

# 临安本底站微量气体浓度分布特征 及其对气溶胶的影响\*

杨东贞 于晓岚 李兴生

(中国气象科学研究院, 北京 100081)

Parungo F. Nagamoto C. Harris J. Kopcewicz B.

(Air Resources Laboratory, NOAA/ERL U · S · A)

## 提 要

该文讨论了1991年8月下旬至11月上旬在浙江临安大气污染本底站(属WMO)所监测的微量气体 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$ 和 $\text{O}_3$ 浓度分布特征,微量气体化学转化过程对气溶胶浓度的影响,同时还讨论了空气质点轨迹特征和风向对上述过程的影响.结果表明:临安站微量气体浓度在一定条件下有明显的日变化,而且这种变化影响到气溶胶浓度的分布.

**关键词:**微量气体;气溶胶;前体物.

## 引 言

随着工业化程度加深,人类活动的尺度已变得大到足以影响到气候的变化,例如 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 等一些温室气体的排放可以引起全球增暖,而氟氯烃的大量使用导致平流层臭氧的破坏,人为气溶胶的增多又可造成地球大气冷却.因此,研究它们的源、汇、输送及演变转化过程对更准确地预报气候变化趋势有重要意义.1991年中美联合考察西太平洋上空对流层化学,并在浙江临安空气污染本底站(属WMO)对地面层的微量气体及气溶胶、碳黑、太阳辐射和气象要素等进行监测和观测.本文还讨论了它们的浓度分布特征及其对气溶胶的影响.

## 1 测量方法和仪器

1991年8月下旬至11月上旬在浙江临安本底站进行近地面层微量气体 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$ 和 $\text{O}_3$ 及气溶胶等的监测,所用的仪器和分析方法如下:

$\text{SO}_2$ :用荧光分析仪,灵敏度高于 $0.1 \times 10^{-9}$ ,检测限 $0.05 \times 10^{-9}$ ;  $\text{NO}_2$ :用TE公司42S

\* 本文由《东亚与西太平洋地区大气化学考察》课题资助.

1994-01-14收到,1994-04-20收到修改稿.

荧光分析仪. 检测限  $50 \times 10^{-12}$ ;  $O_3$ : 用 TE 公司 49 型紫外吸收分析仪, 检测限为  $1 \times 10^{-9}$ . 以上 3 种气体均为自动采样, 平均每分钟输出一次监测值. 气溶胶: 用 KB-120 大气采样器, 流量  $100 \sim 110$  L/min, 和安德森 (Anderson) 8 级采样器, 其粒径为: 0 级:  $d > 11.0 \mu\text{m}$ , 1 级:  $7.0 \sim 11.0 \mu\text{m}$ , 2 级:  $4.7 \sim 7.0 \mu\text{m}$ , 3 级:  $3.3 \sim 4.7 \mu\text{m}$ , 4 级:  $2.1 \sim 3.3 \mu\text{m}$ , 5 级:  $1.1 \sim 2.1 \mu\text{m}$ , 6 级:  $0.65 \sim 11.1 \mu\text{m}$ , 8 级:  $d < 0.65 \mu\text{m}$ . 流量 28.3 L/min, 用美国产的太氟隆 (Teflon) 膜. 气溶胶样品的元素浓度和离子浓度用中子活化 (NAA), 质子激发 X 射线能谱 (PIXE) 和离子色谱 (IC) 等分析方法和仪器测定. Impactor 四级撞击采样器, 用电子玻璃格栅采集气溶胶样品, 用电子显微镜进行型态特征和硫酸盐气溶胶分析.

