

重庆地区云水和雨水酸度及其化学组分的观测分析

黄美元 沈志来 吴玉霞

(中国科学院大气物理研究所)

骆启仁 徐渝 张冬保 陈思龙

(重庆市环境科研监测所)

提 要

本文介绍了1985年9—10月份重庆地区云水和雨水酸度及其化学组分的观测分析结果。结果表明:虽然该地区的雨水比较酸,但空中云水却不酸;市区的雨水酸度略高于郊区。通过降水的化学组分分析,认为重庆地区严重的酸雨,主要是云下(或近地面)酸化过程形成的。

一、引 言

酸雨是一个重大的环境问题,我国西南地区酸雨较为严重。在国内,近几年很多科学工作者很重视酸雨这个课题,做了大量的观测分析工作,报道了不少观测结果,但都偏重于对地面雨水的观测研究^[1]。国外虽然对云水的酸度进行了许多观测,但是对云水和雨水同时观测分析的工作做得不多。为了了解西南地区云水和雨水状况,研究酸雨是在云中还是在云下形成的,中国科学院大气物理所和重庆市环境科研监测所合作,于1985年9月至10月在重庆地区,使用双水獭飞机,在国内首次进行了云中和地面相结合的酸雨综合观测,取得了宝贵的资料。本文对云水和雨水的酸度和化学组成进行初步的分析。

二、观测概况

我们使用大气物理所1984年研制的一种棒槽式云水收集器收集云水^[2]。在双水獭飞机的机身上方安装两个这样的收集器,在机舱内装有聚乙烯收集瓶,两个收集器可同时工作,飞机在云的不同部位飞行收集云水,约20—30分钟可取一份云水(约20ml),将云水样品装在聚乙烯瓶内,待飞机降落后,取出部分样品测试其pH值,剩余样品送到重庆市环境科研监测所作化学组分分析。

地面雨水的取样分别在市区和郊区两个测站。它们分别设在重庆市环境科研监测所

(东经 $106^{\circ}31'$, 北纬 $29^{\circ}33'$) 的试验楼顶平台上和重庆白市驿机场 (东经 $106^{\circ}21'$, 北纬 $29^{\circ}28'$) 的气象站楼顶平台上。后者位于市科研监测所的西南方, 中间隔着一座南北走向的歇乐山, 山高约 700m, 两测站直线距离约 20km。如果以磁器口—李家沱—朝天门组成的三角形代表市区范围, 则白市驿离市区的边缘约 14km。观测的方法是: 降水一开始就将口径 35cm 的塑料盆放在雨中, 一般情况下取样时间间隔为 10—15 分钟, 取样后算出其雨强。

飞机取样范围为北纬 $29^{\circ}22'—29^{\circ}39'$, 东经 $106^{\circ}21'—106^{\circ}41'$, 共飞行 17 架次, 40 个小时。观测飞行期间有 6 个雨日, 取得 20 个样品, 其中 12 份样品作化学组分分析。地面两测站共取 170 份样品, 对其中 25 份样品作了化学组分分析, 分析的主要项目为: SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , NO_3^- , HCOO^- , Cl^- , F^- , NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{++} , Mg^{++} 等。阴离子的分析是用美国产的 Dionex 2120i 离子色谱仪, 阳离子 NH_4^+ 用国产 721 分光光度计 (纳氏靛比色法) 测试, K^+ , Na^+ , Ca^{++} 和 Mg^{++} 用日立 180—70 原子吸收分光光度计, pH 值用 Beckman $\phi 71$ 型酸度计测试。

