

上海地区云水和雨水酸度 及化学组分分析

沈志来 黄美元 吴玉霞 何珍珍

(中国科学院大气物理研究所)

邵德明 沈爱华 张 维

(上海气象局科研所)

提 要

1986年6月中旬至7月上旬,中国科学院大气物理研究所与上海环保所和上海气象研究所合作对上海地区的雨水和云水进行了综合观测.结果表明:上海市区雨水酸度大于郊区雨水的酸度;该地区市区、郊区以及云水的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 当量浓度比分别为 9.9、14.2 和 5.8; 上海地区的酸雨形成既有云下“冲刷”过程,又有云中“雨洗”过程;酸性物质的来源既有局地源,又有长距离输送源.

一、引 言

酸雨是当今世界面临的重大环境污染问题之一,日益引起人们的关注.研究表明,酸雨的形成机制非常复杂,目前较流行的理论是将酸雨形成过程大致分成云内雨洗(rain out)过程和云下冲刷(wash out)过程.前者是水汽凝结在含有硫酸盐、硝酸盐和氯化物等凝结核上成为云滴,云滴吸收 SO_2 , NO_x , CO_2 , NH_3 和气溶胶粒子并进行化学反应,以及液滴在形成云雨滴过程中互相碰并而结合在一起;后者则是云下微量物质被雨滴从大气中捕获、吸收和化学反应的过程^[1,2].因此,要更好地研究这两个过程,光靠地面雨水资料是不够的,还需了解空中云水的酸度及化学组成,此外,为确定致酸物质的来源,也要求有地面和空中的联合观测资料.为此,继1985年与重庆市环科所合作在国内首次进行了重庆地区空中和地面酸雨综合观测之后^[3],1986年我们又与上海市环保所和上海市气科所合作,对上海地区进行了地面和空中酸雨综合观测研究.本文介绍这次观测和分析结果,并对上海地区酸雨的来源和形成机制作初步探讨.

二、观测概况

地面观测点有两处, 一是市区的少年宫, 另一处设在郊区的龙华机场。降雨一开始就将口径 35 cm 的塑料盆放在雨中, 取样时间一般为 10—20 min, 依雨强不同而定。

飞机云水取样使用中国科学院大气物理研究所自行研制的云水收集器^[4], 7 支长 192 mm, 迎风面开有 1.5 mm 宽槽的收集器垂直安放在机身上。飞行时, 云滴撞击在细槽上并顺之流入集液器内, 通过导管流入取样瓶中。整个收集器的取样面积为 2016 mm²。整个云水收集器与样品接触部分由“塑料王”制成, 对样品无污染。

高空观测使用一架装置了云水收集器等的双水獭型飞机, 试验期间共飞行 8 天 17 架次, 飞行高度 500 至 3400 m, 根据不同要求, 选择不同高度飞行。平均飞行速度为 110 n mile/h, 飞行路线有三条: A. 市区上空; B. 穿越市区的崇明—松江及嘉定—市区—南汇; C. 市区下风的南汇—金山及奉贤—青浦。飞机降落后, 取出部分云水样品作 pH 值及电导率测定, 其余样品送上海市环保所做化学组分分析, 从 6 月 20 日至 7 月 13 日, 共进行了 23 天的观测, 其中雨天 13 天, 在龙华机场站和少年宫站共取得 235 份资料, 云水样品 42 份。

化学组分分析包括 SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , NO_3^- , HCO_3^- ; Cl^- , F^- , NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{++} 和 Mg^{++} 。

观测期间, 同时有风向、风速、温度、湿度等气象要素的观测。这段时间, 上海地区的天气形势是, 从 6 月中旬至 7 月上旬, 全区基本上在静止锋天气系统控制下, 高空盛行西南风, 地面为东北及偏东风。

