

广州气溶胶质量谱与水溶性成分谱的年变化特征*

吴 兑 陈位超

(广州热带海洋气象研究所, 广州, 510080)

近年来,我们曾在粤、桂、琼三省华南广大地区采集并分析了大气气溶胶分级样品,从气溶胶参与雨水酸化过程,吸湿性气溶胶作为凝结核的作用,以及海岸地带吸湿性粒子造成盐损害等不同角度进行了研究^[1-4]。上述研究大多是在雨、旱两季进行的。但气溶胶作为低层大气中的物质,必然会受到大尺度天气变化的影响,其粒径分布与成分变化在不同季节会有不同的表征,为了解上述情况,我们于 1988 年 5 月至 1989 年 4 月在广州天河观象台采集了气溶胶分级样品并进行了研究。

1 观测分析方法与主要结果

使用 Andersen 粒子取样器(型号 20-709, Andersen Samplers INC. Atlanta, Georgia, U. S. A.)收集气溶胶样品,样品分 9 级,仪器特点及其可能产生的误差在文献[3]、[5]中均有介绍。样品是在地面观测场中采集的,采样器距地面 1.0m 高,气溶胶样品收集与处理方法与我们以往的作法相同^[3]。

我们所测的大气气溶胶浓度均在 $82.2\mu\text{g}/\text{m}^3$ 至 $188.4\mu\text{g}/\text{m}^3$ 间变动,平均 $117.0\mu\text{g}/\text{m}^3$,低于广州市区(雨季 $172.7\mu\text{g}/\text{m}^3$,旱季 $247.5\mu\text{g}/\text{m}^3$)的浓度^[6],这主要是因为市区测点分别代表了工矿区、居民区、商业区等人类活动较多的功能区,而这次的测点相当于城市的清洁区,故资料有利于研究自然变化特征。总体来看,雨季(4—9 月)气溶胶浓度较低,为 $102.5\mu\text{g}/\text{m}^3$,而旱季(10 月至次年 3 月)浓度较高为 $131.4\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。这与印度德干高原的情形相类似^[7],只是这里的浓度高些(德干高原雨季为 $73.5\mu\text{g}/\text{m}^3$,旱季是 $125.6\mu\text{g}/\text{m}^3$)。

将水溶性离子成分的主要结果列于表 1,我们发现在阴离子中全年各月均以 SO_4^- 含量最高,年平均达 $570.1\text{neq}/\text{m}^3$,占阴离子含量的 73.9%,其次是 Cl^- 与 F^- , NO_3^- 的含量很低,仅占阴离子含量的 3.8%,在阳离子中全年各月均以 Ca^{++} 的含量最高,年平均达 $482.5\text{neq}/\text{m}^3$,占阳离子含量的 49.4%,其次是 Mg^{++} 与 NH_4^+ 和 Na^+ , K^+ 的含量较低。与华北地区的年平均值相比, F^- , Cl^- , NH_4^+ 无大差别而 NO_3^- 偏少, SO_4^- 略偏高。

2 质量谱与水溶性成分谱的年变化特征

图 1 给出了气溶胶总质量(TSP)的年变化,可以看到在 10—12 月份与 2—3 月份气溶胶总质量明显偏高,其它月份浓度差别不很大,总体来看,旱季较雨季浓度偏高。这与气

* 1991 年 12 月 25 日收到原稿,1994 年 3 月 3 日收到最后修改稿。该文由国家气象局气象科学基金云物理项目资助。

表1 广州年平均气溶胶中水溶性离子成分(neq/m³)