三、云水和雨水的酸度

重庆市 9 至 10 月份一般是静风或西南风, 风速不大, 因此, 可以认为市区的污染物不容易传输到上风方的白市驿。我们将重庆市地区云水和雨水的 pH 值变化范围列在表 1。表 1 中雨水的 $\overline{\text{pH}}$ 是 H^+ 表示雨量加权平均值, 云水中由于没有同时测量云含水量, 云水中 $\overline{\text{pH}}$ 是 pH 的算术平均值。从表 1 中可以看到: 云水总平均 pH 值高于 5.60, 而雨水低于 4.50。云水中 pH 的测量值 65% 大于 5.60, 最高值为 7.82, 最低值为 4.88。雨水中测得 pH 最高值, 在市区为 5.18, 郊区为 5.77, 都小于云水中测到的最高值。雨水中测得的 pH 最低值, 市区为 3.07, 郊区为 3.27, 都低于云水中的最低值。每天观测的云水的 $\overline{\text{pH}}$ 值, 最高值和最低值都大于雨水中的相应值。我们还将同一时段内观测的云水、雨水的 $\overline{\text{pH}}$ 值作了比较, 其结果也是这样 (见表 2)。

重庆地区雨水酸度普遍高于空中云水酸度的事实, 说明重庆地区严重的酸雨是雨水

表 1 重庆地区云水和雨水的 pH 值

观测 日期	云 水			市区雨水			郊区雨水		
	$\overline{\text{pH}}$	pH 范围	样品数	$\overline{\text{pH}}$	pH 范围	样品数	$\overline{\text{pH}}$	pH 范围	样品数
9 月 16 日	5.07	4.88—5.25	5	3.84	3.26—5.18	6	—	—	—
9 月 17 日	5.83	5.26—6.40	2	—	—	—	4.30	4.01—4.58	9
9 月 19 日	6.53	5.47—7.53	5	4.37	3.74—4.59	14	4.15	3.74—4.26	23
9 月 21 日	6.01		1	3.67	3.53—4.85	14	3.87	3.73—4.20	10
9 月 22 日				4.39	3.92—4.63	6	4.70	4.36—5.06	15
9 月 26 日				4.16	3.75—4.63	10	4.15	3.90—4.78	21
9 月 27 日	7.55	7.32—7.82	3	4.62	4.54—4.63	2	5.32		1
10 月 2 日	5.98	5.79—6.16	2	3.60	3.08—3.98	8	4.07	3.27—5.77	21
平均	6.16	4.88—7.82		4.06	3.08—5.18		4.31	3.27—5.77	

表 2 同一时段内云水 (CW) 和雨水 (RW) 的 pH 值

观测时间	市 区			观测时间	郊 区		
	$\overline{\text{pH}}$	pH 范围	样品数		$\overline{\text{pH}}$	pH 范围	样品数
9月16日 CW ⁹⁴⁰ -10 ³⁰	5.17	5.08—5.25	2	9月19日 CW ⁸³⁴ -8 ⁴⁴	7.53		1
RW ⁸⁴⁴ -11 ³⁰	4.51	4.27—5.16	2	RW ⁸³⁰ -8 ³⁰	4.21	4.20—4.21	2
CW ⁸⁴⁴ -10 ³⁴	6.04	5.60—7.27	3	CW ¹⁰³⁶ -11 ⁰³	5.53	5.47—5.60	2
9月19日 RW ⁸⁴⁴ -11 ⁰⁰	4.51	4.36—4.59	6	9月19日 RW ¹⁰⁴⁰ -11 ¹⁰	4.08	4.04—4.20	2
10月2日 CW ¹³⁰⁶ -14 ⁰⁰	5.93	5.79—6.16	2	9月21日 CW ¹³⁰⁹ -13 ³⁷	6.01		1
RW ¹³⁰⁰ -13 ³⁰	3.82		1	RW ¹²³⁷ -12 ⁴⁰	3.60		1