三、结果和讨论

1. 雨水的酸度

少年宫站和龙华机场站观测的雨水 pH 值处理后的结果列于表 1, 其中龙华机场站的 pH 平均值是 H^+ —雨量加权平均值, 少年宫站由于没有雨量记录, 因此该站的 pH 值是 pH 的算术平均值。分析表 1 可以发现, 少年宫站雨水 pH 值的平均值和最小值都低于龙华机场站的对应值, 酸雨 ($\text{pH} < 5.6$) 出现的频率, 则少年宫站远高于龙华机场站的对应值。图 1 为雨水 pH 值分布直方图, 可以看出, 少年宫站的小 pH 值降

表 1 上海地区雨水 pH 的有关参数

	少年宫 pH		龙华机场 pH	
最小值	3.24		3.54	
最大值	7.69		9.80	
算术平均值	5.08 *	4.70 **	6.19 *	4.86 **
雨量加权平均值			4.80	
出现酸雨的频率	59.2%		29.1%	
样品数	120		134	

水次数比龙华机场站多得多。将两站同一天相同时段的 pH 平均值及出现酸雨的频率列于表 2 中, 可以看出, 多数情况下, 少年宫的雨水 pH 平均值都低于龙华站的对应值。酸雨出现的频率, 市区大于郊区, 说明上海市区的酸雨比郊区严重。

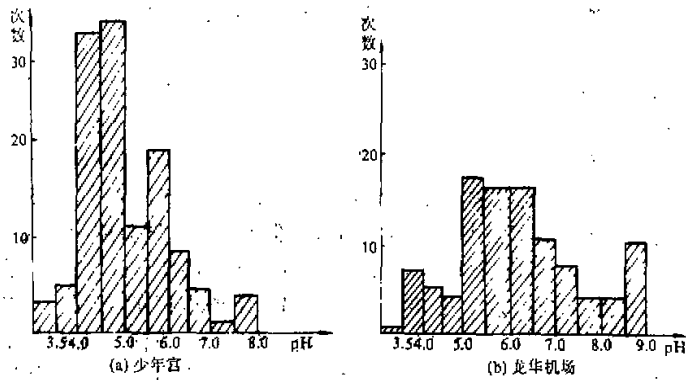


图 1 雨水 pH 值分布直方图

表 2 同一时段两观测站酸雨出现频率表

日期	少年宫 (市区)			龙华机场 (郊区)		
	时间	pH<5.6 (%)	$\overline{\text{pH}}$	时间	pH<5.6 (%)	pH
6 月 21 日	12:20—19:00	100	4.04	11:25—18:20	83.3	4.63
6 月 23 日	18:55—19:55	66.7	5.51	18:55—19:55	0	6.54
6 月 29 日	9:45—13:34	0	5.99	9:45—14:53	50	5.63
7 月 4 日	6:00—次日 0:10	91.7	4.53	6:00—次日 0:10	40	5.60
7 月 6 日	10:40—19:30	100	4.54	11:00—20:00	46.2	5.57

我们统计做出了龙华站的降雨过程中 pH 值随时间变化曲线, 即将每次降雨过程从开始到结束平均分成 10 个时段, 将所有雨日的相同时段的 pH 值用 H^+ —雨量加权求出平均值, 并以此平均值与相应时段做曲线, 如图 2。可以看出, 降水初始时段雨水 pH 值较大, 随后 pH 值下降, 并在 5.0 左右波动, 其原因可能是由于大气中含有一定量的飘尘, 具有碱性缓冲作用, 因此, 开始降水时雨水受之影响, pH 较高, 随着降水的冲刷作用, 气溶胶量减少, 中和能力减弱, 雨水受之影响也随之减弱。因此, 降水过程中 pH 值随时间的变化是由高到低, 并在某一低值附近波动, 长沙市的降水过程也有类似的 pH 值随时间的演变趋势^[5]。

龙华站 13 个雨日中, 8 天出现过 $\text{pH}<5.6$ 的降水, 且一天中 $\Delta\text{pH}>1$ 的有 9 天, 最大的 ΔpH 为 4; 少年宫 5 个雨日都出现过酸雨, $\Delta\text{pH}>1$ 的有 3 天, 这与重庆地区情况不同, 那里一次降水过程中都是 $\Delta\text{pH}<1$, 意味着上海地区雨水酸度在一次降水过程中波动性较大。

