

中国雾水化学研究进展^{*1}

李子华¹ 刘端阳¹ 封洋² 朱彬¹ 张国正³ 杨军¹ 濮梅娟⁴
LI Zihua¹ LIU Duanyang¹ FENG Yang² ZHU Bin¹ ZHANG Guozheng³ YANG Jun¹ PU Meijuan⁴

1. 南京信息工程大学大气物理学院, 南京, 210044
 2. 江苏省淮安市气象局, 淮安, 223001
 3. 南京农业大学作物遗传与种质创新国家重点实验室, 南京, 210095
 4. 江苏省气象台, 南京, 210008
1. *The School of Atmosphere Physics, NUIS T, Nanjing 210044, China*
2. *Huaian Weather Bureau of Jiangsu Province, Huaian 223001, China*
3. *Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China*
4. *Observatory of Jiangsu Province, Nanjing 210008, China*

2009-04-03 收稿, 2010-05-31 改回.

Li Zihua, Liu Duanyang, Feng Yang, Zhu Bin, Zhang Guozheng, Yang Jun, Pu Meijuan. 2011. Recent progress in the studies of the fog-water chemical characteristics in China. *Acta Meteorologica Sinica*, 69(3):544-554

Abstract Researches of the chemical characteristics of fog-water developed rapidly in China since 1980. Observation, sampling and analysis have been done in the cities, on the alps and by the seas. Studies of the acidity of cloud-fog water and the source of acid fog at each place have been done. The basic characteristics of fog water chemical composition also been detected. In many compositive fog observations, there explored the related factors of fog-water chemical characteristics from the continuous fog-water collection, and studied the primary factors which affect the concentration of the fog water chemical composition. The paper summarized the main studies of fog-water chemical characteristics in China during the last 30 years. Fog-water sampling and analysis have made marked progress. The cloud-fog water chemical composition and acidity were confirmed in many cities and mountain areas. Many efficacious works have been done about the source of the chemical composition. The studies show that the cloud-fog water in many of Chinese cities and mountain areas have been acidified. Fog-water was polluted with high ion concentrations, which would jeopardize people's health. As a result, it's very urgent to control pollutant discharge, raise the vegetation cover rate, and improve ecological environment.

Key words Chemical characteristics of fog-water, pH value, Ion concentration, Air pollution

摘要 1980 年以来, 中国雾水化学研究发展迅速。在城市、高山和海边广泛地开展了雾的观测试验和云雾水的取样分析, 研究了各地云雾水的酸度和酸雾的来源, 分析了不同地区雾水化学组分的基本特征。许多雾的综合观测试验, 在对雾水连续取样的同时, 还连续观测了与雾水化学相关的要素, 研究了影响雾水化学组分浓度的主要因子。文中总结了近 30 年来中国雾水化学研究的主要成果。雾水采样和分析技术进展明显, 许多城市和山区基本搞清了云雾水的化学组分及其酸度, 对化学成分的来源做了许多有成效的工作。研究表明, 中国许多城市, 雾水已被污染, 离子浓度很高, 对人体健康危害极大。控制污染物排放, 提高植被覆盖率, 改善生态环境刻不容缓。雾水化学研究还要继续深入、发展。

关键词 雾水化学, pH 值, 离子浓度, 空气污染

中图法分类号 P402, P426.4

* 资助课题: 国家自然科学基金(40975085), 江苏省重大科技支撑与自主创新示范工程项目(BE2008618)。

作者简介: 李子华, 长期从事云雾物理学教学和研究。E-mail: lizihua1936@sina.com

1 引言

雾是由大量悬浮在近地面空气中的微小水滴或冰晶组成的气溶胶系统。雾滴平均直径多在 $10\ \mu\text{m}$ 以下,数密度多为 $10^1\text{—}10^2$ 个/ cm^3 ,含水量一般在 $0.1\text{—}0.5\ \text{g}/\text{m}^3$ 。由于雾中能见度低,因而雾日飞机不能起落,船只不能航行,行车安全得不到保证。近些年来,由于雾被污染,对人体健康危害极大。重庆市第三医院曾做“酸雾对人体肺功能影响”的定量检测试验研究,结果表明,含大量污染物质的雾滴易沉积在细支气管、末端细支气管及肺泡内,从而损害呼吸器官使肺功能减退,引起呼吸困难、咳嗽、化学性肺炎、支气管炎、肺结核及呼吸道疾病(李子华等, 2008)。2006年12月24—27日,南京出现连续4天的强浓雾天气。受被污染的浓雾影响,哮喘、支气管炎、鼻炎的患者明显增多,以致南京各大医院“爆棚”。江苏省人民医院接诊的突发性心梗、心律失常和心肌炎的病人比平常多了3倍,心脏科门诊量超过500人次(濮梅娟等, 2008)。污染雾对农作物和森林的危害也十分严重。它不仅有利于植物病虫害的发生发展与扩散,而且由于雾水中工业污染物含量大,特别是酸雾,它可导致植株出现斑点、叶片黄化和退色,最终使作物产量和品质下降。重庆市沙坪坝地区的井口果园,就是在污染雾的危害下,果园的柑橘、梨、桃等多种果树生长衰弱,枝梢纤细,叶片变小,叶色黄化,落叶落花落果,最后相继枯死(Fuzzi, et al, 1997; 井川学, 1999; 李子华等, 2008; 迪丽努尔·塔力甫等, 2005)。此外,污染雾还会污染清洁的水源。因此,雾水化学性质的研究愈来愈引起人们重视。本文总结了我国雾的观测试验情况和雾水化学研究的主要成果,包括雾水采样和分析方法、雾水化学组分、雾水酸度、雾水化学成分的来源以及影响雾水化学组分浓度的主要因子。

2 雾的观测试验

Taylor(1917)首次用科学方法进行雾的研究。在过去的30多年中,国际上曾进行过多次雾的外场观测试验(Fuzzi, et al, 1992; Pilie, et al, 1975; Roach, et al, 1976)。20世纪80年代开始对雾水化学开展观测研究,美国在纽约州的奥尔巴尼(Fuzzi, et al, 1984)进行过雾水化学组分的观测,雾水离子浓度显示当时这个地区受污染程度较小;以后美国

(Anderson, et al, 1999; Collett, et al, 2002)在东南和东北山区、西部沿海等地进行过多次云雾采样和研究工作,样品pH值范围在3—7,雾水中主要的离子是铵盐、硫酸盐和硝酸盐。1997年德国在斐克特高原(Wrzesinsky, et al, 2000)用自动采样器收集雾水,结果发现吹东风时雾水中的主要离子比吹西风时明显要高;1997年4月至2001年3月日本在神户的六甲山(Aikawa, et al, 2005)进行了雾水化学性质的研究,发现雾水离子浓度与雾含水量有关。2002年3月至2003年9月韩国在清洁区大黑山地区(Kim, et al, 2006)采用主动式采样器收集云雾水,发现这个地区云雾水轻微酸化,但主要离子浓度却明显高于其他清洁地区,这主要是受东北和汉城地区污染物输送的影响。