时间	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺
1988.5	29.8	89.7	21.9	833.8	164.8	154.9	65.7	534.6	144.7
1988.6	63.2	105.5	39.8	220.7	131.1	192.4	53.5	293.6	109.0
1988.7	23.5	73.5	17.2	598.4	125.8	116.5	53.8	406.0	122.2
1988.8	42.3	30.9	痕量	799.4	59.4	12.1	6.0	480.9	117.0
1988.9	37.4	101.7	24.9	685.4	157.2	118.1	57.8	488.6	145.4
1988.10	172.3	243.0	88.2	806.6	221.9	307.2	31.7	720.5	304.8
1988.11	116.3	111.4	60.5	570.8	160.6	192.2	25.7	508.9	215.3
1988.12	76.7	74.5	12.0	492.3	133.4	60.7	33.3	573.7	193.4
1989.1	58.1	47.4	10.5	303.3	123.7	75.7	35.6	445.0	165.3
1989.2	85.9	84.7	41.6	765.5	149.4	287.3	50.5	542.6	251.9
1989.3	97.4	65.8	28.8	451.1	93.2	170.9	27.3	424.0	157.4
1989.4	40.3	83.6	10.1	324.3	130.8	43.5	29.4	371.9	155.7
平均	78.6	92.6	29.6	570.1	137.6	144.3	39.2	482.5	173.5
北京 ^[8]	45.8	102.0	93.2	312.5	—	136.7	—	—	—
天津 ^[8]	68.4	498.6	101.5	406.3	—	161.7	—	—	—

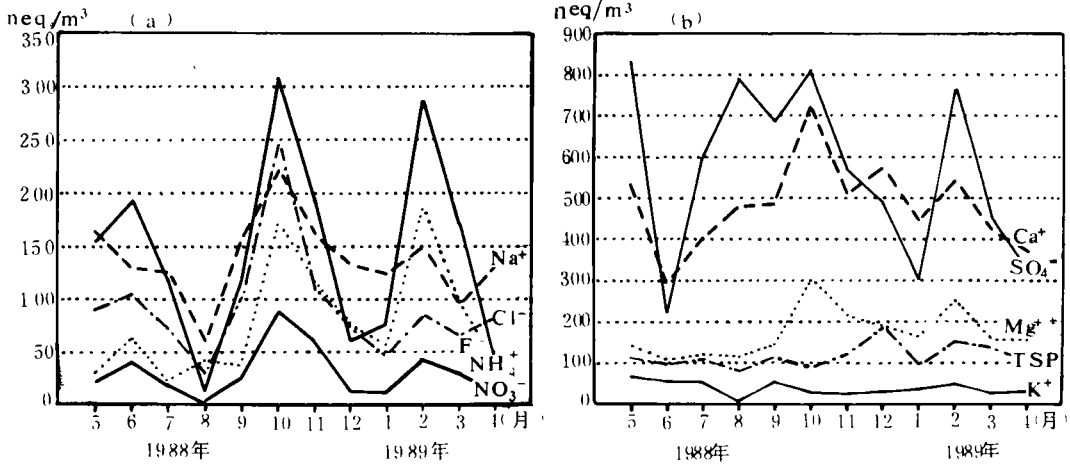


图1 广州气溶胶质量与水溶性成分的年变化

候规律相对应,在旱季,气溶胶的清除主要以干沉降为主,而在雨季,由于湿沉降作用的加强使大气中滞留的气溶胶总质量下降。

图2中有气溶胶总质量在雨季、旱季以及全年平均情况下的谱分布图象,一个共同的特点是均表现了明显的三峰分布,主峰在超巨粒子段(9.0—10.0 μm),次峰出现在巨粒子段(4.7—5.8 μm),第三峰在大粒子段(1.1—2.1 μm),这个峰在旱季较雨季明显。看来总气溶胶质量的三峰分布是广州地区的基本特点,这与我们原来在华南地区的结果相似^[3]。

图3给出了雨季、旱季及全年平均的阴阳离子累积直方,可以明显看到SO₄⁻与Ca⁺⁺在阴阳离子中的优势地位,SO₄⁻在雨季与旱季间总浓度无大差别,而旱季的Ca⁺⁺、NH₄⁺、Mg⁺⁺、F⁻均较雨季多。这里阳离子浓度比阴离子浓度略高与缺测碳酸与有机酸有关。结

