

南海北部大气气溶胶水溶性 成分谱分布特征*

吴 兑**

(广州热带海洋气象研究所, 广州 510080)

提 要

通过对南海腹地岛屿测站和南海北岸测站气溶胶样品中水溶性成分的分析, 以及与华南大陆清洁测点和城市测点的对比, 结果表明: 海岛测点气溶胶总质量与诸离子浓度均大大低于海岸与大陆测点, 其分布以三峰型出现的比较多, 海岛与海岸气溶胶中水溶性成分以 SO_4^{2-} 、 Cl^- 与 Ca^{2+} 、 Na^+ 为含量比重最大的离子成分; 与华南大陆测点相比, Cl^- 、 Na^+ 比重显著增加而 NH_4^+ 的含量比重有所下降。

关键词: 南海; 气溶胶; 水溶性成分谱。

一、引 言

由于大气气溶胶在云与降水过程中的重要作用, 尤其是水溶性成分在暖雨过程中的影响, 使人们对大气气溶胶的物理化学特征的研究日益关注, 近年来, 雨水酸化研究中也注意到了气溶胶中水溶性成分的作用。此外, 气溶胶粒子被人体吸入沉积于上、下呼吸道与肺泡中的事实, 也使得气溶胶的研究在多个学科领域引起人们的广泛注意。为此, 我们曾于近年来在华南粤、桂、琼三省开展了大气气溶胶的观测研究^[1], 主要从气溶胶参与雨水酸化过程, 暖雨形成过程, 气溶胶的年变化特征, 海岸地带盐类气溶胶的盐腐蚀损害等诸多方面进行了研究^[2], 但仅限于内陆与沿海的陆地测站。由于我国属季风气候区, 有漫长的海岸线, 气溶胶组份也势必既受大陆影响, 又受到海洋环境的影响, 故而在南海腹地永兴岛以及南海北岸的四个测点采集了气溶胶分级样品, 分析了水溶性成分, 讨论了其分布特征, 并与陆地测点和城市测点的结果进行了对比分析, 主要结果介绍如下。

二、观测分析方法

使用安德森粒子取样器(型号 20-709)收集气溶胶样品, 样品分九级, 采集的大气

1994年4月12日收到, 11月25日收到修改稿。

* 本工作由中国气象局科学基金云物理项目和中国科学院大气物理研究所大气边界层物理和大气化学国家重点实验室共同资助。

** 关越坚、陈位超参加了部分观测。

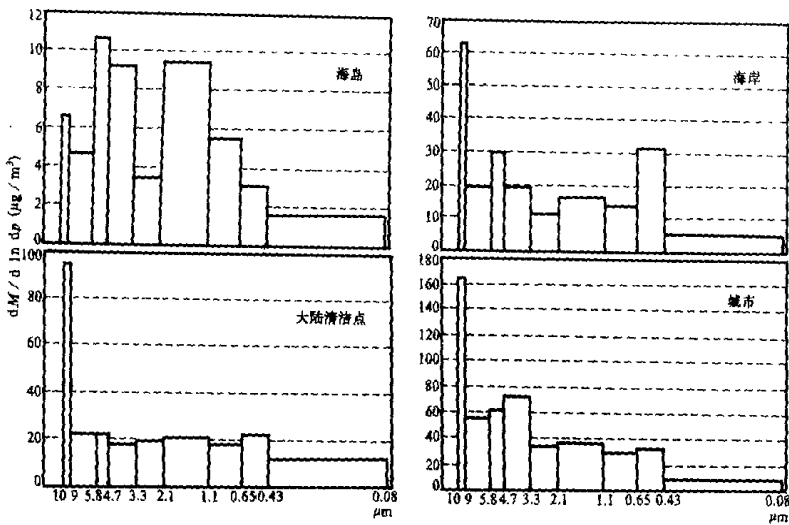


图2 华南地区气溶胶总质量谱分布

表1 南海北部气溶胶中水溶性离子成分(neq/m³)与气溶胶总质量(μg/m³)