中国雾水化学研究是与国外同步的。随着中国城市社会经济的发展,人们对空气污染问题愈来愈关注。随着中国雾研究的深入(李子华, 2001),雾水化学研究广泛开展起来。1984年开始重庆市在市中心、市边区、远郊清洁区布设了采样点,安装了主动式和被动式雾水采样器,每年都进行雾水采样分析。为深入研究重庆雾害,1989—1990年开展了大规模的综合观测试验(李子华等, 1994),雾水采样及 SO_2 、 NO_x 观测点布设了10个,连同已有测点,共采集雾水样品182个,得到了雾水化学组分的时空分布特征(李子华等, 1996)。10年之后,这类观测又进行了一次(赵琦等, 2007)。上海市为提高雾的预报准确率,于1988年冬至1991年春在黄浦江边轮渡站开展了包括雾微物理和雾水化学等内容的综合观测试验,研究城市雾的理化特性(鲍宝堂等, 1995)。1992年10月至1995年5月,为研究雾水化学组分浓度与大气环境质量的关系,又开展了3个雾季的监测研究(李德等, 1999)。在市区5个观测点采集雾水水样,同时观测 SO_2 、 NO_x 、TSP随时间的变化。西双版纳是著名的热带雨林多雾区,而且污染较少,空气相对清洁。改革开放以后,城市发展迅速。为了解城市发展对雾的影响,1988、1997年先后两次进行了雾的综合观测试验,开展了雾水化学取样分析(朱彬等, 2000; 黄玉生等, 1992)。20世纪末到21世纪初,北京(江玉华等, 2009)、成都(柳泽文孝等, 2004)、南京(李一等, 2008)、广州(吴兑等, 2008)先后开展雾水化学研究,并特别重视研究雾水化学组分特征与空气污染的关系。其中

南京雾的观测试验历经两个冬季(2006 和 2007 年冬),观测规模大、项目齐全,包括大气边界层探空、雾微物理结构、雾水化学、大气辐射各分量、湍流、能见度,并同步观测各污染气体及气溶胶。观测是连续进行的,即使是雾水取样,在雾过程中其样本也是一个接着一个的,目的是为了研究其连续变化特征。在研究城市雾水化学的同时,海雾雾水化学研究也受到重视。1987 年春,考察了浙江舟山地区海洋平流雾雾水酸度及其化学组成(莫天麟等, 1989)。1991 年 6—7 月,在青岛市设置了 3 个观测点,收集雾水样品,专门分析雾水中 SO_2 和 Cl^- ,研究青岛市酸雾分布及来源,探讨 Cl^- 在大气-降水-地面的循环转移规律(宋金明等, 1992; 1994b)。闽南地区与台湾省隔海相望,是沿海经济高速发展区域之一。为了解酸雾在酸沉降中的作用,1993 年 3—4 月对这里的雾水进行了初步探讨(刘红杰等, 1996)。

随着高速公路的迅速发展,高速公路上雾的预测预警研究相继开展。1996 年冬,沪宁高速公路开展了雾的观测试验(李子华等, 1999)。1998 年 12 月—1999 年 1 月和 2001 年 2—3 月,在京珠高速公路南岭大瑶山对浓雾进行了综合观测研究(吴兑等, 2004),内容包括雾的宏、微观物理结构,能见度的目测与器测,气溶胶的物理化学性质,雾水与雨水的化学特征等。

中国曾开展过大范围的酸雨研究。与此同时,高山云雾水的考察也广泛地开展起来。高山云雾水及降水 pH 值的对比观测,早先(1982 年 5 月和 1983 年 4—6 月)是在福建省石塔山进行的(邓家铨, 1985)。接着峨眉山(王玮, 1991; 张铮, 1991)、华南地区高山(王美蓉, 1992; 俞绍才等, 1991)(包括湖南省衡山、广东省狮子山、广西壮族自治区苗儿山和广州市的白云山)、贵州省梵净山(张涛等, 1988)、江西省庐山(丁国安等, 1991)、福建省九仙山(林长城等, 2007)和山东省泰山(郭佳, 2009)相继开展了云雾水和雨水化学的观测,以了解酸性降水的来源和成因。为了研究降水酸度在垂直方向的变化规律,峨眉山还进行了云雾水和雨水的垂直观测(张铮, 1991)。观测项目除对云雾水和雨水采样外,还包括常规气象观测,气溶胶和污染气体的物理和化学特征。

21 世纪初,为了研究污染雾对森林的危害,在乌鲁木齐市南山进行雾水和雨水的连续采样,分析

离子浓度季节变化特征(迪丽努尔·塔力甫等, 2005, 2007)。由以上可见,自 20 世纪 80 年代开始,近 30 年来,中国广泛地开展了雾的观测试验及雾水采样分析。

3 雾水采样及分析方法

研究雾水化学组成,首先要解决雾水收集问题。早先,国内没有理想的云雾水采集装置。取样容器用直径 50 cm、高 15 cm 的洁净的聚乙烯塑料盒,把它放在 1 m 高的支架上,云雾水直接靠云雾滴沉降在塑料盆中(邓家铨, 1985)。以后又采用了以洁净的聚四氟乙烯膜收集云雾水,即将薄膜挂在迎云雾面,云雾中水滴可直接撞击和依附在薄膜上,用聚乙烯瓶收集薄膜上流下来的水滴,即可得到云雾水样品(王玮, 1991)。1984 年以后,雾水收集的仪器有了明显的改进,广泛采用被动式和主动式采样器收集雾水。被动式的方法是利用细尼龙丝,编织成圆筒状的雾水采集器,无需动力,雾滴自然地碰撞在丝网上凝聚成水。主动式采样器基本特点就是使用动力,强迫含雾滴的气流进入采样器。同一场雾,主动式比被动式采集量多,平均要高 50% 左右。又因两种采雾器所采雾水化学组分分析结果相似(彭中贵等, 1992),相关系数为 0.987,所以现在普遍使用装有尼龙网的主动式雾水捕集器收集雾水样品。雾水样本采集量一般 10—20 ml,视化学分析所需而定。在雾水丰富的情况下,可连续采样,以研究雾水化学特征的变化。目前采用的主动式雾水采样器,如何提高雾水的收集效率仍是一个需要研究的课题。主要问题是对小于 $10\ \mu\text{m}$ 的雾滴收集效率很低。为了提高对小滴的采集效率,最近南京信息工程大学改进了主动式采样器,它考虑了气流速度、滤丝直径、滤网与垂直方向的夹角,每排滤丝的竖截面积之和与滤网的截面积之比,滤丝的排数等参数与收集效率的关系,经过计算,得到了各种参数的合理组合值。

雾水 pH 值与电导率一般都是在现场及时测定,其余的雾水样品(为避免电极电解质引发误差,进行过 pH 值与电导率测定的雾水水样不再作离子组分测定)经过滤后装入用去离子水冲洗过 3 次的聚乙烯塑料瓶中带回实验室冷藏。以后在实验室用

离子色谱仪测定部分无机离子,如 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 F^- 、 Cl^- 、 NH_4^+ 等,用原子吸收分光光度计测定金属离子,如 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 等,用液相色谱仪测定有机酸, NH_4^+ 也可用氨电极法、化学法(鲍宝堂等,1995)等测定。由于有些离子浓度偏高或采集到的样品太少,所以,几乎所有的样品在分析测定前均用去离子水稀释 10—20 倍。