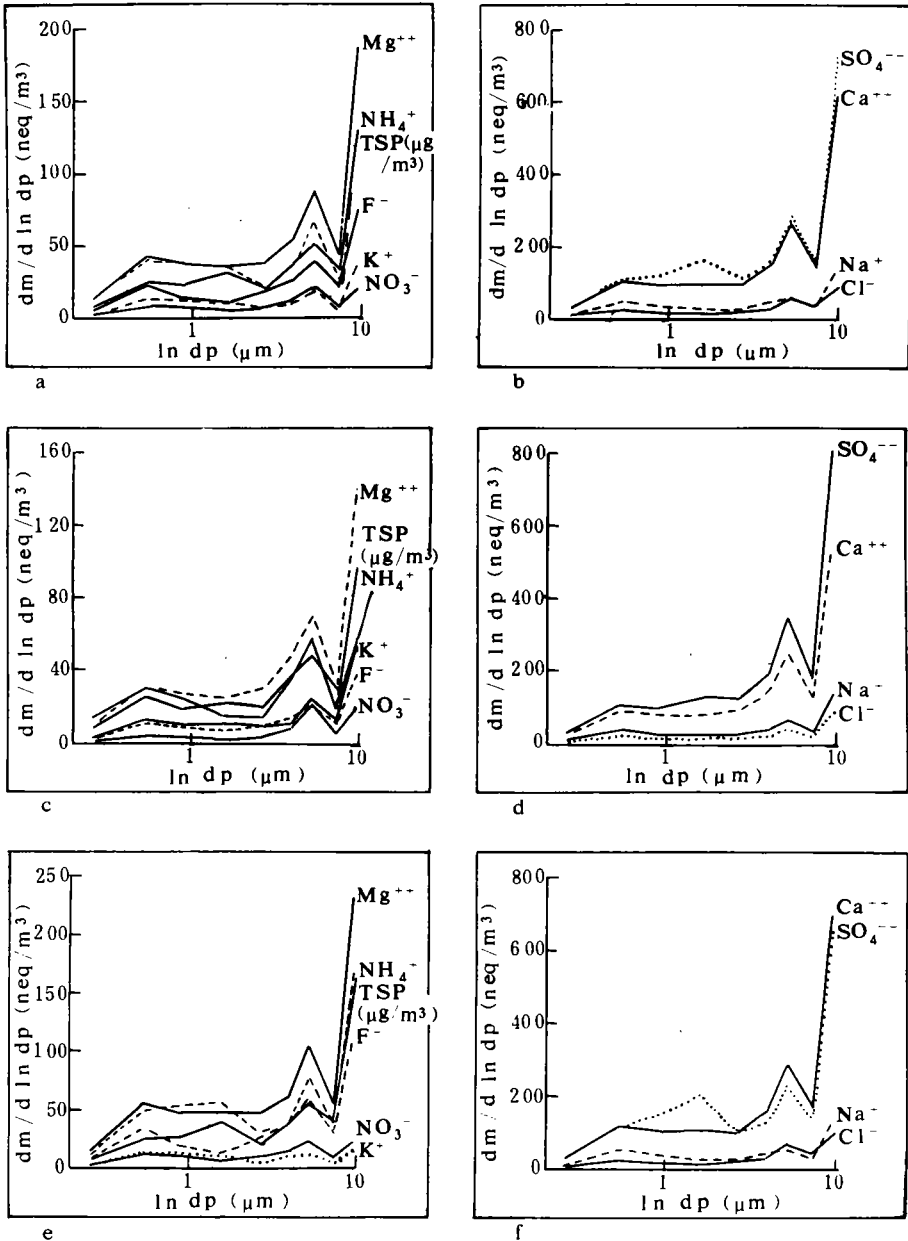


图2 广州气溶胶质量与水溶性成分谱分布

(a, b 为 1988 年 5 月—1989 年 4 月; c, d 为 1988 年 5 月—10 月; e, f 为 1988 年 11 月—1989 年 4 月)

合图 1 来看, 在 1 年中各离子成分有多样化的分布特点。从图 2 各种离子成分分别在雨、旱季及年平均的微分布来看, 突出特点是各种离子成分大多以三峰分布为主, 主峰均在超巨粒子段 ($9-10 \mu\text{m}$), 次峰均在巨粒子段 ($4.7-5.8 \mu\text{m}$), 而第三峰的位置各离子有差