降落过程中酸化的。

市区雨水和郊区雨水的酸度略有差别。市区雨水中仅 9 月 16 日观测中一个样品的 pH 值为 5.18, 其它样品的 pH 值都在 5.0 以下, 87% 样品的 pH 值在 4.5 以下, pH 值大于 5.6 的未观测到, 而郊区雨水样品 pH 值大于 5.0 有 5 个, 其中有 2 个样品的 pH 值大于 5.60, 最大的为 5.77。市区雨水 pH 值最小值为 3.07, 郊区为 3.27。除了 9 月 19 日市区雨水 $\overline{\text{pH}}$ 值略比郊区的 pH 值高外, 其它日子观测到的雨水的 $\overline{\text{pH}}$ 值, 市区都小于郊区。另外, 我们将所观测到的雨水样品的 pH 值分为 3.00—3.50, 3.50—4.00, 4.00—4.50, 4.50—5.00, 5.00—5.60 和大于 5.60 等 6 个范围, 分别计算各 pH 范围的降雨时间占总降雨时间的百分比, 其累积百分比表示在图 1 中。在市区, pH 值小于 4.00 的降水时间占整个降水时间的 54%, 郊区为 42%, pH 值小于 3.50 的降水时间市区比郊区多 10% 左右。从以上的分析可以看出: 重庆市区雨水的酸度比郊区雨水略高。

另外, 将 08—15 时以 1 小时时间间隔分档, 并将各单位时段内的 pH 值加权平均, 得到每小时 $\overline{\text{pH}}$ 值的变化图 (图 2a), 发现 $\overline{\text{pH}}$ 值有日变化, 一般来说 10—13 时 pH 为低值时段, 而地面 SO₂ 浓度 (图 2b) 观测表明, SO₂ 浓度的峰值也在这一时段内, 看来在雨水酸度的日变化中, pH 值的低值对应于 SO₂ 浓度的高值, 说明重庆地区的雨水酸度受 SO₂ 的影响较大, 当然 pH 值和 SO₂ 之间关系, 不是简单的对应关系, 它们之间的关系较为复杂。

我们还注意到在一次降雨过程中 pH 值的变化, 重庆地区与其它地区有较大不同, 除 9 月 16 日观测到雨水样品的 pH 值的极值变化从 3.26 到 5.18 变化约 2 个 pH 值单位以外, 其它各次降水过程中 pH 值的极值变化为 1 左右, 即 H⁺ 浓度差别仅为一个量级, 郊区雨水中 H⁺ 浓度变化还要小, 一般不到一个量级。在浙江宁波等地观测表明, 一次降雨过程中 H⁺ 浓度可相差 3 个量级^[9], 说明重庆地区的雨水酸度在一次降雨过程中比较稳定少变。这可能与重庆秋季雨小, 雨强变化不剧烈有关。