雾水化学组成的离子色谱分析是一种简便、快速、灵敏、准确的方法,需要样品少、一次进样可多组分分析(刘富兴等,1991),是雾水化学分析的一个重要手段。但需要具备多个流动相,某些流动相还具有很强的毒性;分离性能不高,峰容量较低;色谱柱昂贵,使用成本高。

2006 年分析南京雾水采用了毛细管电泳法(李一等,2008),这是依据样品中各组分之间淌度和分配行为上的差异而实现分离的液相分离技术。它的优点是:分离性能极高,远高于离子色谱法;快速简便,可在很短时间内完成对样本中各成分的测定;超微量进样,进样量为纳升级(1—50 nl);消耗少,费用低。由于分析所需的样品很少,这不仅使得在非强浓雾中获得可供分析的雾水样本成为可能,而且

在雾过程中还可连续采集多个样本,以研究雾水化学组成的连续变化。

4 雾水化学组分

雾水化学组分浓度及其变化,是各种大气污染物物理化学过程的产物,既反映近地层大气污染的状况,又是研究酸雾形成机制的基础。

由表 1 可以看出,中国雾水化学成分主要有:阴离子 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 F^- ,阳离子 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 等。大部分地区雾水中阴离子浓度最高的是 SO_4^{2-} ,而海岛城市舟山则是 Cl^- ,广州 Cl^- 也相当高,这主要是受海洋的影响。阳离子中 NH_4^+ 浓度一般要明显高于其它,但舟山则以 Na^+ 浓度最高,而在广州、重庆、上海(1993—1995 年)、南岭(2001)的雾水则是 Ca^{2+} 浓度最高。美、韩、德 3 个地区的主要阳离子为 NH_4^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} ,主要阴离子是 NO_3^- 、 SO_4^{2-} (表 1),这与中国的情况有些不同,说明这几个国家的能源结构和污染物排放类型与中国不同。由表 2 知道各个地区的阳离子和阴离子浓度比(即 Σ^+/Σ^-)多大于 1,说明雾水中还存在一些未测到的阴离子。

表 1 部分地区雾水化学组成(单位: $\mu\text{mol/l}$)
Table 1 The fog-water chemical compositions in some regions (unit: $\mu\text{mol/l}$)

地区	日期	N	pH	K ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
舟山(莫天麟等,1989)	1987.4—5	31	6.01	64.82	185.12	961.74	65.07	291.54	/	954.42	205.27	166.92
庐山(丁国安等,1991)	1987.4	60	5.36	14.45	106.45	18.90	12.58	323.07	9.10	25.61	219.89	73.48
云南安宁居民区	1988.12	16	6.25	386.96	/	424.53	/	5506.65	957.89	1432.72	4352.49	343.17
非居民区(黄玉生等,1992)		16	6.71	15.86	/	70.03	/	2691.24	668.42	565.59	2679.58	217.22
重庆(李子华等,1996)	1984—1990	182	4.39	1019.90	3685.40	1486.40	1482.70	3307.50	1063.9	2062.30	6450.00	991.60
上海#(鲍宝堂等,1995)	1988—1991	28	5.19	1.3%	25.2%	2.6%	1.5%	69.4%	4.8%	2.6%	91.0%	1.6%
上海(李德等,1999)	1993—1995	80	6.02	510.00	6610.00	1760.00	3050.00	1630.00	550.00	480.00	8650.00	2530.00
北京(江玉华等,2009)	2006	2	6.24	997.44	2669.66	6133.10	4154.67		873.68	4918.20	9900.06	5453.15
	1999	3	5.48	1303.50	1171.24	551.83	260.52	24485.86	482.81	3794.08	9062.74	6238.24
景洪(黄玉生等,1992)	1988.12	6	/	32.48	/	44.80	/	577.61	123.16	133.15	298.77	43.22
闽南(刘红杰等,1996)	1993.3—4	5	3.61	91.05	148.79	343.88	53.16	468.51	28.84	213.98	395.23	256.61
西双版纳景洪	1997.11	4	6.32	773.30	518.80	238.30	134.90	3211.00	2734.00	794.00	1113.00	115.00
勐养(朱彬等,2000)		8	8.34	320.10	784.10	31.90	32.40	28.30	258.20	100.40	330.50	32.50
南岭大瑶山	1999	21	6.10	186.80	255.00	65.10	10.70	1299.80	78.60	104.50	662.50	250.00
(吴兑等,2004)	2001	36	5.20	102.70	818.30	55.50	26.00	82.10	7.30	9.10	687.90	8.30
新疆南山(迪丽努尔·塔力甫,2005)	2003.3—5	4	6.35	39.39	86.08	/	55.53	/	/	287.73	717.26	121.92
广州(吴兑等,2008)	2005.2—3	3	5.65	1071.00	11391.00	7716.00	1523.00	5106.00	1553.00	11840.00	20727.00	13884.00
南京(李一等,2008)	2006.12	13	5.63	375.10	1508.4	2566.30	144.0	9485.5	539.5	993.7	5634.4	1567.3
美国 Whitetop Mt. (Anderson, et al, 1999)	1997	552	3.63	2.93	10.275	14.24	3.895	210.83	/	25.75	328.85	155.89
德国 Waldstein (Wrzesinsky, 2000)	1997	56	4.30	11.50	34.5	65.00	9.75	669	/	54	248.5	481
韩国 Daekwanreung (Kim, et al, 2006)	2002	216	4.70	11.70	36.00	77.70	13.15	211.7	/	82.9	101.85	128.1

N:样品数; #:1988—1991 年上海的资料是各离子相对于阳(阴)离子总质量比; /:仪器检测限以下或缺测

表2 部分地区雾水总、阳、阴离子浓度及相关离子浓度的比值(单位: $\mu\text{mol/l}$)
Table 2 The total ion, cation and anion concentrations and the ratios of the relational ion concentrations of fog-water in some regions (unit: $\mu\text{mol/l}$)