别,有些亦不十分明显。

虽然从雨、旱季的平均情况看各离子的分布比较稳定,但从各月的情况看,变化还是比较大的(图略)。

表 2、表 3 给出了粗粒子($>2.1\mu\text{m}$)与细粒子($<2.1\mu\text{m}$)分别在雨季、旱季共 108 个样品中 9 种离子成分间的相关关系,以便观察哪些离子成分可能有共同的来源。在雨季时,粗粒子中 Cl^- — Na^+ — K^+ 间的相关系数超过了 0.74, Cl^- — NO_3^- — NH_4^+ — K^+ 间的相关系数超过了 0.50,构成了两组相关系数较高的离子成分组,其中前一组与海洋环境有关,后一组可能是陆源的。雨季时细粒子中 Cl^- — NO_3^- — Na^+ , Cl^- — NO_3^- — NH_4^+ , SO_4^{2-} — K^+ — Ca^{++} 间的相关系数均超过了 0.48,构成了三组相关系数较高的离子成分组,其中第一组也与海洋环境有关,另两组应与大陆环境或人类活动有关。

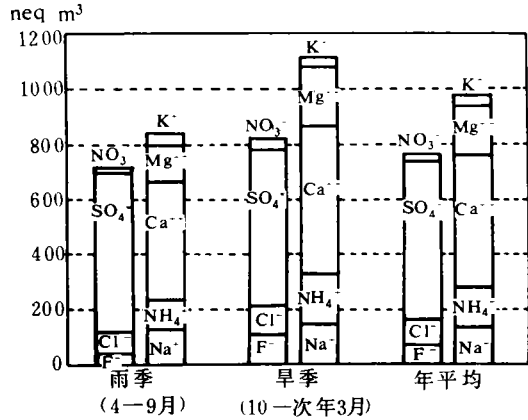


图 3 广州气溶胶中离子成分累积直方图

表 2 广州气溶胶粗粒子($2.1-10.0\mu\text{m}$)中离子间的相关系数
(表中左下角是雨季时相关系数,右上角是旱季时相关系数)

		旱 季								
		F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁻	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺
雨	F ⁻		0.67	0.75	0.63	0.22	0.85	0.38	0.38	0.78
	Cl ⁻	0.14		0.61	0.60	0.44	0.60	0.18	0.61	0.78
	NO ₃ ⁻	0.29	0.50		0.38	0.39	0.63	0.22	0.13	0.54
	SO ₄ ²⁻	0.53	0.39	0.34		0.13	0.71	0.32	0.66	0.86
	Na ⁺	0.28	0.74	0.31	0.02		0.11	0.16	0.27	0.36
旱	NH ₄ ⁺	0.23	0.51	0.79	0.18	0.29		0.33	0.34	0.78
	K ⁺	0.15	0.80	0.62	0.17	0.76	0.64		0.15	0.31
	Ca ⁺⁺	0.52	0.25	0.36	0.95	0.14	0.21	0.13		0.68
	Mg ⁺⁺	0.27	0.07	0.21	0.42	0.43	0.07	0.01	0.58	

旱季在粗粒子中 F^- — Cl^- — SO_4^{2-} — NH_4^+ — Mg^{++} 与 Cl^- — SO_4^{2-} — Ca^{++} — Mg^{++} 间的相关系数超过了 0.60, F^- — Cl^- — NO_3^- — NH_4^+ — Mg^{++} 间的相关系数超过了 0.54,构成了三组相关系数较高的离子成分组,似均与大陆环境或人类活动有关。旱季的细粒子中 SO_4^{2-} — NH_4^+ — Ca^{++} — Mg^{++} 间的相关系数达 0.64 以上, F^- — Cl^- — NO_3^- — Na^+ 间的相关系数达 0.50 以上, NO_3^- — NH_4^+ — Ca^{++} — Mg^{++} 间的相关系数达 0.45 以上,构成了三组相关系数较高的离子成分组,大多与大陆环境与人类活动有关。

这样看来,可以考虑同组的这些离子成分主要来自相同的源。除此之外,离子间的相关系数都很低,可以认为来自不同的源。在雨季,广州地区气溶胶水溶性成分较多地受到海洋环境影响,尤其在粗粒子中更为明显;而旱季主要以陆源性的或人类活动影响为主。

表 3 广州气溶胶细粒子(0.08—2.1 μm)中离子间的相关系数
(表中左下角是雨季时相关系数, 右上角是旱季时相关系数)