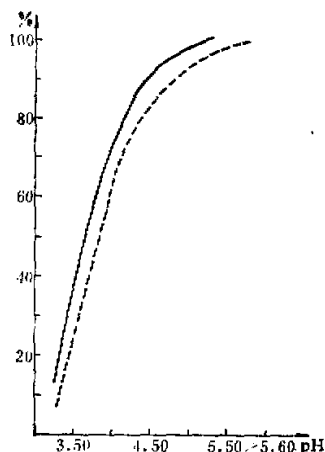


图 1 不同 pH 值的时间累积百分比
——市区雨水 --- 郊区雨水

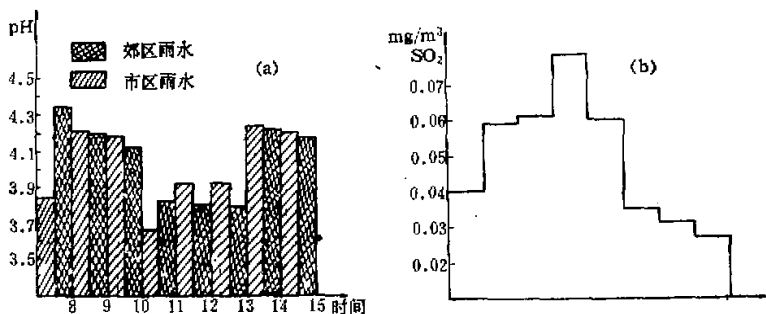


图2 pH值和SO₂随时间的变化
(a) pH值随时间变化 (b) SO₂随时间变化

四、雨水 $\overline{\text{pH}}$ 值与雨强的关系

表3分别给出市区、郊区两地不同雨强对应的 $\overline{\text{pH}}$ 值。雨强小于 2.0mm/h, $\overline{\text{pH}}$ 值都小于 4.00, 就 $\overline{\text{pH}}$ 值小于 4.00 而言, 雨强越小, 出现的频率越高, 随着雨强的增大, $\overline{\text{pH}}$ 值小于 4.00 的出现频率显著减小。当雨强小于 0.5mm/h 时, 小于 4.00 的 $\overline{\text{pH}}$ 出现频率在市区为 52.6%, 郊区为 48.1%。当雨强在 0.5—2.0mm/h 时, 其出现频率在市区减小到 25%, 郊区减小到 34.8%, 当雨强达到 2—3mm/h 时, 两测点 $\overline{\text{pH}}$ 值小于 4.00 的酸雨出现的频率仅有 12.5%, 当雨强大于 2.0mm/h 时, 雨水的 $\overline{\text{pH}}$ 值大于 4.36。当雨强大于 3 mm/h 时, 市区和郊区都没有观测到 $\overline{\text{pH}}$ 值小于 4.00 的酸雨。从市区和郊区的雨水酸度的观测结果看到, 雨水酸度随着雨强的增大而减弱, 雨强小时, 雨水的 $\overline{\text{pH}}$ 值较小, 雨强大时, 雨水的 $\overline{\text{pH}}$ 值变大。图3给出的9月21日的个例中, 这种特征看得很清楚, 雨强出现的峰值和谷值与 $\overline{\text{pH}}$ 值出现的峰值和谷值基本上相对应, 表明雨强和 $\overline{\text{pH}}$ 值有正相关的趋势。根据对宁波1983年5月、8月降水的雨滴谱及其对应雨水 $\overline{\text{pH}}$ 值的分析, 推算出各类大小雨滴的 $\overline{\text{pH}}$ 范围, 发现雨滴越小, 酸度越高^[9]。宁波的雨水酸度与雨强的关系和重庆是一致的。我们知道, 雨强大小在很大程度上决定于雨滴的大小, 雨强小, 一般来说雨滴的平均直径较小, 或者说小雨滴较多, 而小雨滴的比截面(即雨滴的面积与体

表3 雨水 $\overline{\text{pH}}$ 值与雨强的关系

	市 区				郊 区			
雨强 mm/h	<0.5	0.5—2.0	2.0—3.0	≥3.0	<0.5	0.5—2.0	2.0—3.0	≥3.0
雨水 $\overline{\text{pH}}$ 值	3.66	3.98	4.37	4.50	3.89	3.99	4.36	4.88
样 品 数	19	28	8	2	27	46	16	11
pH<4.00 的频率(%)	52.6	25.0	12.5	0	48.1	34.8	12.5	0

雨水中 SO_4^{2-} 的含量却占阴离子总当量的 14%，所有地面雨水的样品中都测到 SO_4^{2-} 。这很可能是雨滴降落过程中，经过污染层， SO_2 溶于水滴而又未来得及氧化为 SO_4^{2-} 的结果。市区和郊区雨水中， Cl^-/Na^+ 的质量比平均为 1.5 和 1.3，接近海水中 1.8 的比值，在地面雨水中 Cl^- 和 Na^+ 的离子当量大致平衡。看来重庆地区基本上没有受氯污染。云水中的 Cl^- 比雨水中 Cl^- 略多，氯主要来自自然源，随气流由空中传输来的。

SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的当量之比在云水、市区雨水和郊区雨水中分别为 12.3, 10.1 和 10.5，说明重庆酸雨中以硫酸为主。这种情况与美国和西欧的酸雨特性不同^[4]；那里的雨水中此比值在 0.8—3.5 之间。我们还注意到与 1982 年重庆地面酸雨化学组分相比， $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ （当量比）的比值有所减小（原来为 13 左右），相对而言，说明重庆地区硝酸对雨水酸性贡献有所提高。此外， HCOO^- 与 NO_3^- 的比值在市区和郊区的雨水中分别为 0.90 和 0.93，说明对雨水的酸性贡献，有机酸与硝酸为同一量级。

另外，从空中到地面， NH_4^+ 由 $34.1\mu\text{eq/l}$ 增加到 $130\mu\text{eq/l}$ 左右，地面雨水中 NH_4^+ 的显著增多，可能是气溶胶和大气中的 NH_3 溶解于水所致。空中碱金属离子浓度不小，与地面差不多，有的还大，特别是 Na^+ 的浓度在云水中大于雨水中，原因有待进一步分析。

以上是空中水和地面水的平均情况，下面看一看 9 月 19 日一次个例。9 月 19 日从早上起到下午一直有雨，地面观测为层积云降水，8 时 47 分到 11 时降雨量为 3.5mm，平均雨强为 1.5mm/h，飞机于 8 时 30 分起飞，11 时 03 分降落，分别在 1300m, 2700m 和 3450m 三个高度上取得云水样品，在飞机上观测到：云为两层，下层是层积云，碎积云云底在 500m 左右，上层为高层云，底部约在 3300m 左右，两层云之间有间隙，没有全部连接在一起，2700m 高度上取到的是从高层云中降下的雨水。上述三个高度的云水和地面雨水化学组分分别列于表 5。在表 5 中我们首先注意到从空中到地面，随着高度的降低，阴阳离子总量都显著地增加，这和国外某些观测结果类似^[5]。在 3450m—1300m 云水中， SO_4^{2-} ， NO_3^- 等主要酸性离子的浓度是低的，变化也不大，碱性离子 NH_4^+ ， Mg^{2+} 也是如此。但是 Ca^{2+} ， Na^+ 从 3450m 到 1300m 却增加了，特别是在 1300m 左右增加得比较多。云水的 pH 值为 5.60—7.27。从 1300m 到地面， SO_4^{2-} ， SO_3^{2-} ， NO_3^- 和 NH_4^+ 明显增加，特别是 NH_4^+ ，由 1300m 的 $12.08\mu\text{eq/l}$ 增加到 $89.36\mu\text{eq/l}$ ， NH_4^+ 离子的增加，主要是近地面层 NH_3 和气溶胶的增加所致。重庆环境科研监测所对大气 NH_3 和 SO_2 的观测，发现 600—800m 低空，气态氮浓度最大，600m 以下 SO_2 的浓度不仅高，变化也小，即使受雨

表 5 9 月 19 日云水和雨水中离子浓度 ($\mu\text{eq/l}$)

	F^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	SO_3^{2-}	HCOO^-	Na^+	NH_4^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	H^+	(pH)	$\Sigma[-]$	$\Sigma[+]$
3450m	2.36	19.14	1.76	35.35	—	—	42.28	8.92	1.92	38.02	—	2.51	(5.60)	58.61	93.64
百分数	4.0	32.7	3.0	60.3	—	—	45.1	9.5	2.1	40.6	—	2.7			
2700m	6.95	50.35	1.77	29.98	—	—	91.94	9.37	7.78	78.89	5.51	0.56	(6.79)	89.05	193.65
百分数	7.8	56.5	2.0	33.7	—	—	47.5	4.8	4.0	40.7	2.8	0.1			
1300m	11.00	49.92	4.72	55.69	—	—	200.17	12.08	14.09	84.93	6.49	0.05	(7.27)	121.33	337.81
百分数	9.1	41.1	3.9	45.9	—	—	65.2	3.6	4.2	25.1	1.9	0.0			
地面	16.74	10.68	10.61	169.22	27.73	11.68	—	89.36	1.27	60.98	89.77	100	(4.00)	246.66	337.38
百分数	6.8	4.3	4.3	68.6	11.2	4.7	—	26.5	0.4	18.1	25.4	29.6			