地区	日期	Σ	Σ^+	Σ^-	Σ^+/Σ^-	Na^+/Cl^-	$\text{NH}_4^+/\text{Ca}^{2+}$	$\text{SO}_4^{2-}/\Sigma^-$	$\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}/\text{F}^-$
舟山(莫天麟等, 1989)	1987.5	2894.90	1568.29	1326.61	1.18	1.01	1.57	0.15	1.23	/
庐山(丁国安等, 1991)	1987.4	803.53	475.45	328.08	1.45	0.74	3.03	0.67	2.99	24.16
云南安宁居民区	1988.12	13404.41	6318.14	7086.27	0.89	0.30	/	0.61	12.68	4.54
非居民区(黄玉生等, 1992)		6907.94	2777.13	4130.81	0.67	0.12	/	0.65	12.34	4.01
重庆(李子华等, 1996)	1984—1990	21549.70	10981.90	10567.80	1.04	0.72	0.90	0.61	6.50	6.06
上海(李德等, 1999)	1993—1995	25770.00	13560.00	12210.00	1.11	3.67	0.25	0.71	3.42	15.73
北京(江玉华等, 2009)	2006	35099.96	13954.87	21145.09	0.66	1.25	/	0.47	1.82	11.33
	1999	47350.82	27772.95	19577.87	1.42	0.15	20.91	0.46	1.45	18.77
景洪(黄玉生等, 1992)	1988.12	1253.19	654.89	598.30	1.09	0.34	/	0.50	6.91	2.43
闽南(刘红杰等, 1996)	1993.3—4	2000.05	1105.39	894.66	1.24	1.61	3.15	0.44	1.54	13.70
西双版纳景洪	1997.11	9632.30	4876.30	4756.00	1.03	0.30	6.19	0.23	9.68	0.41
勐养(朱彬等, 2000)		1918.40	1196.80	721.60	1.66	0.32	0.04	0.46	10.17	1.28
南岭大瑶山	1999	2913.00	1817.40	1095.60	1.66	0.62	5.10	0.60	2.65	8.43
(吴兑等, 2004)	2001	1797.20	1084.60	712.60	1.52	6.10	0.10	0.97	82.88	94.23
新疆南山(迪丽努尔·塔力甫, 2005)	2003.3—5	1307.91	181.00	1126.91	0.16	/	/	0.64	5.88	/
广州(吴兑等, 2008)	2005.2—3	74811.00	26807.00	48004.00	0.56	0.65	0.45	0.43	1.49	13.35
南京(李一等, 2008)	2006.12	22814.20	14079.30	8734.90	1.61	2.58	6.29	0.65	3.59	10.44
美国 Whitetop Mt. (Anderson, et al, 1999)	1997	752.66	242.17	510.49	0.47	0.55	20.52	0.64	2.11	/
德国 Waldstein (Wrzesinsky, 2000)	1997	1573.25	789.75	783.50	1.01	1.20	19.39	0.32	0.52	/
韩国 Daekwanreung (Kim, et al, 2006)	2002	663.10	350.25	312.85	1.12	0.94	5.88	0.33	0.80	/

/: 仪器检测限以下或缺测

对中国而言, 云雾中的总离子和 SO_4^{2-} 浓度往往是较好的污染指标(朱彬等, 2000)。由表2可以看出, 各地总离子浓度的高低趋势和 SO_4^{2-} 浓度是一致的, 当 SO_4^{2-} 浓度高时, 总离子浓度也比较高。广州、北京、上海、重庆、南京、安宁(居民区)等工业和居住密集的地区的总离子和 SO_4^{2-} 浓度较其他清洁地区(庐山、舟山、勐养、南山)均高出1个数量级甚至更多, 由此可以说明人类活动对大气环境的污染还是比较严重的。值得提出的是, 北京在奥运会前加强环境治理, 空气质量明显好转, 所以2006年的雾水离子总浓度比1999年明显减小(江玉华等, 2009)。云南安宁居民区的总离子和 SO_4^{2-} 浓度分别是非居民区的5和3.4倍, 西双版纳景洪的总离子和 SO_4^{2-} 浓度分别是郊区小镇勐养的2和1.6倍, 这反映了城区的空气质量比郊区差很多, 也说明人为污染对环境的影响较大。

$\text{NH}_4^+/\text{Ca}^{2+}$ 比值主要是显示人为污染和天然污染对雾水酸度的相对贡献, $\text{NH}_4^+/\text{Ca}^{2+}$ 比值越大, 表明人为污染与酸化密切相关(刘红杰等, 1996)。庐山、景洪、闽南、南岭(1999)的 $\text{NH}_4^+/\text{Ca}^{2+}$ 比值较大, 说明这几个地区雾的酸化与人为污染物关系密

切。

舟山、上海、闽南等沿海地区雾水中 Na^+/Cl^- 较其他内陆地区要大, 表明他们的 Cl^- 亏损严重, 这是因为这3个地区受海洋影响较大造成的, 海面上的海盐粒子中的 Na^+ 的沉降速度小于 Cl^- , 同时, 如果海洋大气中存在气态 HNO_3 , 则能与 NaCl 反应生成 HCl 而飞逸, 这也使得 Cl^- 亏损。2001年南岭大瑶山和2006年南京雾水的 Na^+/Cl^- 异常偏高, 反映出偏南风吹来的海洋暖湿气流形成的平流雾的化学组分特征。

李子华等(1996)利用重庆1984—1990年182个雾水样本统计分析后发现, 冷季(10—3月)各组分浓度都比暖季(4—9月)的高得多, 总浓度要高出1倍。这与气象条件有关, 一般冷季大气层结比较稳定, 风速也较小, 不利于污染物的湍流扩散, 对流和平流输送也比较弱, 因而冷季(特别是冬季)近地层污染物浓度高, 导致成雾时离子浓度高。

景洪10年间(1988—1997年)雾水的总离子浓度增加了约7倍(表1和2), 各离子浓度均有不同程度的增加, 其中 K^+ 、 NH_4^+ 、 F^- 、 Cl^- 等增加的幅度比较大, 人为污染物的贡献越来越大。城市扩大、人

口增多、工业发展以及机动车的暴增使得城市空气中的各种污染粒子和气体大量增加,从而造成雾水离子浓度的增加。

5 雾水 pH 值

通过各地的观测,得到了雾水酸度的分布特征。结果表明,雾水酸度各地差异较大,如表 1 和 3 所示,pH 值从 3.61 到 8.34,呈酸性碱性的都有,说明各地的污染程度及污染物来源有很大差异。就城市雾而言,重庆、上海(1988)、闽南等地雾水 pH 值均呈酸性,其中重庆、闽南尤其严重。闽南位于中国东部沿海,大气污染水平不高,但雾水酸性较高,属低污染、高酸度地区。重庆是中国著名的雾都,不仅雾多,酸雾频率也很高。重庆雾水 pH 值平均为 4.39,其中城区为 4.30,郊区为 4.99,大体趋势是由市中心向外逐渐增大。暖季(4—9 月) pH 值平均为 4.70,冷季(10—3 月)为 4.27。以 5.6 为界,市区雾水 pH 值小于此值的占 81.2%,市中心区占 92.8%,可见市区 80% 以上的雾水均已酸化(李子华等, 1996)。南京雾水平均 pH 值虽在临界线上,但约有半数的样本,pH 值小于 5.6,基本属酸雾。表 3 中列举了高山云雾水的 pH 值。由表可见,除

新疆乌鲁木齐市南山外,其余各地高山云雾水都已酸化,西南和华南地区还相当严重。福建石塔山 pH 值较大,但那是早期观测的。福建九仙山 1988 年 pH 值为 5.75,到了 2003 年 pH 值降到 3.78。表 1 中列举国外几个地区的 pH 值均较小,酸化严重,这几个地区采样点都是在山上,所采集到的都是云雾水。

高山上不可能提供大量的污染物,所以雾水离子浓度一般比城市低得多,但却比城市雾更酸。这说明雾水酸度与离子浓度无关,而与雾水中酸碱物的比重有关。高山雾致酸物质主要是硫酸,是由 SO₂ 转化而来(王玮,1991),酸的来源与传输有关。城市雾也多以硫酸型为主。

宋金明等(1994a)通过实测雾水 pH、SO₄²⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻,统计分析得出 H⁺ 浓度的变化正比于大气无雾时 SO₂ 浓度,由此得到青岛不同功能区 pH 与 SO₂ 浓度统计经验关系式。

李子华等(1996)通过比较重庆地区雾水酸度与 SO₂ 浓度以及气溶胶粒子数密度空间分布特征发现,三者的分布特征极为相似,得出 SO₂ 和气溶胶粒子是酸雾形成的背景条件的结论。