## 2 结果和分析

### 2.1 $SO_2$ 、 $NO_2$ 和 $O_3$ 浓度变化

图 1 为 8 月 20~24 日  $SO_2$ 、 $NO_2$  和  $O_3$  的浓度日变化曲线. 由图可见: (1)  $SO_2$  有明显的日变化, 如 8 月 20 日  $SO_2$  最大浓度出现在夜间, 值为  $20 \times 10^{-9}$ , 日出后开始下降, 午后达最低值  $< 2 \times 10^{-9}$ , 日落后又上升.  $SO_2$  日出后的减少率为每小时 10%, 与最近有关报导  $SO_2$  转化为硫酸盐的速率是每小时 4.1%~12.7%<sup>[1]</sup> 相近. 由于白天边界层高度比夜间高, 同时又有较强的热力对流作用, 这些都利于  $SO_2$  气体扩散稀释, 这势必会降低  $SO_2$  的

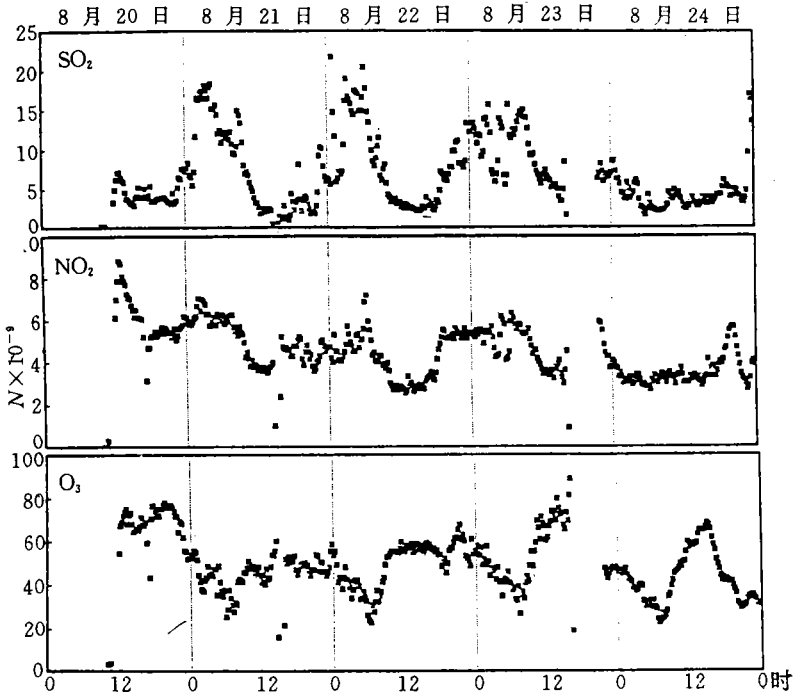


图 1 临安 1991 年 8 月 20 日至 24 日  $SO_2$ 、 $NO_2$ 、 $O_3$  浓度日变化曲线

Fig. 1 The diurnal variation curves of concentration of  $SO_2$  (top),  $NO_2$  (middle), and  $O_3$  (bottom) measured on 20~24 August, 1991 at Lin'an.

浓度.而被间因空气阻力对微量气体的作用要比白天大<sup>[2]</sup>,使得  $\text{SO}_2$  干沉降缓慢,结果使  $\text{SO}_2$  浓度升高.另外,根据  $\text{SO}_2$  气体形成的硫酸盐的机制白天要比夜间更有利,由此导致  $\text{SO}_2$  浓度有明显的日变化.当日照弱或阴天多云、风向多变时,则  $\text{SO}_2$  浓度日变化规律很难观测到或者很不明显(8月24日).当风向转变成西北风时,浓度也下降,只有  $5 \times 10^{-9}$ .

(2)  $\text{NO}_2$  浓度日变化特征类似于  $\text{SO}_2$ . 最高值出现在夜间为  $6 \times 10^{-9}$ ,最低值出现在午后为  $3 \times 10^{-9}$ . 这意味着  $\text{NO}_2$  在白天由于光氧化作用有可能转化为硝酸盐微粒.但  $\text{NO}_2$  日出后减少率不如  $\text{SO}_2$  那样快.(3)  $\text{O}_3$  浓度的日变化特征恰好与  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_2$  相反,即它的最高浓度出现在午后为  $90 \times 10^{-9}$ ,最低浓度  $20 \times 10^{-9}$  出现在日出前.与  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$  一样,  $\text{O}_3$  也只有有在太阳辐射变化明显时才能看出其日变化的特征.