测点	时间	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	总质量
坪山	1988.2	50.3	589.6	45.2	317.1	106.1	70.1	14.7	719.5	290.7	162.8
永兴	1988.11	44.8	147.7	6.9	172.0	323.4	57.0	30.7	432.1	162.6	41.5
永兴	1988.11	15.7	90.0	2.7	146.2	280.5	34.0	28.4	295.6	117.0	13.3
永兴	1988.11	39.2	145.7	5.8	164.6	183.4	27.9	15.8	282.9	122.2	21.1
永兴	1988.11	37.2	157.1	5.9	174.5	243.8	33.6	22.4	327.0	142.3	23.5
三亚	1988.11	154.3	350.0	10.5	288.5	384.4	60.8	36.3	807.7	296.2	35.5
铜鼓	1989.2	88.5	92.0	2.6	269.8	380.3	50.5	47.5	666.6	232.9	103.5
海口	1989.12	41.6	55.1	19.6	523.7	195.3	181.8	100.3	564.5	152.6	55.0
海口	1989.12	43.3	75.8	13.4	200.5	180.6	42.8	64.1	359.2	108.2	61.4
坪山	1988.6	10.7	441.1	53.5	254.1	102.1	14.3	5.4	657.7	258.9	22.6
海口	1990.7	78.3	250.7	147.1	215.6	339.2	53.5	89.8	799.4	273.5	69.8
海岛平均		34.2	135.1	5.3	164.3	257.8	38.1	24.0	334.4	136.0	23.4
海岸平均		66.7	264.9	41.7	295.6	241.1	67.7	51.1	653.5	230.4	73.8
华南大陆清污点 ^[1]		45.2	325.5	50.7	612.4	90.3	135.3	18.3	907.9	251.1	92.9
华南城市 ^[1]		52.7	179.6	32.1	1264.5	112.6	217.0	33.6	1095.1	298.9	161.6

5.1%，尤其是海岛测站更少仅占1.1%；Na⁺、Ca²⁺为主要的阳离子成分，占到阳离子含量的22.9%及49.8%。NH₄⁺、K⁺的含量较低，分别占阳离子总量的5.3%与3.8%。与华南陆地测站相比，Cl⁻、Na⁺的含量比重明显增加了，而NH₄⁺的含量比重有所下降。

四、海岛、海岸气溶胶分布与大陆测站的对比分析

图 3 给出了从海岛到陆地城市测站的累积直方图, 我们看到气溶胶中离子含量明显

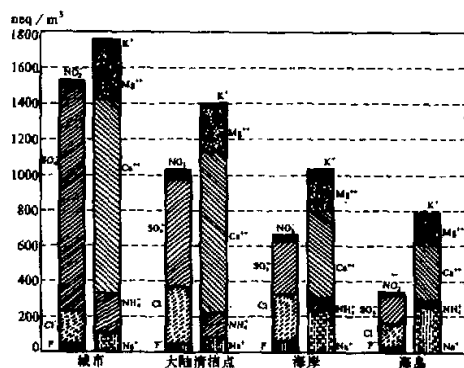


图 3 华南地区气溶胶中水溶性离子成分累积直方图

地以城市、陆地清洁点、海岸、海岛为序显著减少, 城市与陆地清洁点均是以 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 为主导优势离子成分, 虽然在海岛与海岸测站仍以 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 为优势离子成分, 但 Cl^- 、 Na^+ 的比重大大增加了, 同时 NO_3^- 、 NH_4^+ 的比重明显减少。这里阳离子浓度高于阴离子浓度与缺测有机酸及 I^- 有一定关系^[6]。

从图 4 可见, 在海岛测站 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Cl^- 三种离子比较重要, 在海岸测站, Ca^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 与 Na^+ 均较为重要; 而在陆地清洁测

站已演变为 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 有明显的峰了; 在城市测站, Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 的峰非常明显, Cl^- 仅剩余很微弱的峰了。多数离子成分均表现为三峰分布, 平均位置在巨粒子段 ($9.0 \sim 10.0 \mu\text{m}$), 大粒子段 ($3.3 \sim 5.8 \mu\text{m}$) 与次微米粒子段 ($0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$)。各类测站间在分布上无大的差别, 较为特殊的是 NH_4^+ , 其在海岛测站是三峰分布, 在海岸测站, 第三峰向大粒子一侧偏移 (在 $0.65 \sim 2.1 \mu\text{m}$ 间), 且较第二峰更为明显; 陆地清洁点 NH_4^+ 的分布与海岸测点相类似, 仅第三峰位置在次微米段 ($0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$); 城市测点 NH_4^+ 的分布与上述三处有较大不同, 除第二峰更为明显外, 整个谱段浓度均有很大增加。