为了寻求重庆雾水酸度的来源,李子华等

表 3 不同地区高山云雾水酸度的差异
Table 3 The acidity of cloud-fog water in some mountainous regions

地点	观测时间	pH 值		样本数
		平均值	范围	
福建石塔山	1982—1983	6.99	6.20—7.60	15
四川峨眉山	1984—1985	4.64	3.77—7.50	86
贵州梵净山	1986.5—6	4.54	4.20—5.56	19
江西庐山	1987.5	5.36		60
广东狮子山	1986.3	4.37		24
	1987.3	4.53		6
湖南衡山	1988.3	4.08		31
	1989.3	4.33		19
广州白云山	1988.3	4.64		
广西苗儿山	1988.3	4.24		24
福建九仙山	1988	5.75		
	1989	6.19		
	2003	3.78		49
广东南岭	1998.12—1999.1	6.11		21
	2001.2—3	5.20	3.46—7.10	36
新疆南山	2003.3—5	6.35	5.82—6.78	
	2007.3.15—4.22	3.68	2.69—7.64	36
山东泰山	2007.6.15—7.20	4.06	3.04—6.88	58
	2008.10.15—11.29	3.81	3.32—4.29	16

(1994)采用多元回归线性模型计算 H^+ 浓度与各变量之间的相关程度。结果发现,重庆雾水酸度的主要来源是硫酸、硝酸、盐酸,存在形式是各种盐。硫酸根占 70%—90%,硝酸根占 15%—20%,氯根占 5%—20%,这与青岛酸雾中 SO_4^{2-} 对酸度的相对贡献值 74.9%, SO_3^{2-} 为 24.2%, NO_2^- 为 1.7% 的结果有些差异。这表明两地的能源消耗结构、污染物排放以及环境治理等存在较大差异,所以大气污染物种类不同,再加上天气系统和气象要素的影响,使得致酸物质的相对贡献有所不同。

雾水 SO_4^{2-}/NO_3^- 的比值,反映致酸前体物的 SO_2 、 NO_x 在雾水酸化过程中对雾水酸度的相对贡献。刘红杰等(1996)在对闽南地区雾水研究时发现,闽南地区雾水 SO_4^{2-}/NO_3^- 比值较小,说明该地区 NO_x 作为致酸前体物,在雾水酸化过程中有重要作用,雾水对硝酸的清除是雾水酸化的一个重要致酸途径。

雾水的 pH 值取决于参与的大气气体和气溶胶粒子的化学组成的酸碱性质,这需要从雾的酸化机理分析说明。

大量观测事实表明,大气中硫氧化物、氮氧化

物、挥发性有机物及光化学氧化物是组成酸雨酸雾等酸性物质的主体,而这些物质中以硫氧化物和氮氧化物为主,他们主要来自人为的污染。酸性沉降物中的 SO_4^{2-} 主要来源于大气污染物 SO_2 的二级反应产物, SO_2 通过两种反应过程转化成硫酸盐:(1)气相均相光氧化反应,(2)异相多相氧化反应。异相多相氧化反应主要有 3 个过程:(1)在小液滴中有过渡金属参与的催化反应,(2)液相中氧化剂 H_2O_2 、 O_3 对 SO_2 的氧化,(3) SO_2 和固体颗粒碰撞产生的表面催化氧化。总的来说,异相 SO_2 氧化反应是以上复杂过程的主要控制步骤(刘富兴等,1991)。当大气相对湿度达到饱和时可形成雾,此时大气中含有大量的液滴,大气污染物通过上述的复杂过程进入液滴内,形成酸雾。

细小气溶胶粒子对雾水酸度贡献也比较大。表 4 为由南京 2007 年 12 月采集的样本分析得到的小于 $2.1 \mu m$ 气溶胶粒子可溶性成份的含量。由表可见,各成分以 SO_4^{2-} 为最大,约占 45%。可见小粒子主要成分为硫酸盐。如果加上 Cl^- 和 NO_3^- ,则小于 $2.1 \mu m$ 气溶胶粒子酸性成分可达 64.5%。这些细小粒子溶于雾水后,无疑会增大雾水酸度。

表 4 小于 $2.1 \mu m$ 气溶胶粒子可溶性成分的含量(2007 年 12 月采集的样本平均值)
Table 4 The contents of the soluble composition in the aerosol particles ($<2.1 \mu m$)
(the averaged values over the samples collected in December 2007)

	F^-	Cl^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	Ca^{2+}	K^+	Mg^{2+}	Na^+
离子含量($\mu g/m^3$)	0.23	2.26	16.83	5.21	7.33	1.34	1.89	2.60
百分比(%)	0.62	6.00	44.66	13.83	19.44	3.54	5.01	6.89

总的看,雾水的 pH 值与各地的空气污染状况有关,但高山上雾水中酸的来源应与传输有关。

6 雾水与雨水化学特征的对比

大部分的研究结果都是雾水中的各种离子浓度远比雨水的高。一般雾水总离子浓度是雨水的 5—30 倍,而雨水的酸性比雾水更强(表 5)。

广州(吴兑等,2008)雾水中的 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 离子浓度远高于雨水中的浓度,电导率是雨水的 90 余倍,南京雾水中 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 F^- 浓度分别是雨水的 47、51、50 倍,总离子浓度是雨水的 28.7 倍,这都说明雾水中溶有大量的污染物质。近地层空气污染物浓度高,集聚着大量的气体污染物和气溶胶粒子。它们进入雾水中,经过化学反应,从而使雾水中离子浓度远高于雨水。

上海(李德等,1999)雾水各离子浓度(Cl^- 除外)比雾前雨水要高出 2.7—27 倍(表 5),总离子浓度平均高出 6 倍,而雾后雨水各离子浓度比雾前雨水减少了 1/2—1/6,由此可见,雾也是大气污染物重要的清除机制之一。

虽然雾水离子浓度远高于雨水,但其酸度却不及雨水,如同城市雾水离子浓度高,但其酸度不及高山云雾水一样。这说明雾水离子成份中存在更多的缓冲物质,如 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 等。图 1(李子华等,2008;封洋等,2009)是其中一个典型的例子。2006 年 12 月 24—27 日南京雾过程中,初始阶段雾基本呈碱性,而后慢慢酸化,这与雾水样本中 Ca^{2+} 在整个溶液离子中所占比例($C(Ca^{2+})/C(\Sigma)$)的变化是一致的。前 4 个样本中 Ca^{2+} 在整个溶液离子中所占的比例很高,雾水呈碱性。随着雾的发展,雾水中

表5 中国部分地区雨水和雾水的化学成分(离子浓度单位: $\mu\text{mol/l}$)

Table 5 The chemical compositions of fog-waters and raindrops in some regions of China (unit: $\mu\text{mol/l}$)