		旱 季								
		F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺
雨	F ⁻		0.83	-0.77	0.04	0.62	0.32	0.17	0.33	0.49
	Cl ⁻	0.36		0.79	0.11	0.50	0.34	0.04	0.44	0.52
	NO ₃ ⁻	0.10	0.52		0.25	0.65	0.45	0.14	0.46	0.56
	SO ₄ ⁻	0.50	0.26	0.21		0.20	0.76	0.56	0.85	0.82
	Na ⁺	0.10	0.50	0.68	0.16		0.21	0.52	0.34	0.41
季	NH ₄ ⁺	0.28	0.49	0.61	0.12	0.38		0.55	0.64	0.73
	K ⁺	0.16	0.30	0.81	0.48	0.71	0.34		0.38	0.43
	Ca ⁺⁺	0.34	0.06	0.29	0.88	0.33	0.02	0.48		0.97
	Mg ⁺⁺	0.07	0.39	0.26	0.07	0.33	0.05	0.15	0.31	

3 几点讨论

3.1 富集度因子分析

为研究广州地区气溶胶中水溶性离子成分的可能来源,我们计算了分别以海水离子成分与土壤离子成分为参考的富集度因子。由于以海水离子成分为参考的富集度因子均相当大,又计算了非海盐成分^[4],从表 4 发现气溶胶中 100% 的 F⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ 是非海盐成分, 98.9% 的 Ca⁺⁺, 98% 的 SO₄⁻, 90.4% 的 Mg⁺⁺, 87.2% 的 K⁺ 也都是非海盐成分,而 Cl⁻ 与海盐成分相比有明显不足。看来这里的 F⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, K⁺, SO₄⁻, Ca⁺⁺, Mg⁺⁺ 主要是陆源性的, 或与人类源有关。故而进一步讨论相对于华南地区土壤粒子中水溶性离子成分的富集度因子。我们分析了由广东省科学院土壤研究所提供的赤红壤(华南南亚热带地区分布最广的优势土壤)原始表层土与耕层土的水溶性离子成分(分析方法与气溶胶相同)如表 5。相对于土壤离子成分的富集度因子^[3]如表 6 所示,广州气溶胶中水溶性离子成分的富集度因子大多在 0.1 到 5 间变动,雨季更接近于 1,说明相对于当地土壤粒子而言,无明显富集现象,其来源较多地受到当地土壤粒子的影响。

3.2 粗细粒气溶胶中所含的各离子成分比率

表 7、表 8 列出了各季各种离子成分在细粒子中所占百分率与质量中值直径(m. m. d), 总体来看大多数离子成分以粗粒子所含略占多数,在旱季, SO₄⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺ 在细粒子(<2.1 μm)中略占多数, NH₄⁺ 全年均是在细粒子中居多数;在雨季中 SO₄⁻, NO₃⁻, Ca⁺⁺ 在粗粒子中占较大优势;总气溶胶全年均以粗粒子较多。

从表 8 中可以看出, F⁻ 与 Ca⁺⁺ 全年的 m. m. d 值较大,说明其存在于粒径较粗的粒子中, NH₄⁺, K⁺ 的年平均 m. m. d 值较小,但 NH₄⁺ 的 m. m. d 值各月间变动范围相当大,可以从 0.57 μm 到 5.03 μm ,说明广州地区气溶胶中 NH₄⁺ 的来源可能较为复杂。广州地区总气溶胶的质量中值直径全年均较印度德干高原的值(旱季 1.4 μm , 雨季 1.2 μm)^[7]高,说明广州地区气溶胶粒径较粗。

表4 广州气溶胶中非海盐成分所占比重(nss/total)%

	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁼	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺
雨季	100.0	-185.4	100.0	98.1	100.0	89.6	98.9	88.4
旱季	100.0	-152.9	100.0	97.8	100.0	84.4	99.0	91.8
年平均	100.0	-167.1	100.0	98.0	100.0	87.2	98.9	90.4

表5 华南赤红壤表层土壤粒子中的离子成分(mg/100g 土)

	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁼	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺
A 层	0.56	3.01	0.71	10.00	0.52	0.98	0.42	2.57	0.35
耕层	0.40	2.30	2.94	3.69	1.06	1.10	1.44	3.05	0.26

表6 气溶胶中离子成分的富集度因子

	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁼	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺
雨季	0.37	0.13	1.02	1.50	1.64	0.58	1.86	5.28
旱季	0.16	0.09	0.34	0.58	0.94	0.15	0.78	2.87
年平均	0.21	0.10	0.51	0.81	1.12	0.26	1.05	3.47