我们曾多次观测到碱性雨。龙华站 13 个雨日有 4 天的平均 pH 值大于 7.5, 观测值最高为 9.8; 少年宫 6 月 29 日和 7 月 4 日两天 130 个测值中, 9 次出现 pH 值大于

7, 这种现象的原因可能是工厂排放的大量碱性物质造成的。分析龙华站资料发现, 当雨水 pH 值大于 7 时, 对应的 Ca^{++} 浓度为 17.34 mg/L , 远大于 5.06 mg/L 的本站平均 Ca^{++} 浓度值。少年宫站的情况也类同, 在 130 个观测值中, $\text{pH} > 6.8$ 时, 对应的 Ca^{++} 浓度平均值为 7.11 mg/L , HCO_3^- 浓度为 8.33 mg/L , 都大于少年宫的 Ca^{++} 平均浓度值 1.20 mg/L 和 HCO_3^- 浓度值 1.10 mg/L , 当然形成碱性雨的原因很多, 这方面的问题有待于进一步研究。

2. 降水的 pH 值和雨强的关系

将降水的雨强分成 6 个范围, 分别计算各个范围内的 pH 平均值和酸雨出现的频率, 结果列于表 3, 可以看出, 随着雨强的增大, pH 平均值有变小的趋势, 而且降水出现酸雨的频率也变大, 在雨强为 $1-2.5 \text{ mm/h}$ 达到极值, 然后随着雨强的增大, pH 平均值逐渐增大, 酸雨出现频率逐渐减小。因此, 雨水的 pH 值和雨强大小不是简单的正相关或负相关关系, 这可能是

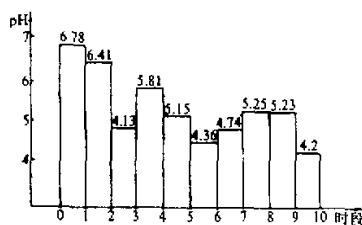


图2 降水过程 pH 值随时间变化图

表 3 龙华机场雨水 pH 值和雨强的关系

雨强 mm/h	<0.5	0.5—1	1—2.5	2.5—5.0	5.0—10	>10
雨水 pH 值	6.66	6.15	5.40	5.91	6.47	6.89
样品数	20	18	15	14	18	20
pH<5.6 的频率	25%	11.11%	60.0%	50.0%	27.8%	30%

由于云下既有酸化过程, 又有碱化过程造成的。当云下以酸化过程为主时, 由于小雨滴的比截面较大雨滴大, 雨滴在降落过程中吸收 SO_2 等气体, 从而引起雨滴中离子浓度变化时, 小雨滴比大雨滴变化大, 所以雨强小时降水 pH 值较低, pH 值与雨强有正相关的趋势。在碱化过程中, pH 值与雨强呈负相关的趋势。由于这两种过程的综合作用, 出现了表 3 的统计结果。