	样品	pH	Σ	K^+	Ca^{2+}	Na^+	Mg^{2+}	NH_4^+	F^-	Cl^-	SO_4^{2-}	NO_3^-
庐山	1987 雨水	4.94	160.6	19.8	10.7	4.4	1.4	66.9	0.9	11.6	33.2	11.7
	雾水	5.36	803.7	14.5	106.5	18.9	12.6	323.1	9.1	25.6	219.9	73.5
重庆	1989 雨水	4.03	872.9	15.2	103.6	39.8	6.6	386.6	26.7	40.3	210.9	43.2
	雾水	4.39	5479.8	470.0	1338.3	284.7	203.5	304.6	166.0	584.1	1864.4	264.5
上海	1994 雨水(雾前)	6.82	2578.5	27.4	176.6	196.1	94.2	492.7	173.2	561.4	730.8	126.1
	雨水(雾后)	5.71	936.5	14.6	77.3	49.6	32.5	184.4	56.8	84.8	389.6	46.9
广州	2005 雾水	6.01	15628.5	550.9	3556.9	1138.7	907.4	1327.7	614.7	567.3	3501.0	3463.9
	雨水	4.2	854.0	8.0	169.0	23.0	12.0	224.0	18.0	45.0	246.0	109
南岭	1999 雾水	5.65	74811.33	1071	11390.67	7716	1522.667	5106	1553	11840	20727.67	13884.33
	雨水	5.3	242.7	15.8	35.4	12.5	3.1	47.8	6.8	26.5	79.2	15.6
2001	雾水	6.11	2913	186.8	255.0	65.1	10.7	1299.8	78.6	104.5	662.5	250.0
	雨水	4.5	191.4	20.0	53.4	16.3	3.7	43.9	0.4	4.8	46.2	2.7
南京	2006 雾水	5.2	1797.2	102.7	818.3	55.5	26.0	82.1	7.3	9.1	687.9	8.3
	雨水	4.79	794.4	49.5	128.7	107.0	16.6	186.8	10.8	86.9	120.1	88.1
	雾水	5.63	22814.4	375.1	1508.4	2566.3	144.0	9485.5	539.5	993.7	5634.4	1567.3

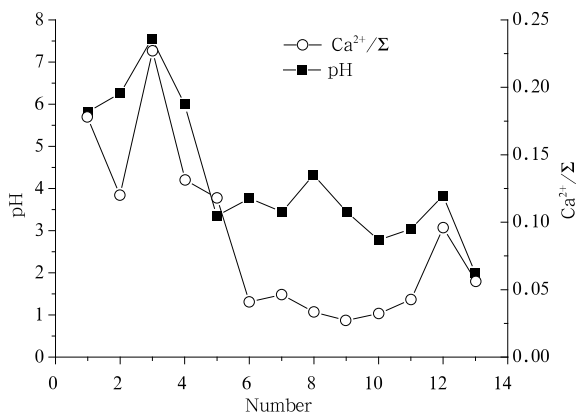


图1 2006年12月24—27日南京市雾水pH值和 Ca^{2+}/Σ 离子浓度比值的演变关系(李子华等, 2008;封洋等, 2009)
Fig. 1 Temporal series of the fog-water pH value and Ca^{2+}/Σ value in Nanjing, 24 – 27 Dec 2006

Ca^{2+} 在整个溶液离子中所占的比例逐渐变小,雾水pH值也随之降低。因此可以说,虽然南京雾水的主要致酸物是硫酸盐等,但影响雾水酸度变化的主要因素却是 Ca^{2+} 。

7 影响雾水化学组分浓度的主要因子

气溶胶粒子是雾滴形成的凝结核,雾滴形成后,气溶胶可溶性成分的溶解;直径小于 $0.05\mu\text{m}$ 的粒子因为布朗运动而被吸附于雾滴表面或溶入雾滴;大气中的污染气体 SO_2 、 NO_x 等的扩散及其在雾滴中的异相多相反应,这几个因素使得雾水化学成分

主要受局地的空气污染物控制。

如前文所说,舟山地区雾水中 Na^+/Cl^- 比较大,且 Na^+ 和 Cl^- 分别在阳离子和阴离子中占60.7%和72.5%。这么高的比例说明舟山地区的雾受海洋影响较大,这也是沿海地区云雾的重要特征之一。吴兑(2008)对广州3次污染雾进行了气流轨迹分析,结果表明,广州雾水主要受大陆环境和人类活动影响,但也受到海洋环境的一定影响。

1985年重庆(任丽新等, 1988)地区的气溶胶可溶性成分的分析表明,阴离子成分中以 SO_4^{2-} 为主,阳离子中以 NH_4^+ 为主。在粒径为 $0.1\text{--}2\mu\text{m}$ 的细粒子中基本没有测出 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ,可以认为这两种离子是属于地壳源的气溶胶成分, Ca^{2+} 主要来源于土壤尘及工地的粉尘。1984—1990年重庆(李子华等, 1996)地区雾水离子浓度分析结果是,阴离子中以 SO_4^{2-} 、 Cl^- 为主,阳离子中以 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 为主,这与前面所说的重庆同一年代的气溶胶可溶性成分离子浓度的分布极为相似,所以说,重庆地区的雾水化学成分,一是来源于对污染气体的吸收,二是来源于气溶胶粒子的可溶性成分。

空气污染状况直接影响雾水离子浓度。2006年12月24—27日,南京出现一次强平流辐射雾过程。从25日00时30分开始,连续采集雾水,到27日午后雾消为止,共采集雾水样本13个。与此同时,对雾的微物理结构及空气中 SO_2 、 NO_2 及气溶胶粒子连续观测。为了研究雾水离子浓度与空气污染的关系,给出了雾水离子(总离子、 SO_4^{2-} 、 NO_3^-)浓

度和 SO_2 、 NO_2 、 PM_{10} 随时间的变化(图 2)。由图 2 可见,雾水中离子浓度与 PM_{10} 、 SO_2 和 NO_2 的变化趋势基本一致,当空气污染物浓度下降时,雾水离子浓度减小,当空气污染物上升时,雾水离子浓度也随之增大。例如污染气体(SO_2 、 NO_2)在 25 日 12—19 时有一个峰值,离子浓度(SO_4^{2-} 、 NO_3^-)则在 14 时 30 分—23 时出现峰值,随后污染气体和离子浓

度都逐渐降低,到 26 日早晨又开始升高,这反映了雾水中离子主要来源于近地层空气污染物。仔细分析图 2 又发现,空气污染物的峰值比雾水离子浓度峰值略有提前,这是因为大气中污染物溶于雾水需要一个过程,所以雾水离子浓度的变化相对于空气污染物略显滞后(李一等, 2008; 李子华等, 2008)。