## 2.2 微量气体对人为气溶胶(硫酸盐,硝酸盐和铵盐)的作用

(1)对硫酸盐( $\text{SO}_4^-$ )的作用: $\text{SO}_2$  是  $\text{SO}_4^-$  的前体物,它通过光氧化或光催化氧化反应经均相或非均相成核作用等过程而形成硫酸盐.因此,硫酸盐( $\text{SO}_4^-$ )的生成取决于  $\text{SO}_2$  的浓度.

在临安用 KB-120 采样器采集的 51 个气溶胶样品的各离子平均浓度及 95% 的置信区间见表 1. 表中以  $\text{SO}_4^-$  浓度为最高,白天平均值为  $14.57 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (27 个样品),标准偏差  $SD=6.6$ ; 夜间平均值为  $15.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (21 个样品),  $SD=7.80$ . 这两者差异不明显.其主要原因是气溶胶样品采样时间白天和夜间相同,约 10 h,时间分辨率较低,反应不出时间差异.

由于  $\text{SO}_2$  气体和  $\text{SO}_4^-$  受到同样的边界层高度和空气动力条件的作用,所以这两种物质浓度比可抵消这种影响.本资料  $\text{SO}_2$  和  $\text{SO}_4^-$  中 S 含量之比的平均值白天为 2.2 ( $SD=1.5$ ),夜间是 3.8 ( $SD=2.4$ ),日夜差异明显,而且夜间高于白天.这与我国以煤为主要燃料,因生产生活所需,白天较之夜间排出更多的  $\text{SO}_2$  气体的事实相悖,其原因可以认为是  $\text{SO}_2$  与大气中的氧化剂  $\text{OH}$ 、 $\text{NO}_x$  和  $\text{O}_3$  (它们的浓度是太阳辐射的函数)的光化学反应作用在白天所产生硫酸盐气溶胶比夜间多之故.这个现象在 8 月 21 日~31 日 Impactor 四级撞击器采集的气溶胶样品中得以证实(见图 2).由图 2 可知午后 14:00 所观测小粒子 ( $d < 0.7 \mu\text{m}$ ) 气溶胶较其它时刻多,夜间小粒子浓度最低.这些小粒子气溶胶经电子显微镜检验,发现均附有硫酸盐,即图 3 中空心环.空心环越大,则气溶胶微粒所含的  $\text{SO}_4^-$  就越多<sup>[3]</sup>.根据硫酸盐成因机制,这些硫酸盐很可能是  $\text{SO}_2$  气体经光氧化均相成核作用而形成,约占小粒子气溶胶浓度的 80%~99%.除了光氧化作用外, $\text{SO}_2$  还能吸附在大气气溶胶诸如尘埃、烟灰微粒上.而这类微粒通常含有能将  $\text{SO}_2$  催化氧化为硫酸盐的矿物元素.各组样品的大粒子气溶胶中约有 10%~90% 外包有一层硫酸盐,这部分硫酸盐很可能是由  $\text{SO}_2$  催化氧化或者是  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的非均相成核作用而形成.另外,不同粒径气溶胶所含  $\text{SO}_4^-$  也不同,以平均  $RT=r_1/r_2$  ( $r_1$  为空心圆环的半径, $r_2$  为气溶胶微粒整个反应点的半径)表示气溶胶微粒中  $\text{SO}_4^-$  的含量.检验结果是,1 级气溶胶 ( $d > 5 \mu\text{m}$ )  $RT=0.25$ ,2 级(5

表 1 各离子浓度( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )平均值和 95% 的置信区间  
Table 1 Average concentrations ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) and 95% confidence intervals for the ions.

