

长白山积雪酸度初步研究

陈德林 谷淑芳

(吉林省气象科学研究所)

杜恩纯 李忠民 王渭

(白求恩医科大学)

陈克华 王立仁* 尹洪枕**

(吉林省环境监测中心站)

提 要

本文通过1985年12月对长白山积雪的考察资料,分析了针阔叶混交林带、山地暗针叶林带、山地岳桦林带和高山苔原带积雪的pH值、电导率和雪水化学组分的差异,积雪酸度呈弱酸性,局地大气污染物对雪水影响较小。

一、引 言

长白山是我国著名的休眠火山,位于北纬 $41^{\circ}31'$ — $42^{\circ}28'$,东经 $127^{\circ}09'$ — $128^{\circ}55'$ 。其主峰白云峰海拔为2690m,是我国东北地区最高山峰。长白山是温带大陆季风型高山气候,山顶天池年平均气温为 7.3°C ,极端最高气温为 19.2°C ,极端最低气温为 -44.0°C ,全年无夏。降雪最早的初日为7月20日,最晚的终日为7月8日,平均初日为8月30日,终日为6月24日,降雪期可达10个月左右。由于气温较低,积雪期也较长,积雪最早初日为8月12日,终日为7月2日,年平均积雪日数为257.5天,最多积雪日为275天,最少为235天。积雪深度为200—400cm^[1],背风背阳的山洼处,可终年积雪。降雪量约占全年降水量的50%。长白山顶天池为东北地区最高湖泊,湖面面积约为9.4km²,湖面海拔约为2185m,在其北侧有一缺口,跌水下流,形成68m高的长白瀑布,天池是松花江、鸭绿江和图们江三大水系的源头。长白山区的大气降水和雪水不仅是这三大水系的主要源泉,而且还哺育了茫茫林海中的野生动植物。大气降水和雪水与长白山自然保护区的水体、土壤、生物、岩石、大气等要素中物质的含量都有密切的关系,考察雪水的酸碱度及其化学组分,是研究长白山自然保护区大气环境背景值和大气污染状况不可缺少的资料,这对保护和开发长白山自然资源具有重要的意义。

1986年5月26日收到,1986年9月17日收到修改稿。

* 安图县环境保护监测站。 ** 延边州环境保护监测站。

二、资料的来源

1985 年 12 月, 从长白山自然保护区的白山站附近, 沿登山公路直至长白山顶天池, 采集积雪样品。由于大雪封山, 积雪很深, 车辆无法通行, 全靠人力攀登。

1. 采样 采样时, 用聚乙烯塑料盆, 去掉积雪的表层约 3cm 厚, 取中间层作为样品, 一般每隔 10cm 积雪层采一个样品, 用聚乙烯塑料袋盛积雪样品。在盛雪前, 先用自来水将塑料袋冲洗三次, 最后再用蒸馏水冲洗, 晾干备用。长白山随着地势的增高、气候、土壤、植被呈明显的垂直分布, 自下而上由针阔叶混交林—暗棕色森林土带、山地暗针叶林—暗色针叶林土带, 山地岳桦林—生草森林土带和高山苔原带所构成的温带典型的山地垂直景观带谱^[1](图 1)。针阔混交林带分布在海拔 600—1600m, 积雪厚度一般为 20—30cm, 此带 4 个采样点, 共采样品 4 个。山地暗针叶林带海拔为 1600—1800m, 积雪厚度一般为 30—50cm, 此带 3 个采样点, 共采样品 8 个。山地岳桦林带是长白山垂直分布结构系列的森林上部界限, 海拔为 1800—2000m, 积雪厚度一般为 40—60cm, 2 个采样点共采 7 个样品。海拔 2000m 以上的长白山顶为高山苔原带, 矮小的灌木, 多年生草本、地衣、苔藓等形成广阔的苔原植被, 山顶多大风, 积雪较少, 仅在背风坡积雪较深, 最深处可达 1m 左右。此带 3 个采样点, 共采样品 13 个。4 个带 12 个采样点共采样品 32 个。