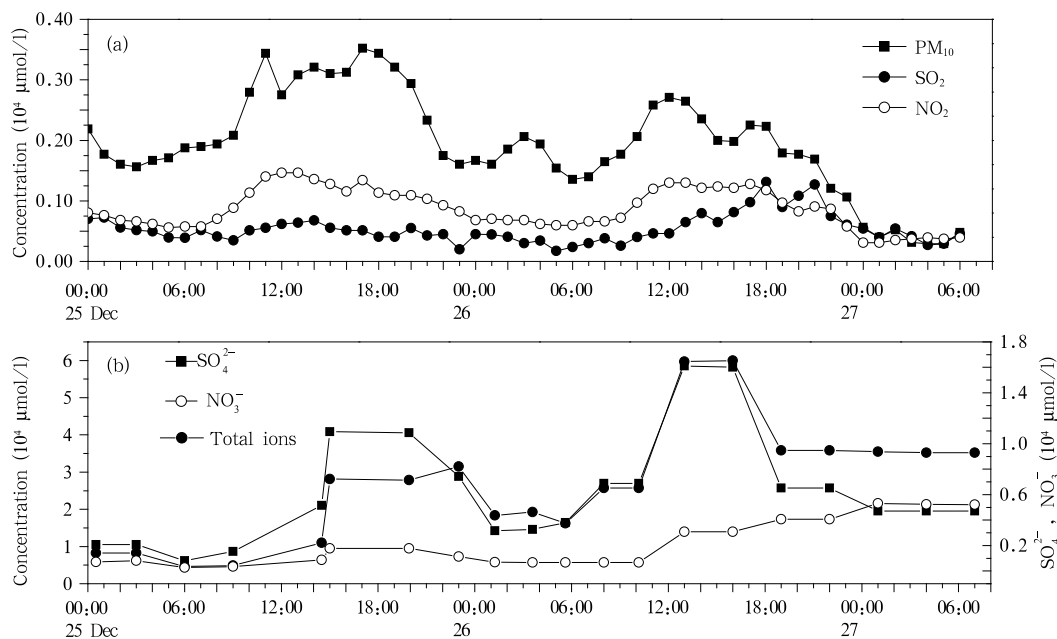


图 2 2006 年 12 月 25—27 日南京市郊(a)空气污染物(SO_2 、 NO_2 、 PM_{10})与
(b)雾水离子(总离子(左轴)、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- (右轴))浓度变化

Fig. 2 Temporal evolutions of the air pollutants of SO_2 , NO_2 and PM_{10} (a) and the fog-water ion concentrations of total ions, SO_4^{2-} and NO_3^- (b) in the northern suburb of Nanjing during 25–27 December 2006

朱彬等(2000)对西双版纳雾水具体分析了化学成分的来源。他利用 Mason(1966)的地壳丰度表计算了以 Al 为参考元素的富集因子,发现 S、As、Ca、Pb、Zn 的富集因子较大,S 和 As 说明燃煤等人为源已造成一定程度的污染;Zn 多为废弃物燃烧所致;Pb 为汽车尾气的指示性元素;Ca 主要来自土壤和建筑尘埃。结合雾的形成机制和相关的多相氧化反应,通过综合分析认为,西双版纳辐射雾水的化学成分主要来源于当地的气溶胶和大气污染物,而气溶胶粒子成分的来源又和当地的土壤组成以及自然和人为排放的污染物关系密切。

大气层结影响地面层空气污染物的分布,因而也影响到雾水离子浓度。黄玉生等(1992)采用温度层结观测资料对一次辐射雾过程中雾水离子浓度的

变化趋势作了定性分析。

辐射雾主要出现在晴朗微风的夜间,在雾形成之前,近地层通常存在逆温,此时大气的垂直方向比较稳定,水平方向的湍流也比较弱,逆温层顶以下的气溶胶粒子存在相当高的浓度。在雾形成的初期阶段,地面高浓度的气溶胶一部分作为雾滴的凝结核,一部分被雾滴捕获,因而使雾水离子浓度增大。随着雾的发展,雾逐渐变浓。雾顶高度也在增加,雾中温度层结转变为递减,逆温层移至雾顶。这时雾中垂直方向出现弱对流,导致近地面气溶胶粒子浓度下降,使地面雾水中离子浓度也相应减少。在雾过程后期,特别是在日出后,雾顶达到最大高度,绝大多数烟囱均处于雾层之内,雾顶之上的强逆温,阻止了气溶胶微粒向上扩散,地面快速增温加强了雾中

对流,出现了污染气象学中所说的“漫烟型污染”,加上这时人类活动加剧,使得雾过程后期雾水离子浓度复又增加。1999年1月18—20日和2001年2月24—28日及3月7—8日,南岭采集到连续雾水样本。吴兑(2004)分析结果认为,不同过程雾水化学特征变化差异明显,与边界层结构、形成机制及环境因子都有关系。

雾水化学组分浓度与雾的微物理结构密切相关。朱彬等(2000)选取1997年11月在勐养采集的5份雾水化学样品与同时段雾滴均立方根直径和液水含量进行的定性分析发现,雾水离子总浓度与雾滴粒径呈反相关趋势,而与含水量的关系不明显。对于相同的凝结核,雾滴粒径越小则溶入的可溶物越多,因为在雾含水量相近时,一般雾滴尺度越小,其数密度越大,雾滴的总表面积也越大,雾滴吸收污染气体的速率也越快。李子华等(1996)也认为雾滴越小,数密度越大,雾水中含可溶性的气溶胶粒子愈多,则雾水离子浓度愈高。在雾的形成阶段,有大量的气溶胶粒子活化,使得雾水离子浓度处于较高水平;而在雾的发展和成熟期,有大量水汽凝结,含水量增加,但可溶的污染物质已经溶入雾滴,使得雾水离子浓度相对减小。

8 结论与展望

近30年来,在雾水化学的研究方面,中国的科研工作者已经进行了大量的工作,取得了很多重大的研究成果。研究表明,中国许多城市雾水已被污染,离子浓度很高,而且酸雾也频繁出现,对人体健康带来了极大的危害。控制污染物排放(特别要控制 SO_2 和细小颗粒物排放),提高植被覆盖率,改善生态环境,刻不容缓。雾水化学研究还要继续深入、发展。

到目前为止,中国雾水化学多为个例研究,取样分析资料尚不系统全面,即使是个例,所得样本的连续性也不理想。今后要改进采样方法,提高采样效率,要对各类雾过程进行连续采样,以了解不同类型雾的化学特征及其演变规律。同时要采用分离性能高、所需样本少的化学分析方法,这样可使采样时间短,获取样本多。

我们已经发现,雾水化学组成与空气污染紧密相联。所以在做雾水采样的同时,要连续观测空气中气溶胶粒子和污染气体,还要对气溶胶粒子采样,

用以分析化学成分。有必要在多雾地区和城市布设雾水化学成分的长期观测点,获取雾水化学组成的长期变化资料,为雾水化学研究提供基本的数据。

雾水物理过程与化学过程是同时进行的,因此,在深入研究雾水化学过程的同时,还需要观测研究雾的宏微观结构和生消物理过程。这样就有条件研究两者的相互作用,以及酸雾的形成机理,为治理酸雾危害提供科学依据。

要加强理论研究。雾滴如何由硫酸盐凝结核化而成?雾滴增长过程中,细小气溶胶粒子和污染气体如何扩散进入雾滴?它们在雾滴内进行了怎样的化学过程?研究这些问题,要将物理过程与化学过程结合起来,还要考虑大气条件和宏观过程的影响。研究结果最好能建立包含物理与化学过程的雾模式。这个模式不仅可以用来研究雾生消物理过程,用于雾的预报,而且可以研究酸雾的形成机理。