离子	平均浓度( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	95% 的置信区间
$\text{SO}_4^-$	15.1	$\pm 2.0$
$\text{NO}_3^-$	1.8	$\pm 0.6$
$\text{Cl}^-$	0.6	$\pm 0.4$
$\text{Na}^+$	1.7	$\pm 0.6$
$\text{K}^+$	2.0	$\pm 0.6$
$\text{NH}_4^+$	3.0	$\pm 0.4$
$\text{Ca}^{++}$	2.2	$\pm 0.5$
$\text{Mg}^{++}$	0.2	$\pm 0.1$

$\sim 2\mu\text{m}$ )和3级( $2.0\sim 0.7\mu\text{m}$ ) $RT=0.5$ ,而4级( $d<0.7\mu\text{m}$ ), $RT=0.75$ ,可见粒子越小所含的 $\text{SO}_4^-$ 越多。

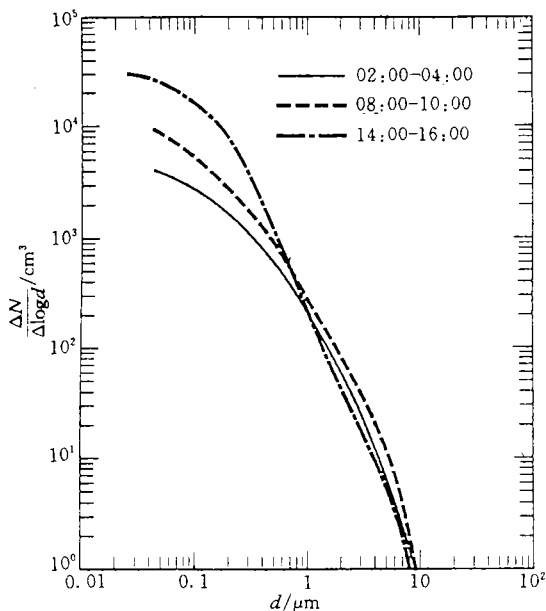


图2 临安1991年8月23日不同时刻气溶胶数浓度的粒径分布

Fig. 2 Particle number size distributions of the aerosol collected at different time on 23 August, 1991 at Lin'an

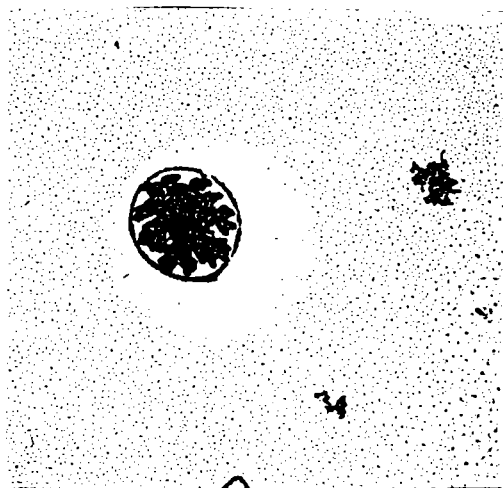


图3 气溶胶微粒 $\text{SO}_4^-$ 含量(空心环厚度)  
Fig. 3  $\text{SO}_4^-$  content of an aerosol particle (thickness of hollow ring)

图4为Anderson采样器采集的气溶胶样品中诸离子浓度分布。图中约有60%以上的 $\text{SO}_4^-$ 质量分布在小粒径内( $d<0.65\mu\text{m}$ ),这些 $\text{SO}_4^-$ 很可能通过均相成核过程而形成;另外,约有25%的 $\text{SO}_4^-$ 的质量分布在 $0.65\sim 1.0\mu\text{m}$ 内,余下的则分布在粒径 $d>1.0\mu\text{m}$ ,而这部分可能是 $\text{SO}_2$ 气体通过非均相成核作用而形成的。