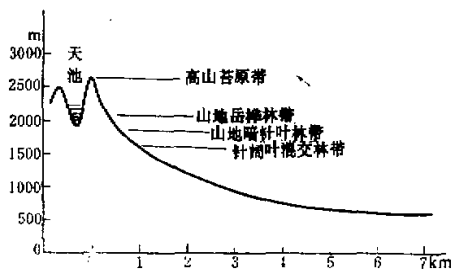


图 1 长白山北侧自然景观带剖面图

2. 样品测定 在每个样品袋的外面再加套塑料袋, 由专车运至延边州环境保护监测站。样品在室温下融化后, 用 DDS-11A 型电导仪测定电导率, 用 PHS-29 型酸度计测定 pH 值, 雪水化学组分: K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 用原子吸收法测定, NH_4^+ 用纳氏试剂比色法测定, SO_4^{2-} 用硫酸钡比浊法测定, NO_3^- 用酚二磺酸比色法测定, Cl^- 用硫氰酸汞比色法测定。重金属元素 Cu、Pb、Zn、Cd 用原子吸收分光光度法测定。大气中二氧化硫、氮氧化物用天津分析仪器厂 SO_2 、 NO_x 测定仪测定, 飘尘用尘粒分级采样器, 滤膜称重法测定。

三、资料分析

1. 大气中的 SO_2 、 NO_x 和飘尘的浓度

由于保护区内冬季积雪很深, 交通不便, 又无交流电源, 仅在白山站(海拔 1126m),

每日 07、11 和 16 时测定了大气中的 SO_2 、 NO_x 和飘尘。 SO_2 、 NO_x 和飘尘浓度范围和均值由表 1 所示。天池 (2670m)、岳桦 (1800m) 为 1985 年 7 月监测资料。从表 1 可知, 天池、岳桦和白山 SO_2 、 NO_x 和飘尘的浓度均在国度规定的大气环境质量一级标准限值之内, 长白山自然保护区的大气环境质量是很好的。

表 1 污染物浓度的变化范围和日平均值(单位: mg/m^3)

采样点 污染物 浓度	天 池		岳 桦		白 山		国家一级标准	
	范 围	日平均	范 围	日平均	范 围	日平均	任何一次	日平均
SO_2	0.001—0.005	0.001	0.001—0.005	0.003	0.001—0.002	0.001	0.15	0.05
NO_x	0.001—0.005	0.004	0.001—0.010	0.006	0.001—0.019	0.002	0.10	0.05
飘 尘			0.020—0.031	0.027			0.15	0.05

2. pH 值的变化范围和平均值

表 2 为高山苔原带、山地岳桦林带、山地暗针叶林带和针阔叶混交林带积雪 pH 值的变化范围和平均值。从表 2 可知, 这四个带 pH 值的变化范围为 5.31—6.75, 平均 pH 值为 6.07。高山苔原带 13 个样品中, pH 小于 5.6 的有 5 个样品, 占 38.5%, 均值为 5.64, 雪水的酸度稍大于其他三个带。总的来说, 这四个带的平均 pH 值均大于 5.6, 小于 7.0, 雪水的酸度呈弱酸性。

表 2 积雪 pH 值的变化范围和平均值

采样点 pH	高山苔原带	山地岳桦林带	山地暗针叶林带	针阔叶混交林带
样本数	13	7	8	4
低 值	5.31	6.23	6.15	6.15
高 值	6.17	6.65	6.75	6.55
平均值	5.64	6.37	6.34	6.43

3. 电导率的变化范围和平均值

从表 3 可知, 长白山自然保护区四个垂直景观带积雪的电导率变化范围为 4.17—24.8 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 平均值为 11.99 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。高山苔原带电导率的变化范围和平均值比其他三个带都要小, 其雪水的含盐量比较小, 雪水还是比较清洁的。pH 值与电导率 K 的相关系数 $r = 0.7487$, 标准差 $s = 0.279$ 。当信度 $\alpha = 0.001$ 时, $r_{0.001} = 0.5547$, $r > r_{0.001}$, pH 值与电导率 K 相关是非常显著的。pH 与 K 可建立一元回归方程