五、讨 论

1. 粗细粒气溶胶中离子成分的分布

从表 2 与表 3 中可以发现, 在海岛测站 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 较多地存在于细粒态粒子中, 它们的质量中值直径均比较小; 而海岸测站是 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 K^+ 较多地存在于细粒态粒子中, 它们的质量中值直径同样也比较小。这与华南大陆测站的样品中 NH_4^+ 、 K^+ 在细粒态粒子中比重较大的情况有所差别。对总气溶胶而言, 细粒态粒子所占比率较大, 无论是海岛还是海岸测站质量中值直径均只有 1.50 和 1.57, 比华南陆地清洁点 (2.22) 与城市测站 (3.05) 均小许多^[1]。

2. 富集度因子分析

为研究南海腹地岛屿与南海北岸气溶胶中水溶性离子成分的可能来源, 我们计算了

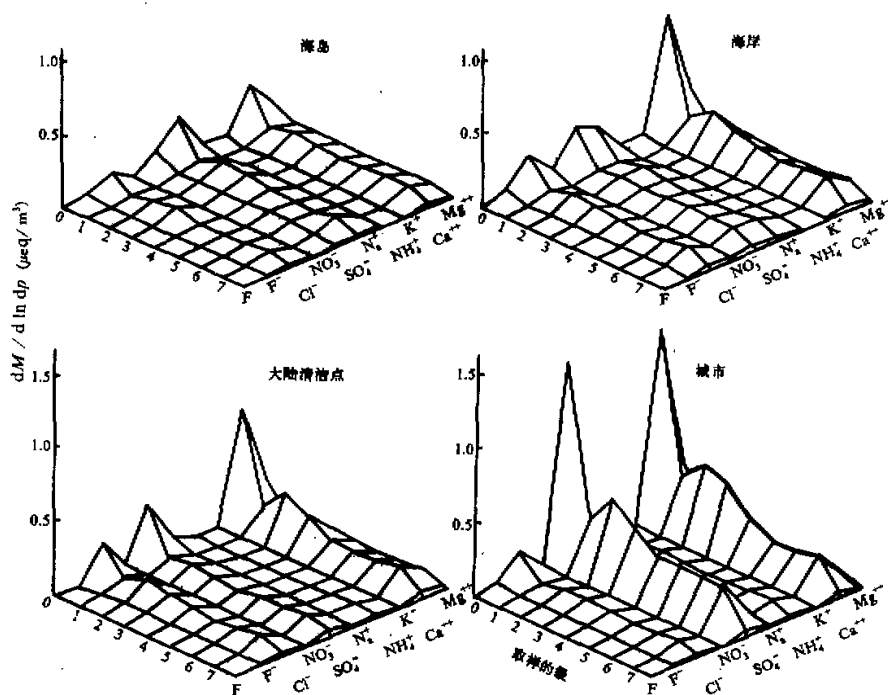


图4 华南地区气溶胶中水溶性离子成分综合微分图

表2 南海气溶胶中水溶性成分在细粒子($<2.1\mu\text{m}$)中所占比率(%)

测点	F^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	NH_4^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	总气溶胶
海 岛	45.5	45.2	55.2	56.7	43.4	47.8	51.6	53.1	51.1	55.8
海 岸	44.3	48.1	36.6	55.4	51.5	68.3	56.7	44.2	48.6	53.0

表3 南海气溶胶中各离子成分的质量中值直径(μm)

测点	F^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	NH_4^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	总气溶胶
海 岛	2.06	2.11	1.40	1.32	2.21	1.80	1.60	1.41	1.54	1.50
海 岸	2.50	1.80	2.47	1.42	1.70	1.47	1.02	2.18	1.69	1.57

以海水离子成分为参考系的富集度因子和非海盐成分^[1], 结果如表4、5所示。我们发现, 相对于海水而言, 气溶胶中 F^- 、 NO_3^- 有明显富集, 尤以海岸地带的样品为甚; SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 也有一定程度的富集, 也是海岸地带较海岛样品富集更明显些。通过非海盐成分的分析, 发现无论是海岸还是海岛 100% 的 NH_4^+ 、99.9% 的 F^- 、98% 左右的 Ca^{2+} 均不是来自于海洋环境, 而 Cl^- 有明显损耗。对海岛测点来讲, 74.6% 的 NO_3^- 、86.8% 的 SO_4^{2-} 、61.4% 的 K^+ 、77.1% 的 Mg^{2+} 也与海洋环境无关, 海岸测点的比重还要大些。这样看来, 在南海腹地岛屿采集的气溶胶样品中, 也有相当数量的离子成分来自于大陆或人类活动的影响。但与华南大陆测点相比, 海岛与海岸测点气溶胶中各