由上可知, $\text{SO}_2$ 不管以何种方式形成 $\text{SO}_4^-$ ,它的浓度直接影响到硫酸盐的浓度。

(2)对硝酸盐 $\text{NO}_3^-$ 的作用: $\text{NO}_2$ 是 $\text{NO}_3^-$ 前体物。 $\text{NO}_3^-$ 微粒主要通过 $\text{NO}_2$ 光氧化成 $\text{HNO}_3$ 然后再经非均相成核作用形成 $\text{NO}_3^-$ 并附着在颗粒物上的。因此,白天比夜间有更多的硝酸盐产生。但在本资料中(见表1)白天 $\text{NO}_3^-$ 的平均值(27个样品)为 $1.83\mu\text{g}/\text{m}^3$ , $SD=2.02$ ;夜间平均值是 $1.78\mu\text{g}/\text{m}^3$ (24个样品), $SD=2.12$ ;日夜差并不明显。其原因同于 $\text{SO}_4^-$ 。根据 $\text{NO}_3^-$ 形成机制, $\text{NO}_3^-$ 的粒径分布类似于地壳元素。主要分布在大粒子中( $d>2.1\mu\text{m}$ ),最高浓度分布在Anderson采样器的第3级( $3.3\sim 4.7\mu\text{m}$ ),而第5,第6和第8级浓度均低于仪器的检测限。见图4中 $\text{NO}_3^-$ 分布曲线。

由均相成核作用所形成的 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 小微粒是极不稳定的。在干燥大气中能分解成 $\text{HNO}_3$ 和 $\text{NH}_3$ 气体。当相对湿度 $>62\%$ 时, $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 能存在于液滴中而不分解。

本资料中的 $\text{NO}_3^-$ 与 $\text{SO}_4^-$ 有较好的相关性,相关系数 $r=0.79$ 。 $\text{NO}_3^-$ 的克分子浓度与

$\text{SO}_4^-$  克分子浓度之比为 0.29, 这意味着气溶胶中  $\text{NO}_3^-$  的浓度远低于  $\text{SO}_4^-$  的浓度, 这与它们各自的前体物  $\text{NO}_2$  和  $\text{SO}_2$  浓度分布特征相一致.

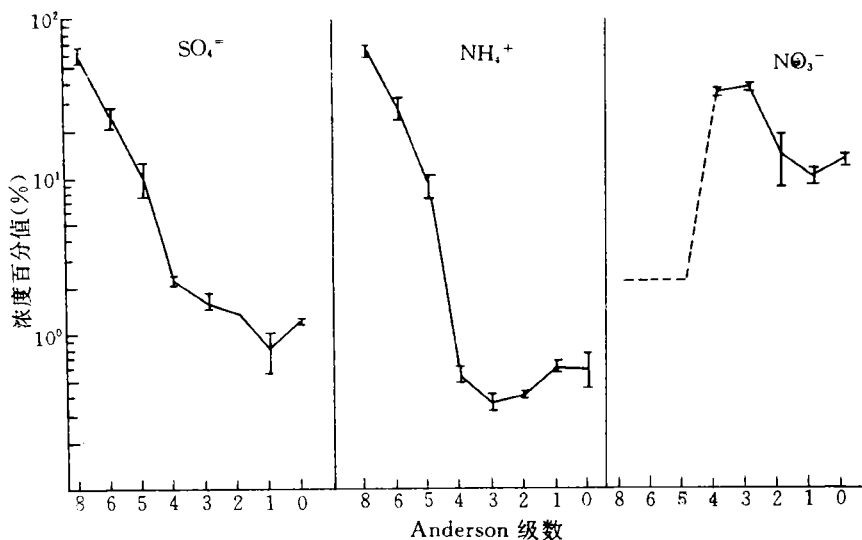


图 4  $\text{SO}_4^-$ 、 $\text{NH}_4^+$  和  $\text{NO}_3^-$  浓度的粒径分布

Fig. 4 Size distributions of concentration of  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{NO}_3^-$

(3)对铵盐( $\text{NH}_4^+$ )的作用: $\text{NH}_4^+$ 的前体物是 $\text{NH}_3$ ,由于本试验未作 $\text{NH}_3$ 的监测,故无法估算 $\text{NH}_3$ 与 $\text{NH}_4^+$ 之间的转化率,但由于 $\text{NH}_4^+$ 是大气中唯一具碱性的气体,它能迅速与具有酸性的气体诸如 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 起反应而形成硫酸铵微粒.由图4可知 $\text{NH}_4^+$ 浓度的粒径分布类似于 $\text{SO}_4^-$ ,除约有2%的质量分布在大粒子( $d > 2.1\mu\text{m}$ )中外,其余均分布在小粒子( $d < 2.1\mu\text{m}$ )中.分布在小粒子中的铵离子主要与硫酸根离子相结合.故硫酸根离子与铵离子相关性很好,相关系数 $r = 0.81$ (51个样品).铵离子与硫酸根离子克分子浓度比对于纯的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和纯的 $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ 分别为2和1,而本资料为0.74.这表明有部分硫酸根离子与其它阳离子如 $\text{Ca}^{++}$ 等相结合,从中也可看到 $\text{SO}_2$ 气体对 $\text{NH}_4^+$ 的作用.