$$\text{pH} = 5.39 + 0.057K \quad (1)$$

若信度 $\alpha = 0.01$, $K = 12 \mu\text{S}/\text{cm}$ 时, pH 值的区间估计为

表 3 积雪电导率的变化范围和平均值

电导率 \ 采样点	高山苔原带	山地岳桦林带	山地暗针叶林带	针阔叶混交林带
样本数	13	7	8	4
低 值	4.17	7.92	9.20	15.91
高 值	15.74	23.42	24.80	20.41
平均值	8.18	14.41	12.95	18.25

$$\text{pH} \pm 2.57 \times s = 6.07 \pm 0.72$$

4. 积雪的化学组分

从表 4-1、表 4-2 可知, 阳离子, 阴离子当量浓度 ($\mu\text{eq/l}$) 的变化范围: K^+ 为 14.07—57.55, 均值为 30.43; Na^+ 为 3.05—52.20, 均值为 22.18; Ca^{2+} 为 5.99—38.92, 均值为 21.46; Mg^{2+} 为 10.70—56.79, 均值为 33.74; NH_4^+ 为 0.55—50.44, 均值为 27.16; SO_4^{2-} 为 0.00—139.50, 均值为 49.76; NO_3^- 为 2.42—6.94, 均值为 4.19; Cl^- 为 1.69—53.88, 均值为 14.67.

表 4-1 积雪离子浓度变化范围和平均值(单位: $\mu\text{eq/l}$)

离子浓度 范围, 均值 \ 采样点	高山苔原带			山地岳桦林带		
	低 值	高 值	均 值	低 值	高 值	均 值
K^+	14.07	42.20	25.06	19.18	51.15	29.67
Na^+	3.05	47.85	13.05	16.53	38.71	28.27
Ca^{2+}	5.99	23.95	13.97	13.97	18.96	16.97
Mg^{2+}	10.70	41.15	24.69	27.98	56.79	41.98
NH_4^+	0.55	29.38	11.09	19.96	50.44	36.03
SO_4^{2-}	0.00	83.28	15.62	25.15	139.50	79.33
NO_3^-	2.42	5.16	3.87	3.71	6.51	5.16
Cl^-	1.69	26.23	6.49	14.10	53.88	27.64

从化学组分的均值来看, 首先, Na^+ 和 Cl^- 的当量浓度相近, 可以认为主要来自海盐, 对降水酸度影响不大。其次, SO_4^{2-} 在阴离子占优势, 其当量浓度是 NO_3^- 的 11.87 倍, Cl^- 的 3.39 倍。从表 1 污染物浓度的变化范围和均值分析, 大气中 SO_2 含量很低, SO_4^{2-} 当量浓度较高, 可能是外地输送的影响。阳离子 Mg^{2+} 、 K^+ 、 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 当量浓度都相差不大, 其主要是来源于土壤和海洋。

雨水溶液保持电中性, 阴阳离子总当量应该相等。雪水溶液也应该如此, 而这次积雪水溶液阴阳离子的总当量不相等, 阳离子有明显偏多。在酸雨很少发生的北方, 阴阳离子

表 4-2 积雪离子浓度变化范围和平均值(单位: $\mu\text{eq/l}$)

离子浓度 范围、均值	山地暗针叶林带			针阔叶混交林带		
	低 值	高 值	均 值	低 值	高 值	均 值
K^+	21.74	49.87	34.27	21.74	57.54	42.20
Na^+	10.44	52.20	28.27	25.66	33.04	31.32
Ca^{2+}	17.47	36.93	27.45	27.94	38.92	41.92
Mg^{2+}	27.98	41.15	35.39	32.10	48.56	41.98
NH_4^+	12.75	44.35	26.05	13.30	38.25	33.26
SO_4^{2-}	20.82	102.02	60.59	39.56	99.94	87.75
NO_3^-	2.42	6.94	4.03	3.71	4.35	4.19
Cl^-	3.39	27.36	16.36	11.28	18.62	15.23

总当量数多数相差很大,而且与南方不同的是阳离子偏差很多,这可能是未测 HCO_3^- 和有机酸的缘故^[2]。理论电导计算,得平均值为 $13.83\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 而实测电导平均值为 $11.99\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 两者相差为 $1.84\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