表 4 南海气溶胶中离子成分的富集度因子

测 点	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
海 岛	1058	0.31	254	8.0	2.6	35	4.5
海 岸	1927	1.31	3380	19.1	4.3	105	12.6

表 5 南海气溶胶中非海盐成分所占比重(%)

测 点	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
海 岛	99.9	-264.7	74.6	86.8	100	61.4	97.1	77.1
海 岸	99.9	-146.8	99.8	92.4	100	64.0	98.7	88.0
广 州	100	-167.1	100	98.0	100	87.2	98.9	90.4

离子成分的非海盐成分均有不同幅度的减少。

3. 各离子成分间的关系及中和情况

对南海海岛与北海岸所采集的气溶胶样品中的各种水溶性离子间的比值(当量比)进行了统计(表 6), 同时给出了正负离子浓度, 我们看到海岛测点的 Cl^-/Na^+ 比低于海水中的比值 1.16, 说明在该区域大气中存在某种 Cl^- 损耗机制, 使 Cl^- 在气溶胶中比例减少^[7]。而海岸、大陆与城市测点 Cl^- 的增多, 应与人类工业活动的排放物有关联。 $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比海岛与海岸均高于大陆清洁点与城市测点; 这是由于前者较多地受海洋环境影响, 而后者明显受到了人类活动造成的硫污染影响。 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比均比较低, 说明在气溶胶中致酸离子以 SO_4^{2-} 为主, 而 NO_3^- 的作用较为不重要。海岸地带 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比相对较高, 我们在台山海岸做盐类粒子分析时也发现当地大气粒子中 NO_3^- 含量较高些, 恐与海岸带的生物活动有一定关系。从我们所测的正负离子总和来看, 都是正离子比负离子多, 一般认为这与缺测碳酸与有机酸有关, 沿海地带 Γ 也可能有一定贡献^[6,7]。为供研究雨水酸化过程参考, 表中列出 SO_4^{2-} 在总水溶性成分与总气溶胶中的质量比, 海洋环境中 SO_4^{2-} 在总水溶性成分与总气溶胶中的比值均少于大陆环境。为进一步探讨中和情况, 我们仿照 B. 休伯特的方法来估计缺测碳酸与有机酸被中和情况^[8], 计算比值

$$Q = \frac{(2 \times [\text{Mg}^{2+}] + 2 \times [\text{Ca}^{2+}] + [\text{K}^+] + [\text{Na}^+] + [\text{NH}_4^+])}{(2 \times [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] + [\text{Cl}^-] + [\text{F}^-])} \quad (1)$$

表 6 各离子间比值(当量比)、正负离子浓度(neq/m³)及 SO_4^{2-} 在总质量和总水溶性成分中的比值(质量比%)

测 点	Cl^-/Na^+	$\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$	Σ^-	Σ^+	$\text{SO}_4^{2-}/\text{水}$	$\text{SO}_4^{2-}/\text{总}$
海 岛	0.55	0.81	0.03	465.6	790.6	25.7	15.5
海 岸	1.78	0.97	0.17	606.0	1243.9	26.2	10.3
大陆清洁点	3.33	0.74	0.08	1023.7	1402.8	35.2	24.6
城 市	1.66	0.22	0.03	1529.0	1757.1	36.0	33.5

表 7 气溶胶中水溶性成分的 Q 比值

测 点	海 岛	海 岸	大陆清洁点	城 市
Q 值	2.53	2.29	1.67	1.18

我们看到, 四种地域的样品中 Q 值以海岛最大, 海岸次之, 城市最小, 说明在大陆清洁点与城市的气溶胶中存在少量游离酸, 使气溶胶呈中性或弱酸性; 而海岸与海岛的气溶胶中诸酸有可能均被中和了, 这样的境况对雨水酸化有较强的缓冲能力, 而我们在海岛所测雨水样品的 pH 值也确实比较高, 甚至可大于或接近于 7^[9]。

六、小 结

1) 海岛测站总气溶胶质量在 $13.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 至 $35.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 间变动, 平均为 $23.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$; 南海北岸各测点总气溶胶质量在 $22.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 至 $162.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 间变动, 平均为 $73.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 均低于华南大陆的值(清洁点均值 $92.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 大中城市是 $161.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$)。海岛、海岸测站气溶胶质量谱均表现为明显的三峰分布, 分别位于超巨粒子段($9.0\text{--}10.0\mu\text{m}$)、大粒子段($4.7\text{--}5.8\mu\text{m}$)与细模态粒子段(海岛在 $1.1\text{--}2.1\mu\text{m}$ 段, 海岸在 $0.43\text{--}0.65\mu\text{m}$ 段), 不同的是海岛测站的主峰在大粒子段, 而海岸测站的主峰在巨粒子段。