### 2.3 风向和气团轨迹对微量气体和气溶胶浓度的影响

风对微量气体和气溶胶浓度的变化起着极为重要的作用.人为气溶胶硫酸盐、硝酸盐和铵盐的前体物是 $\text{SO}_2$ , $\text{NO}_2$ 和 $\text{NH}_3$ .本文以 $\text{SO}_2$ 为代表作了讨论. $\text{SO}_2$ 在8个风向上的浓度风玫瑰(图略)表明,最高浓度出现在东北风方向上,我国最大城市——上海正好位于该方位,污染严重;最低值是出现在东南方位,空气来自海洋,干净;其他方位介于这两者之间.

图5a和图5b是利用美国NOAA/CMDL,Harris的等压模式<sup>[4]</sup>计算的前10天的空气质量点轨迹.图5a是各标准等压面上8月20日00:00UTC抵达临安的轨迹.除500hPa上的轨迹偏西外,其它高度1000,850,700hPa的轨迹都为偏东北(NE)方向.尤其是850hPa上的轨迹经过上海,天空晴朗无云,风速2~4m/s,所以不仅 $\text{SO}_2$ 浓度最高( $20 \times 10^{-9}$ ),而且还具有典型的日变化特征(与图1所示相一致).图5b是9月5日00:

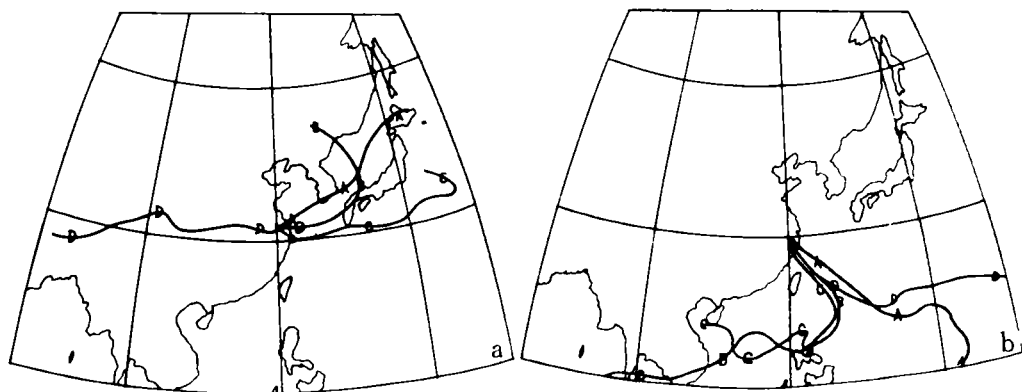


图5 1991年8月20日00:00UTC (a)和1991年9月5日00:00UTC (b) 空气质点抵达临安的轨迹  
(A:1000 hPa B:850 hPa C:700 hPa D:500 hPa)

Fig. 5 Air parcel trajectories arriving at Lin'an at (a) 00:00 UTC August 20 and (b) 00:00 UTC September 5 (A:1000 hPa B:850 hPa C:700 hPa D:500 hPa)

00UTC 抵达临安的轨迹。这四条轨迹均来自东南海面上空,监测到  $\text{SO}_2$  浓度最低。这是由于经过海洋的气团比经过大陆的气团要干净。对于来自西南方向的空气质点轨迹(图略)经由临安县城,城内有一定规模的中小工业排放,故偶然也能监测到高浓度的  $\text{SO}_2$ 。西北方向的轨迹(图略)经由人为污染较轻的山区,  $\text{SO}_2$  和气溶胶浓度相对较低。