参考文献

- 鲍宝堂,束家鑫,朱炳权. 1995. 上海城市雾理化特性的研究. 南京气象学院学报, 18(1): 114-118
- 邓家铨,莫天麟. 1985. 高山云雾水及降水 pH 值的初步考察. 环境科学, 6(1): 6-10
- 迪丽努尔·塔力甫,阿不力克木·阿布力孜. 2007. 南山雾水的采集方法及其离子浓度特征的研究. 干旱环境监测, 21(2): 83-86
- 迪丽努尔·塔力甫,阿不力克木·阿不力孜. 2005. 乌鲁木齐市南山雾水的化学组成及对环境的影响. 城市环境与城市生态, 18(6): 7-9
- 丁国安,纪湘明,房秀梅等. 1991. 庐山云雾水化学组分的某些特征. 气象学报, 49(2): 190-197
- 封洋,张国正,朱彬等. 2009. 一次罕见的辐射-平流雾研究(II): 雾水化学性质分析. 气象科学, 29(1): 17-24
- 郭佳. 2009. 泰山云雾水化学研究[D]. 济南: 山东大学, 68pp
- 黄玉生,郭慧光,刘富兴. 1992. 工业区与非工业区辐射雾水的化学组成. 地理学报, 47(1): 66-73
- 江玉华,王强,王正兴等. 2009. 一次平流辐射雾的边界层特征及雾水离子组分研究. 气象, 35(2): 19-28
- 李德,陈明华,邵德民. 1999. 上海雾天大气污染及雾水组分研究. 上海环境科学, 18(3): 117-120
- 李一,张国正,濮梅娟等. 2008. 2006年南京冬季浓雾雾水的化学组分. 中国环境科学, 28(5): 395-400
- 李子华,董韶宁,彭中贵. 1996. 重庆雾水化学组分的时空变化特征. 南京气象学院学报, 19(1): 63-68
- 李子华,彭中贵. 1994. 重庆市冬季雾的物理化学特性. 气象学报, 52(4): 477-483
- 李子华,杨军,石春娥等. 2008. 地区性浓雾物理. 北京: 气象出版

- 社, 166pp
- 李子华, 黄建平, 周毓荃等. 1999. 1996 年南京连续 5 天浓雾的物理结构特征. 气象学报, 57(5): 622-631
- 李子华. 2001. 中国近 40 年来雾的研究. 气象学报, 59(5): 616-624
- 林长城, 赵卫红, 蔡义勇等. 2007. 福建九仙山自然保护区云雾水、雨水的酸度分析. 福建农林大学学报(自然科学版), 36(6): 622-626
- 刘富兴, 字跃梅. 1991. 雾水化学组成的离子色谱分析研究. 云南环境科学, 10(3): 56-59
- 刘红杰, 王玮, 高金和等. 1996. 闽南地区酸性雾水特征初探. 环境科学研究, 9(5): 30-32
- 柳泽文孝, 贾疏源, 赤田尚史等. 2004. 成都市 2002 年 1 月 2 日至 4 日浓雾天气雾的化学组成. 四川环境, 23(1): 62-64
- 莫天麟, 许绍祖, 陈帆. 1989. 舟山地区雾水酸度及其化学组成. 上海环境科学, 8(8): 22-26
- 彭中贵, 陈桂元, 张毅等. 1992. 重庆雾水. 重庆环境科学, 14(03): 2-6
- 濮梅娟, 张国正, 严文莲等. 2008. 一次罕见的平流辐射雾过程的特征. 中国科学(D 辑: 地球科学), 38(06): 776-783
- 任丽新, 王明星, 邬虹. 1988. 重庆地区大气气溶胶的物理化学特性及其对酸雨形成的作用. 北京: 科学出版社, 236pp
- 宋金明, 李鹏程, 詹滨秋. 1994a. 大气污染物 SO_2 对雾水酸度的控制作用. 海洋科学, 18(5): 45-49
- 宋金明, 詹滨秋, 李鹏程. 1994b. 青岛雾水中 SO_2 的研究. 海洋科学, 18(2): 66-69
- 宋金明, 李鹏程, 詹滨秋. 1992. 青岛雾水中的氯离子. 海洋环境科学, 11(4): 14-22
- 王美蓉. 1992. 华南地区高山酸沉降化学研究. 环境科学学报, 12(1): 37-47
- 王玮, 宁浩. 1991. 峨眉山山顶云水化学性质的研究. 中国环境科学, 11(4): 241-246
- 吴兑, 邓雪娇, 叶燕翔等. 2004. 南岭大瑶山浓雾雾水的化学成分研究. 气象学报, 62(4): 476-485
- 吴兑, 李菲, 邓雪娇等. 2008. 广州地区春季污染雾的化学特征分析. 热带气象学报, 24(06): 569-575
- 俞绍才, 毕木天, 栗欣等. 1991. 广州白云山春季降水及广西苗儿山云雾水中有有机弱酸的研究. 环境科学学报, 11(01): 25-30
- 张涛, 范增华, 熊际翎等. 1988. 贵州省梵净山的酸雾. 环境化学, 7(1): 40-45
- 张铮. 1991. 峨眉山酸雨的垂直观测. 大气科学, 15(3): 31-37
- 赵琦, 孟小星, 陈刚才等. 2007. “十五”期间重庆雾水化学特征研究. 西南大学学报(自然科学版), 29(8): 146-149
- 朱彬, 李子华, 黄建平等. 2000. 西双版纳城、郊雾水化学组成分析. 环境科学学报, 20(3): 316-321
- Aikawa M, Hiraki T, Shoga M, et al. 2005. Chemistry of fog water collected in the Mt. Rokko area (Kobe City, Japan) between April 1997 and March 2001. Water Air Soil Pollu, 160: 373-393
- Anderson J B, Baumgardner R E, Mohnen V A, et al. 1999. Cloud chemistry in the eastern United States, as sampled from three high-elevation sites along the Appalachian Mountains. Atmos Envi, 33(30): 5105-5114
- Collett J L, Bator A, Sherman D E, et al. 2002. The chemical composition of fogs and intercepted clouds in the United States. Atmos Res, 64(1-4): 29-40
- Fuzzi S, Castillo R A, Jiusto J E, et al. 1984. Chemical composition of radiation fog water at Albany, New York, and its relationship to fog microphysics. J Geophys Res, 89(D5): 7159-7164
- Fuzzi S, Facchini M, Orsi G, et al. 1992. The Po Valley fog experiment 1989: An overview. Chemical Physi Meteor, 44B: 448-468
- Fuzzi S, Orsi G, Bonforte G, et al. 1997. An automated fog water collector suitable for deposition networks: Design, operation and field tests. Water Air Soil Pollu, 93(1): 383-394
- Igawa Manabu. 1999. The influence of acid deposition for biogeoecenose. J Environ Sci, 12(2): 233-240
- Kim M G, Lee B K, Kim H J. 2006. Cloud/fog water chemistry at a high elevation site in South Korea. J Atmos Chemistry, 55: 13-29
- Pilie, J R, Mack E J, Kocmond W C, et al. 1975. The life cycle of valley fog. Part I: Micrometeorological characteristics. J Appl Meteor, 14(3): 347-363
- Roach W T, Brown R, Caughey S J, et al. 1976. The physics of radiation fog: I-a field study. Quart J Roy Meteor Soc, 102(432): 313-333
- Taylor G I. The formation of fog and mist. 1917. Quart J Roy Meteor Soc, 43(183): 241-268
- Wrzesinsky T, Klemm O. 2000. Summertime fog chemistry at a mountainous site in central Europe. Atmos Envi, 34(9): 1487-1496