2) 气溶胶中均以 SO_4^{2-} 、 Cl^- 为主要的阴离子成分, Ca^{2+} 、 Na^+ 为主要的阳离子成分, 分别占阴离子总数的 83.9% 与阳离子总数的 72.7%, 较之华南陆地测站, Cl^- 、 Na^+ 的比重显著增多了, 而 NH_4^+ 的含量比重有所下降。

3) 多数水溶性成分均表现为三峰分布, 分别位于巨粒子段, 大粒子段与次微米粒子段, 各类型测点间有较大差别的是 NH_4^+ 的分布。

4) 海岛与海岸测站气溶胶粒子的质量中值直径分别为 $1.50\mu\text{m}$ 与 $1.57\mu\text{m}$, 较之华南大陆测站的值均小许多(清洁点 $2.22\mu\text{m}$, 城市 $3.04\mu\text{m}$); 在海岛测站 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 较多地存在于细粒态粒子中; 在海岸测站是 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 K^+ 较多地存在于细粒态粒子中, 与华南大陆仅 NH_4^+ 、 K^+ 在细粒态粒子中比重较大有一定差别。

5) 相对于海水而言, 气溶胶中的 F^- 、 NO_3^- 有明显富集, SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 也有一定程度的富集, 海岸测点比海岛测点更显著些。海岛测站中也有相当比重的离子成分为非海盐成分, 说明受到了大陆环境的影响, 但与华南大陆的测站相比, 海岛与海岸测点气溶胶中各离子成分的非海盐成分均有不同幅度的减少。

6) 通过离子中和情况的讨论, 海岛所测气溶胶对雨水酸化具有更强的缓冲能力, 海岸测点次之, 而华南大陆清洁测点与城市测点的缓冲能力均比较差。

参 考 文 献

- [1] 吴兑等, 1994, 华南地区大气气溶胶质量谱与水溶性成分谱分布的初步研究, 热带气象学报, 10(1), 85—96.
- [2] 吴兑等, 1993, 台山铜鼓湾低层大气盐类气溶胶分布特征, 气象, 19(8), 8—12.

- [3] Andersen A. A., 1966, A Sampler for respiratory health hazard assessment, *Am. Ind. Hyg. Ass. J.*, **27**, 160-165.
- [4] Butler J. D., 1979, *Air pollution chemistry*, New York, Academic Press. 152-164.
- [5] Martens C. S., et al., 1973, Chlorine loss from Puerto Rican and San Francisco Bay area marine aerosols, *J. Geophys. Res.*, **78**, 8778-8792.
- [6] 沈志来等, 1988, 西太平洋热带海域雨水化学组成, 大气科学, 特刊, 328-332.
- [7] 王瑞斌等, 1989, 我国南北方降水化学组分某些特征的研究, 酸雨文集, 227-239, 中国环境科学出版社.
- [8] B. 休伯特等, 1989, 大气中硝酸盐、硫酸盐、铵和钙的浓度, 大气科学, **13**(2), 222-227.
- [9] 吴兑等, 1989, 西沙永兴岛降水的酸度及其化学组成, 气象学报, **47**(3), 382-384.

The Distribution Characteristics of Water-Soluble Composition of Atmospheric Aerosol over North of the South China Sea

Wu Dui

(Guangzhou Institute of Tropical and Oceanic Meteorology, Guangzhou 510080)

Abstract

An Andersen particle sampler (Model 20-709) is used for collecting and measuring atmospheric total aerosol samples over the South China and South China Sea during period from January 1988 to July 1990. The mass distribution of total aerosol and the distribution of water-soluble chlorine, nitric, sulphuric, sodium, ammonia, potassium, calcium and magnesium ions have been analyzed. The results show that the concentrations of total aerosol and water-soluble composition in island stations are obviously lower than in seaboard stations and inland stations. Their size-distribution mostly exhibits a tripeak distribution. The water-soluble sulphuric, chlorine, calcium and sodium ions in aerosols are the most important ions composition islands and in seaboard stations. The concentration of water-soluble chlorine and sodium ions in aerosols in the island and seaboard stations are obviously higher than in inland stations of South China, but the concentration of ammonia ions is lower.

Key words: South China Sea; aerosol; size-distribution of water soluble composition.