尽管该站为大气污染本底站,不受污染源的直接影响,但实际监测的结果是在所有方向上  $\text{SO}_2$  浓度都较高,浓度的平均中值范围为  $2 \times 10^{-9} \sim 7 \times 10^{-9}$ , 平均值为  $5 \times 10^{-9}$ 。这比美国 NOAA 设在夏威夷岛上的 Maunaloa 大气污染本底站的  $\text{SO}_2$  浓度 ( $< 0.1 \times 10^{-9}$ ) 要高得多。当然, Maunaloa 是一级本底站,要求的环境条件更高。在临安站监测到的  $\text{SO}_2$  浓度值可与美国东海岸监测的  $\text{SO}_2$  浓度 ( $4 \times 10^{-9} \sim 6 \times 10^{-9}$ ) 相比较。

### 3 结 论

(1) 微量气体  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$  和  $\text{O}_3$  在日照强,盛行东北风时有明显的日变化趋势,即  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_2$  浓度午后达最低,其值分别小于  $0.1 \times 10^{-9}$  和小于  $3 \times 10^{-9}$ ,深夜达最高值,其值分别为  $20 \times 10^{-9}$  和  $6 \times 10^{-9}$ ;  $\text{O}_3$  日变化趋势正好与  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_2$  相反,午后达最高值为  $90 \times 10^{-9}$ ,日出前浓度最低为  $20 \times 10^{-9}$ 。(2) 微量气体浓度还随风向而变,吹东北风时,风速稳定在  $2 \sim 4 \text{m/s}$  时浓度最高;西南风时偶然也能监测到高浓度;吹东南风时浓度最低。(3) 白天  $\text{SO}_2$  气体转化为硫酸盐气溶胶要比夜间多,尤其在日照强的情况下更为明显,并且主要分布在小粒径内 ( $d < 1.0 \mu\text{m}$ ); 而硝酸盐则主要分布在大粒子中 ( $d > 2.1 \mu\text{m}$ )。(4)  $\text{NH}_4^+$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  有较好的相关性 ( $r = 0.81$ ),在硫酸盐中硫酸铵是一个很重要的部分。因此人为气溶胶硫酸盐、硝酸盐和铵盐的形成主要取决于其前体气体的浓度分布特征。

## 参 考 文 献

- 1 杨礼荣,任阵海,林子瑜,段宁. 气态  $\text{SO}_2$  转化及其数值模型研究. 大气科学,1993,17(3): 238~338.
- 2 Hicks B B and Wesely M L. Turbulent transfer processes to a surface and interaction with vegetation. In: Atmospheric Sulfur Deposition, D. S. Shiner, C. R. Richmond and S. E. Lindberg (eds.), Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan, 1979. 119~207.
- 3 Kopcewicz B, Nagamoto C, Parmgo F, et al. Morphological studies of sulfate and nitrate particles on the east coast of North America and over the North Atlantic Ocean. *Atmos. Res.*, 1991, 26: 245~271.
- 4 Harris J M. The GMCC atmospheric trajectory program. NOAA Technical memorandum, 1982, ERL-116.

**THE DISTRIBUTION CHARACTERISTICS OF TRACE GASES  
AT LIN'AN BACKGROUND STATION AND  
ITS IMPACT ON AEROSOL**

Yang Dongzhen Yu Xiaolan Li Xingsheng

(*Chinese Academy of Meteorological Sciences, Beijing 100081*)

Parungo F. Nagamoto C. Harris J. Kopcewicz B.

(*Air Resources Laboratory, NOAA/ERL U. S. A*)

**Abstract**

The distribution characteristics of trace gases such as  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  and  $\text{O}_3$ , observed at Lin'an background station in the period from the last 10 days of August to the first 10 days of November, 1991, and the impact of the chemical transferring of these gases on the aerosol concentrations are investigated in the paper. The impact of air parcel trajectories and wind directions on the transfer process is also discussed. The results show that the concentrations of trace gases at this station are in existence of a remarkable diurnal variation under certain conditions, and the variation has an effect on the distributions of aerosol concentrations.

**Key words:** Trace gas; Aerosol; Precursor.