表7 气溶胶水溶性成分在细粒子(<2.1μm)中所占比率(%)

	F ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁼	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	总气溶胶
雨季	43.3	47.4	31.7	38.7	46.3	54.2	47.6	40.2	44.2	45.7
旱季	41.6	36.5	47.6	52.4	53.4	57.4	63.9	42.0	47.3	47.7
年平均	42.1	41.3	42.5	45.5	50.0	56.2	54.7	41.2	46.1	46.8

表8 广州气溶胶中各离子成分的 m. m. d(μm)

	F ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁼	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	总气溶胶
雨季	2.18	1.83	3.51	2.86	1.95	1.20	1.83	2.69	2.15	2.75
旱季	2.40	2.93	1.79	1.50	1.35	1.28	1.03	2.63	1.84	1.73
年平均	2.34	2.45	2.35	2.08	1.60	1.26	1.36	2.65	1.96	2.17

致谢: 广州天河观象台为气溶胶采样提供了方便, 广东省科学院土壤研究所廖观荣先生提供了标准土壤样品, 广东省环境监测中心站梁志光先生协助分析气溶胶和土壤样品, 深表谢意。

参考文献

- [1] 吴兑等. 广州盛夏期海盐核(Cl⁻)巨粒子的分布特征. 大气科学. 1991. 15(5): 124—128.
 [2] 吴兑等. 西沙永兴岛西南季风期大气中Cl⁻和SO₄⁼核的分布特征. 热带气象. 1990. 6(4): 357—364.

- [3] 吴兑等. 华南地区大气气溶胶质量谱与水溶性成分谱分布的初步分析. 热带气象. 1994. 10(1): 85—96.
- [4] 吴兑等. 台山铜鼓湾低层大气盐类气溶胶分布特征. 气象. 1993. 19(8): 8—12.
- [5] Milford J B and Davidson C I. The sizes of particulate trace elements in the atmosphere—A Review. JAPCA. 1985. 35(12): 1249—1260.
- [6] 任阵海等. 珠江三角洲地区大气中的粒子污染. 环境科学研究. 1991. 4(1): 21—36.
- [7] Khemani L T et. al. Chemical composition and size distribution of atmospheric aerosols over the Deccan Plateau. India. Tellus. 1982. 34. 151—158.
- [8] 陈宗良等. 京津大气颗粒物区域性的污染特征. 环境科学. 1989. 10(4): 24—27.

INTRA-ANNUAL VARIATION FEATURES OF MASS DISTRIBUTION AND WATER SOLUBLE COMPOSITION DISTRIBUTION OF ATMOSPHERIC AEROSOLS OVER GUANGZHOU

Wu Dui Chen Weichao

(Guangzhou Research Institute of Tropical and Oceanic Meteorology. Guangzhou. 510080)

Abstract

An Andersen particle sampler (Model 20-709) was used for the collection and measurement of atmospheric total aerosol samples in Guangzhou during May 1988 to April 1989. The mass distribution of total aerosol and the distribution of fluorine, chlorine, nitric, sulphuric, sodium, ammonia, potassium, calcium, magnesium ions of water soluble were analyzed. The results show that the concentration of aerosol are lower in rainy seasons than those in dry seasons in Guangzhou. The concentration of sulphuric and calcium ions that are soluble in water are the largest in each month of the year. The mass distribution of total aerosol exhibits a tri-seak distribution. On the other hand, The distribution of water soluble composition is diversified, the magnesium, nitric, potassium and fluorine ions mostly exhibit tri-seak distribution, and the calcium ions are mainly bimodally distributed, and the chlorine and sodium ions are of quasi-unimodal distribution, the sulphuric ions are enriched greatly in Guangzhou, especially in rainy seasons. The m. m. d are larger in rainy seasons than in dry-seasons, the same being true total aerosol and water soluble composition. The sulphuric is the most important cation in aerosols in Guangzhou, but concentration of nitric ions is very low, different from those observed in rain water. There are free acid in aerosols in Guangzhou in most of the year, especially in rainy season, causing aerosol to show neutral or weak acidity. It accounts for easy formation of acidrain in Guangzhou.