水的冲刷,在 450m 处 SO_2 的浓度也达 $0.15\text{mg}/\text{m}^3$ 。在 NH_3 高的地方, NH_4^+ 也高。由于 NH_3 溶解于水形成 NH_4^+ , 会提高二氧化硫转化成亚硫酸的转化率, 也即提高大气中硫酸的生成。从这个个例来看, pH 值的降低, 雨水的酸化主要是在 1300m 以下的近地面层, 从 H^+ 的浓度远大于 SO_4^{2-} 的浓度来看, 除了 SO_2 溶于水产生亚硫酸外, 还有氧化过程产生的硫酸。雨水通过近地面层, SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , HCOO^- , NH_4^+ , NO_3^- , Mg^{2+} 等离子都有明显的增加, 表明这是一层含有 SO_2 和硫酸盐、硝酸盐气溶胶等的污染层, 它主要是局地源。理论计算¹⁾也表明有一定氧化剂存在时, 只需几百米厚度的大气污染层就可使雨水酸化, 使 pH 值从 5.60 下降到 4.2 以下。另外从表 5 还可以看到, 从 3450m 到 1300m 之间, 积聚着较多的碱金属离子 (如 Na^+ , Ca^{2+} , K^+ 和 Mg^{2+}), 它们的浓度比近地面高得多, 这些碱金属的大量存在, 使空中的云水和雨水不呈酸性。

六、分析与看法

以上的观测分析结果表明, 空中云水(或雨水)不酸而地面雨水比较酸。地面雨水的酸度又随着雨强的减小而增大。这些事实令人信服地表明, 重庆地面较为严重的酸雨主要是雨滴在近地面层降落过程中酸化的, 或者说低空雨滴冲刷过程是主要的酸化过程。

从空中云水和地面雨水的化学组成, 可以分析出可能的酸化过程。从空中到地面的雨水中阴离子 SO_4^{2-} 和 SO_3^{2-} 明显增加, 说明 SO_2 溶于水后的液相氧化过程起主要作用, 地面 NH_4^+ 的增加又加快了这一过程。近地面层 SO_2 , NH_3 和气溶胶溶度较高, 而且初步观测表明, 气溶胶中的小粒子的 pH 值小于 5.0, 化学成分又以 SO_4^{2-} , NH_4^+ 为主, 雨滴下落过程中吸收污染气体, 进行氧化, 并且与这些粒子相碰并, 造成到达地面的雨水中 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 的离子浓度显著增大, 引起雨水的酸化。

参 考 文 献

- [1] 西南地区酸雨污染问题的研究课题组, 1984, 重庆、贵阳地区酸雨状况及分析, 酸雨, 第 1 期(总第 3 期), 1—7.
- [2] 沈志来、宁天山、黄美元、吴玉霞, 1988, 云水收集器及其观测结果的简要分析, 大气科学, 第 12 卷, 第 1 期, 99—102.
- [3] 何珍珍等, 1985, 雨水酸度与降水物理特性的关系, 大气科学, 第 9 卷, 第 4 期, 442—446.
- [4] J. W. Munger, 1982, chemistry of atmospheric precipitation in the northcentral United States; Influence of sulfate, nitrate, ammonia and calcareous soil particulates, *atmo. Environ.* vol. 16, No. 7, 1633—1645.
- [5] Peteruchuk O. P. and Drozdova V. M., 1966, On the chemical composition of cloud water, *Tellus*, 18, 280—286.

1) 刘仲仁、黄美元, 1988, 云下雨水酸化过程数值模拟及重庆酸雨形成机理的探讨, 大气科学六十周年纪念刊, 待发表。