3. 雨水和云水的化学组分

图 3 分别为少年宫和龙华机场的电导率分布直方图。表 4 为两站电导率的有关参数; 表 5 是两站雨水云水的化学组分。

表 4 龙华和少年宫站电导率的有关参数

单位: $\mu\text{S}\cdot\text{cm}$

	最大值	最小值	平均值	样品数
龙 华	199.7	3.8	46.0	119
少年宫	164.8	5.6	35.5	102

雨水的电导率是衡量雨水溶解电解质物质多少的尺度, 其值越大, 总溶解物质越

表 5 云水、雨水的化学组分

单位: $\mu\text{eq/L}$

云		K^+	Na^+	Ca^{++}	Mg^{++}	F^-	Cl^-	SO_4
水	最大值	58.97	234.78	796.02	131.15	211.05	247.32	575.00
	最小值	8.21	24.78	5.0	104.16	3.68	12.68	62.90
	算术均值	12.33	50.78	94.53	16.66	28.00	51.41	124.64
龙华机场	最大值	66.50	117.39	2050.00	108.34	372.63	217.18	1237.50
	最小值	0.51	0.74	6.50	0.42	0.53	0.28	3.34
	算术均值	10.46	25.07	315.82	17.78	40.32	27.41	164.94
少年宫	加权均值	8.06	18.04	240.85	12.71	35.16	19.41	114.52
	最大值	66.67	300.00	90.00	150.00	94.21	239.15	454.16
	最小值	0.57	0.34	5.00	0.42	0.11	1.13	20.84
	算术均值	12.02	12.65	59.10	7.54	13.05	21.78	113.69
云		NO_3^-	HCO_3^-	NH_4^+	H^+	$\Sigma(+)$	$\Sigma(-)$	
水	最大值	96.61	429.84	605.56	66.07			
	最小值	8.06	55.41	19.44	0.039			
	算术均值	21.66	82.77	89.17	0.81	264.28	308.48	
龙华机场	最大值	149.52	1223.61	220.55	288.40			
	最小值	1.13	2.62	3.60	0.0002			
	算术均值	11.58	179.51	70.94	0.646	440.72	428.76	
少年宫	加权均值	8.18	163.75	50.61	15.85	346.12	341.02	
	最大值	37.10	334.43	310.55	575.44			
	最小值	1.13	0.08	7.22	0.020			
	算术均值	11.59	56.77	84.06	8.32	183.69	216.88	

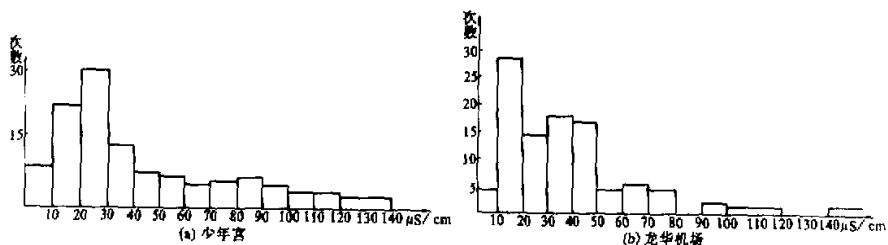


图 3 少年宫和龙华机场电导率分布直方图

多。从图 3 看出,少年宫站出现大电导率(大于 $70 \mu\text{S/cm}$)的次数比龙华站多;但龙华站电导率平均值却大于少年宫站的对应值。表 5 表明,龙华站总离子当量浓度大于少年宫站的相应值,从表 5 可以发现造成这一现象的原因是龙华站 Ca^{++} 及 HCO_3^- 的浓度特别高,分别是少年宫站对应值的 5.3 倍和 3 倍,其他离子的当量浓度相差不大。龙华站 Ca^{++} 和 HCO_3^- 浓度高是由于该测站附近东北方向有水泥厂,在整个观测期间上海盛行东北及东风,该厂排放的尘埃导致了上述结果。

从表 5 看出, 两站雨水中 Ca^{++} 与 NH_4^+ 之和, HCO_3^- 与 SO_4^{--} 之和的当量浓度各占总阳离子和总阴离子浓度的绝大部分(算术平均); 龙华站 Ca^{++} 与 NH_4^+ 之和占阳离子总当量浓度的 87.8%, SO_4^{--} 与 HCO_3^- 之和占阴离子总当量浓度的 80.3%; 少年宫站的情况大致相同, 分别为 77.9% 和 78.6%。同时还看出, 阴阳离子总当量浓度相差不大, 龙华站和少年宫站分别为 4.7% 和 10.0%, 云中为 13.4%。