四、讨 论

1. 根据 1985 年 7 月和 12 月天池、岳桦和白山三站的大气监测资料表明, SO_2 、 NO 和飘尘浓度未超过国家规定的自然保护区污染浓度的限值, 长白山大气环境质量还是很好的。积雪融化后, 雪水透明清澈, 无沉淀物。长春市区雪水融化后, 雪水浑浊, 沉淀出不少烟尘和颗粒物。这是因为长春市大气污染比较严重。据 1984 年监测资料: 年日均值 SO_2 为 $0.043\text{mg}/\text{m}^3$, NO_x 为 $0.039\text{mg}/\text{m}^3$, 颗粒物为 $0.650\text{mg}/\text{m}^3$, CO 为 $1.122\text{mg}/\text{m}^3$ 。在采暖期, 煤烟尘排放量很大, 大量的煤烟颗粒物被雪花俘获后, 降落到地面, 增加了雪水的浑浊度。长白山大气很清洁, SO_2 、 NO_x 浓度很低, 气溶胶颗粒物比较少, 其沉降对于降水化学组分的贡献亦比较小。

2. 从表 2 积雪 pH 值的变化范围和平均值可知, 高山苔原带雪水的 pH 值变化范围为 5.31—6.17, 其平均值为 5.64, 接近清洁水的酸度 5.60, 说明高山苔原带雪水的洁净度。山顶雪水酸度比山下要大, 这与山顶云雾降水的酸度大于山下降水的酸度有相似之处。但这四个带雪水 pH 平均值都小于 7.0, 大于 5.6, 积雪呈弱酸性。

3. 从表 4-1、表 4-2 可知, 高山苔原带积雪化学组分无论阳离子浓度, 还是阴离子浓度均小于其他三个带。山地岳桦林带 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 的浓度比山地暗针叶林带稍高, 但其都是同一个量级。离子浓度随海拔升高, 浓度降低, 这可能与污染物浓度下降有一定的关系。

4. 土壤的酸度与积雪的酸度有一定的关系。山地针阔混交林带主要为山地灰化棕色森林土, pH 值为 6.0—6.5。山地暗针叶林带主要为棕色泰加林土, pH 值为 5.0—6.5。

山地岳桦林带土壤为土地弱生草隐灰化土，pH 值为 5.5—6.0。高山苔原带土壤为发生在火山灰上的薄层山地苔原土，pH 值为 6.0—6.5^[2]。这四个带的土壤虽然不同，但 pH 值在 5.0—6.5 之间，土壤的酸度呈弱酸性。土壤的酸度与土层本身的结构、植被等因素有一定的关系。一般认为雨雪 pH > 4.8，对土壤的影响可以不考虑。目前，这四个带的积雪酸度为弱酸性，对森林土壤酸化不会产生多大影响，但加强对降水酸度的监测，对保护长白山森林资源，生态平衡有一定意义。

5. 高山苔原带积雪 pH 平均值为 5.64，天池站雨水的 pH 平均值为 5.38，雨水的 pH 值小于积雪的 pH 值，而其化学组分，无论是单个离子浓度还是总离子浓度都大于积雪的离子浓度，有的大一个量级(表 5)。从表 1 可知，长白山大气中 SO₂、NO_x 和飘尘的浓度很低，空气很清洁，无论是雨水的冲刷，还是雪花的捕获，都不会给其化学组分带来很大的变化，雨水、雪水的酸度主要取决于降水云的酸度。雪是过冷云滴冻结产生的冰晶演变而成，由于过冷云中的冰晶效应，使云中云滴蒸发，冰晶凝华增长，当水分子向冰晶表面扩散

表 5 雨水和积雪离子浓度 (单位: μeq/l)

离子浓度	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻
雨 水	92.07	39.69	51.90	35.39	25.50	22.28	7.10	35.83
积 雪	25.06	13.05	13.97	24.69	11.09	15.62	3.87	6.49

