同影响。平流辐射雾中雾水离子总浓度 高于辐射雾,平流辐射雾中浓度最高的阳离子为  $NH_4^+$ ,辐射雾中  $Ca^{2+}$ 浓度最高。

**致谢**:感谢朱彬、张国正、樊曙先、安俊琳、汤莉莉、王 巍巍、王静、严家德等在外场观测和化学分析中提供 的帮助。

# 参考文献:

- Seinfeld J H, Pandis S N. A mospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change [M]. 2nd ed Hoboken: John Wiley & Sons, 2006: 1203.
- [2] W ilk ins E T. A ir pollution aspects of the London fog of December 1952[J]. Quart J Roy M eteor Soc, 1954, 80 (344) : 267-271.
- [3] Cass G R. On the relationship between sulfate air quality and visibility with examples in Los Angeles [J]. Atmos Environ, 1979, 13 (8): 1069-1084.
- [4] W aldm an J M, M unger J W, Jacob D J, et al Chem ical composition of acid fog[J]. Science, 1982, 218 (4573): 677-680.
- [5] M unger W J, Jacob D J, W aldm an J M, et al Fogwater chemistry in an urban atmosphere [J]. J Geophys Res, 1983, 88 (C9): 5109-5121.
- [6] Jacob D J. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub> NH<sub>3</sub> system at high hum idities and in fogs, Pt 1, Spatial and temporal patterns in the San Joaquin Valley of California[J]. J Geophys Res, 1986, 91 (D1): 1073-1088.
- [7] Hiroshi T, Hirokazu K, Kunihisa K, et al Long-term observation of fogwater composition at two mountainous sites in Gunma prefecture, Japan [J]. Water, Air, Soil Pollut, 2006, 175 (1): 375-391.
- [8] 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.
- [9] 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,1996,9(5):30-32.
- [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] 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.
- [12] 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.
- [13] 李子华,董韶宁,彭中贵.重庆雾水化学组分的时空分布特征 [J].南京气象学院学报,1996,19(1):63-68.
- [14] 黄玉生,郭慧光,刘富兴.工业区与非工业区辐射雾水的化学 组成[J].地理学报,1992,47(1):66-73.
- [15] 柳泽文孝,贾疏源,赤田尚史,等.成都市 2002年 1月 2日至

4日浓雾天气雾的化学组成 [J]. 四川环境, 2004, 23 (1): 62-64.

- [16] 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.
- [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] 迪丽努尔 塔力甫,阿布力克木 阿不力孜. 乌鲁木齐市南山 雾水的化学组成及对环境影响 [J]. 城市环境与城市生态, 2005, 18(6): 7-9.
- [19] 李子华,涂晓萍.考虑湿度影响的城市气溶胶夜晚温度效应 [J].大气科学,1996,20(3):359-366.
- [20] 周自江,朱燕君,鞠晓慧.长江三角洲地区的浓雾事件及其气候特征[J].自然科学进展,2007,17(1):66-71.
- [21] V alsecchi S M, Polesello S. A nalysis of inorganic species in environmental samples by capillary electrophoresis [J]. J Chrom atogr A, 1999, 834 (1/2): 363-385.
- [22] 国家环境保护总局. 酸沉降监测技术规范: HJ/T165-2004 [S]. 2004.
- [23] A cid deposition monitoring network in East A sia Technical manual for wet deposition monitoring in East A sia [S]. 2000.
- [24] GAW precipitation chem istry science advisory group. M anual for the GAW precipitation chem istry programme: Guidelines, data quality objectives and standard operating procedures [S]. WMO TD No. 1251, 2004.
- [25] Tardif R, Rasmussen R M. Event-based climatology and typology of fog in the New York city region [J]. J ApplM eteor Climatol, 2007, 46 (8): 1141-1168.
- [26] 中国气象局.地面气象观测规范,第4部分:天气现象观测: QX/T48-2007[S].北京:气象出版社,2007:10.
- [27] Hara H, Kitamura M, Mori A, et al Precipitation chemistry in Japan 1989—1993 [J]. Water, Air, Soil Pollut, 1995, 85 (4): 2307-2312
- [28] Polkowska Z, B las M, Klimaszewska K, et al Chemical characterization of dew water collected in different geographic regions of Poland [J]. Sensors, 2008, 8 (6): 4006-4032.
- [29] 郑有飞,唐信英,徐建强,等.南京市江北工业区降水酸性及 化学成分分析[J].环境科学研究,2007,20(4):45-51.
- [30] Daum P H, Kelly T J, Schwartz S E, et al Measurements of the chemical composition of stratiform clouds [J]. A tmos Environ, 1984, 18 (12): 2671-2684.
- [31] Holton J R, Curry J A, Pyle J A. Encyclopedia of atmospheric sciences [M]. Boston: A cadem ic Press, 2003: 2780.
- [32] Kim M-G, Lee B-K, Kim H-J. Cloud/fog water chemistry at a high elevation site in South Korea[J]. J A mos Chem, 2006, 55 (1): 13-29.
- [33] 丁国安,徐晓斌,房秀梅,等.中国酸雨现状及发展趋势[J]. 科学通报,1997,42(2):169-173.
- [34] Collett JL, Bator A, Shem an D E, et al The chem ical composition of fogs and intercepted clouds in the United States [J]. A tm os Res, 2002, 64 (1/2/3/4) : 29-40.
- [35] W rzesinsky T, Klemm O. Summertine fog chemistry at a mountainous site in central Europe [J]. A tm os Environ, 2000, 34 (9): 1487-1496.
- [36] M inami Y, Ishizaka Y. Evaluation of chemical composition in fog water near the summit of a high mountain in Japan [J]. A tmos Environ, 1996, 30 (19): 3363-3376.