表 6 云水、市区和郊区雨水 pH 比较

日期	云 水				市区雨水				郊区雨水			
	pH	pH 值范围	pH<5.6 (%)	样品数	pH	pH 值范围	pH<5.6 (%)	样品数	pH	pH 值范围	pH<5.6 (%)	样品数
6 月 29 日	6.42	6.25—6.83	0	9	6.06	5.77—7.69	0	29	5.58	5.10—6.51	41.2	17
7 月 4 日	6.39	6.78—7.41	0	4	4.52	4.05—6.21	90.3	72	4.85	3.86—8.12	40.0	25
7 月 6 日	5.68	5.40—6.09	25	4	4.54	4.00—4.94	100	16	5.04	4.11—6.55	4.21	19
7 月 7 日	5.83	5.65—6.16	0	2					6.71	6.69—6.73	0	2
7 月 8 日	4.83	4.28—5.72	87.5	8					4.22	4.03—6.12	42.9	7
7 月 11 日	6.55	6.35—7.06	0	4					7.64	7.29—8.68	0	12
平均	5.49		25.8	31	4.75		70.1	117	5.17		25.6	82

表 6 给出同一天云水、市区和郊区雨水的 pH 值。比较这 6 天的资料表明, 平均地说, 云水 pH 值高于地面雨水相应值, 但仔细分析发现在不同条件下有不同的结果, 其中 3 天(6 月 29 日, 7 月 4 日和 7 月 6 日)雨水 pH 平均值及最低值小于云水的相应值, 另外两天(7 月 7 日和 7 月 11 日)则相反, 云水的 pH 平均值及最低值都小于市区和郊区雨水的对应值。上述现象说明在不同条件下, 上海地区的雨水酸化机制, 或者是云下冲刷为主, 或者是云内雨洗(rain out)为主, 因此, 决定出现“冲刷”过程为主还是“雨洗”过程为主的条件是一个值得进一步研究的问题。

我们在 3000 m 高度处测到 $\text{pH} = 4.85$, 这可能是远距离输送的结果。综合上述事实, 可以说上海地区的酸雨来源和致酸过程较为复杂。致酸物质既有局地源又有长距离输送的结果; 致酸过程既有云内雨洗过程为主, 又有云下冲刷过程为主。

一般认为 Cl^- 和 Na^+ 来自海盐, 从表 7 可以看出, 郊区雨水和云水中的 Cl^-/Na^+ 质量比均在 1.6—1.7 之间, 接近海水的 1.8, 说明郊区基本上没有氯污染; 市区雨水中 Cl^-/Na^+ 质量比为 2.9, 可以认为市区存在一定程度的氯污染。

表 7 几种离子浓度的比较

	Cl^-/Na^+ (质量比)	$\text{SO}_4^{--}/\text{NO}_3^-$ (当量浓度)	$\text{HCO}_3^-/\text{NO}_3^-$ (当量浓度)
龙华机场	1.66	14.2	15.2
少年宫	2.66	9.9	4.9
云 水	1.56	5.8	3.8

上海两地面站的 NO_3^- 很接近, 平均为 $11 \mu\text{eq/L}$, 与世界高值地区荷兰 $80.65 \mu\text{eq/L}$ 相比是低的, SO_4^{--} 与 NO_3^- 的当量浓度比, 市区、郊区和云水的比值分别为 9.9、14.2 和 5.8, 如表 7。与重庆($\text{SO}_4^{--}/\text{NO}_3^-$ 当量浓度比 = 12) 及美国和西欧($\text{SO}_4^{--}/\text{NO}_3^-$ 值为 0.8—3.5)^[3] 相比较发现, 平均地说, 上海地区类似于

重庆, 即致酸物质以硫酸为主, 不象美国及西欧一些地区硫化物和氯化物对雨水的致酸作用基本相同。不过, 上海地区市区雨水酸度受氯化物影响略大些, 估计与市区汽车排放的大量含氮化合物有关。

表 8 列出了地面至 2500 m 各层云水的离子浓度, 从云水离子浓度垂直分布来看, 500 m 高度层的各种离子浓度居各层首位, 与重庆的观测结果相类似, 这主要是云底附近常常是气溶胶和各种凝结粒子的汇集区, 产生于局地污染源的各种粒子, 随辐合气流上升, 进入云中, 致使云底部出现离子浓度的最大值。