时，相变释放出的潜热离开冰晶，于是有气溶胶颗粒在冰晶表面沉降，即产生所谓冰晶效应对污染物的消除作用^[4]。若冰晶通过凝华增长的水质部分相当“纯”，这将冲淡冰晶中原有的物质浓度。云中冰晶效应对降水中化学物质浓度具有冲淡作用，使得雪水的化学组分中离子浓度小于雨水的离子浓度，雪水的 pH 值大于雨水的 pH 值。有关云水化学对酸雨形成的机理，有待进一步探讨。

6. 表 6 给出了长白山和珠穆朗玛峰不同高度积雪样品中各种元素含量^[5]。从表 6 可知，无论是长白山，还是珠穆朗玛峰，峰顶的浓度都比下面低，从平均情况来看，长白山

表 6 不同高度积雪样品中各元素含量

地区	长 白 山				珠 穆 朗 玛 峰						备注
海拔 (m)	1600	1800	2000	2600	6500 东绒布冰川	7029 北坳	7450	8100	8600	顶峰	
K	1.65	1.34	1.16	0.98	1.54	0.38	0.58	0.77	0.08	0.08	} 单位 ppm
Na	0.72	0.65	0.65	0.30	0.22	0.27	0.71	0.75	0.06	0.09	
Ca	0.84	0.55	0.34	0.28	22.35	8.75	7.00	21.75	0.50	3.71	
Mg	0.51	0.43	0.51	0.30	2.33	0.63	3.25	4.94	0.21	0.24	
Cu	4.00	4.00	4.00	15.00	3.90	5.50	16.50	23.70	3.20	5.80	
Pb	110	150	40	150	6.70	17.40	60	24.70	9.80	17.20	} 单位 ppb
Zn	—	6.0	8.00	2.00	66.60	27.40	4658	13900	16	35	
Cd	—	—	—	—	0.10	0.10	4.30	1.10	0.10	0.10	

K^+ 、 Na^+ 的浓度大于珠穆朗玛峰, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的浓度小于珠穆朗玛峰。金属元素 Pb, 长白山大于珠穆朗玛峰, Zn, Cu 小于珠穆朗玛峰。它们之间的差异, 除受当地因岩石风化侵蚀产生的尘埃等影响外, 还要受到大气环流中空气污染物输送的影响, 一个地区的大气背景值, 受气象、气候等因素的影响很大。要详细地确定和区分大气降水中各种元素的主要来源是一个非常复杂的问题。但这些数据的积累, 为今后研究大气环境背景值提供了宝贵的资料。

五、小 结

1. 1985 年 12 月对长白山自然保护区的积雪考察资料表明: 高山苔原带、山地岳桦林带、山地暗针叶林带和针阔叶混交林带的 pH 值变化范围为 5.31—6.75, 均值为 6.07, 雪水酸度呈弱酸性。

2. 大气中 SO_2 、 NO_x 和飘尘的浓度均在国家规定的大气环境质量一级标准限值之内, 长白山自然保护区的大气环境质量是很好的。

3. 山顶大气污染物浓度很低, 空气清洁度很好, 气溶胶颗粒对降水化学组分影响很小, 积雪主要取决于降水本身的组分, 局地污染物的影响较小。

4. 通过逐步回归统计分析, SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 是影响雪水酸度的主要因子, 有关云水化学对酸雨形成的机理, 有待进一步探讨。

致谢: 延边州环境保护监测站李富雄、何炳站, 通化市环境保护监测站边政国、吉林省气象科学研究所隋波等同志参加积雪考察, 深表感谢。

参 考 文 献

- [1] 杨美华, 1981, 长白山的气候特征及北坡垂直气候带, 气象学报, 第 39 卷第 3 期, 317.
- [2] 赵殿五, 1983, 从能源和降水化学看我国的酸雨, 酸雨, 第 1 期, 5.
- [3] 黄锡畴等, 1959, 长白山北侧的自然景观带, 地理学报, 第 25 卷第 6 期, 435—436.
- [4] Winkler, P., 1984, "Observations on Acid Particles and Droplets in the Atmosphere" Chemistry of Particles, Fog and Rain. 161—162.
- [5] 王鼎新等, 1980, 珠穆朗玛峰地区大气环境本底初步探讨, 珠穆朗玛峰科学考察报告, 气象与环境, 科学出版社, 181.