从表 8 可以看出, 两种主要致酸物 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的浓度都随高度递减, 其它离子浓度随高度不规律变化, 但是总正离子浓度、总负离子浓度, 它们之和以及它们之差都随高度递减, 这与重庆的观测结果^[3]及 Peterchuk^[6]的结果相类似。

4. 小结

1) 上海市区雨水酸度大于郊区的相应值, 该地区雨水 pH 值随时间有变化, 降水初始阶段雨水 pH 值较大, 随后降低并在某一低值(5.0)左右波动;

2) 由于云下既有酸化过程, 又有碱化过程, 统计结果表明雨水 pH 值和雨强不是简单的正或负相关关系, 而是“大雨”和“小雨”不酸, “中雨”较酸;

3) 雨水和云水化学组分中 SO_4^{2-} , HCO_3^- 和 NH_4^+ , Ca^{2+} 各占阴离子总量和阳离子总量的绝大部分, 阴离子总量和阳离子总量浓度相差不大;

4) 上海市区存在一定程度的氯污染, $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 当量浓度比表明该地区雨水酸化中硫酸的作用比硝酸大;

5) 上海地区高空 500 m 高度层为离子浓度的极大值层, 1500 m 处出现 pH 值最低值; 该地区致酸物质的来源, 既有局地源又可能有远距离输送结果; 雨水酸化机制,

表 8 各层云水的化学组分

单位: $\mu\text{eq/L}$

离子 高度(m)	K^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	F^-	Cl^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+	HCO_3^-	H^+	+Σ	-Σ	Σ	ΔΣ
2500	10.20	71.43	4.86	31.17	3.68	12.68	59.31	4.03	56.56	44.72	1.48	175.70	124.42	300.12	-48.32
2000	21.41	68.57	7.49	41.15	13.58	27.27	97.02	13.02	35.44	91.03	1.35	175.41	241.92	417.33	-66.51
1500	7.75	39.57	17.12	39.35	43.84	94.87	109.79	16.12	72.00	64.75	6.61	182.40	329.37	511.77	-146.97
1000	5.55	20.00	5.47	41.57	17.89	32.68	252.08	31.13	169.83	79.75	2.19	244.61	413.53	658.14	-168.92
500	22.12	45.22	43.83	280.55	86.58	150.42	413.54	57.74	254.72	224.51	0.98	647.42	932.79	1580.21	-285.38
龙华	10.46	25.47	17.78	315.82	40.32	27.41	164.94	11.58	70.90	175.51	13.80	454.23	416.76	870.99	+34.47
少年宫	12.02	12.65	7.54	59.10	13.05	21.78	113.69	11.50	84.06	56.77	19.97	195.34	216.79	412.13	-21.45

既有云下冲刷过程为主, 又有云内雨洗过程为主, 决定冲刷过程为主还是雨洗过程为主的条件是个值得进一步探索和研究的课题。

参 考 文 献

- [1] Parungo, F. et al., 1982, Chemical analysis of cloudwater collected over Hawaii, *Journal of Geophysical Research*, **87**, No. C11, 8805-8810.
- [2] 刘帅仁、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探讨, *大气科学(特刊)* 245-257.
- [3] 黄美元、沈志来、吴玉霞, 1988, 重庆地区云水和雨水酸度及其化学组分的观测分析, *大气科学*, 第 12 卷, 第 4 期, 389-395.
- [4] 沈志来等, 1987, 云水收集器及观测结果简要分析, *大气科学*, 第 12 卷, 第 1 期, 99-102.
- [5] 程运林, 1985, 长沙市酸性降雨相关性分析, *酸雨*, 第 3 期, 12-17.
- [6] Peterchuk O. P and Drozdova V. M., 1966, On the chemical composition of cloudwater, *Tellus*, **18**, 280-286.