

我国西南地区云水化学的 某些基本特征

沈志来 吴玉霞 肖 辉 白春红 黄美元

(中国科学院大气物理研究所, 北京 100029)

提 要

本文介绍了1989年9—10月份在成都、重庆和贵阳地区进行的一次酸雨综合观测中得到的以这些地区为代表的西南地区云水化学的一些基本特征。结果说明, 该地区云水已酸化, 从云水酸度和化学组分时空分布规律及其变化, 云水和雨水化学组分对比分析表明, 该地区云下过程对雨水酸化起重要作用。

关键词: 云水化学; 基本特性; 云下过程。

一、引 言

酸雨已成为当今世界重要的环境课题之一。到目前为止, 降水化学知识大多来自地面测量。许多研究^[1-3]表明, 在环境问题的研究中, 云具有重要意义, 在了解大气化学组分的排放和远距离沉降之间的大气过程中, 要求在整个对流层低层, 特别在云内, 作广泛的观测; 在大气酸性物质循环中, 通过溶解于云水或吸附在雨滴表面使这些物质被消除, 云又可以将这些物质抬升到对流层上层并输送到很远的距离; 云还可以作为一种媒介, 使液相化学反应得以进行并产生酸性物质。

国外从60年代起陆续开展了云化学的野外观测研究^[2-6], 得到的一般性结论为: 云水中占优势的阴离子是 SO_4^{2-} ; 在重污染区云中 NO_3^- 浓度也很高; 云底附近pH值最低, 云内pH值随高度增加而增加; 凝结过程可以造成云水中相当量的 SO_4^{2-} (和 NO_3^-), 云内由 SO_2 产生的 SO_4^{2-} 也是重要的; 在对流层中垂直方向的污染物重新分布中, 对流云起重要作用。我们研究所于1985年在重庆地区首先在国内开展了云化学观测研究^[7], 以后相继在上海^[8]、广东、广西、四川和贵州等地进行云和地面相结合的酸雨综合观测研究。本文介绍1989年9—10月份在我国西南地区取得的云和降水化学的飞机野外观测研究结果, 揭示该地区云水化学的某些基本特点。

二、野外实验概况

1989年9—10月间, 中国科学院大气物理研究所与中国科学院生态环境中心以及四川省环科所、重庆市环境科研监测所和贵州省环科所在西南地区进行了空中和地面相

1991年6月14日收到, 8月13日收到修改稿。

结合的酸雨飞机综合观测。观测分三个阶段先后在三个地区进行,第一阶段从9月22日至10月2日,以成都为中心,北至彭县,东至遂宁,东南至安岳,西南至峨眉;第二阶段从10月3日至10月13日,以重庆为中心,北起合川,西到铜梁,南至四面山;第三阶段从10月14日至10月22日,以贵阳为中心,北至娄山关,东北至翁安。

一架双水獭型飞机用于观测,装备有云物理和化学观测仪器,如气溶胶、云滴和雨滴谱测量仪,云含水量仪; SO_2 、 NO_x 、 O_3 、气态 H_2O_2 仪,都可做连续、实时测量记录;还有气溶胶滤膜取样仪,用于气溶胶的物理和化学分析,两台自制棒槽式云水取样器^[9],收集云水,并作化学组分分析。

为了确保所取云水样品质量,除取样器本身用聚四氟乙烯材料制成外,还采取如下措施:(a)由于所用取样器可在航行过程中在机舱内装卸,只有飞机入云后才将取样器装上伸出机舱外,避免晴空污染物的干扰。(b)一次航行结束后立即用去离子水清洗取样器,并用塑料袋封存,以备下一航次使用。

每次飞行结束,立刻用 pH 计测量水样的氢离子(H^+)浓度,其他主要离子(SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 SO_3^- 、 Cl^- 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{++} 和 Mg^{++})浓度用离子色谱仪或原子吸收光谱仪测量,大部分云水样品作了 H_2O_2 和S(IV)分析。

航测期间,地面观测站相应时间连续工作。地面观测点除常规观测站,在各飞机场设有雨水和 SO_2 、 O_3 、气溶胶等观测项目,雨水样品作了如同上述的主要离子浓度测量。

本航测的西南地区包括成都(四川盆地西部)、重庆(四川东南部)和贵阳(贵州中北部)三个地区,共取得云水样品 152 个,其中成都 58 个,重庆 46 个,贵阳 48 个,除对全部样品作 pH 值测量外,分别对三个地区 48、39 和 41 个样品作了化学组分分析。

本文主要讨论云水的某些化学特性。 SO_2 、 NO_x 等航测结果,另文做介绍。

三、结果和讨论

1. 云水酸度

(1) 云水酸度出现频率

表 1 给出成都、重庆和贵阳三地区云水酸度及其出现频率。从中可见,西南地区云水平均酸度为 $\text{pH} \approx 4.50$,即云水呈酸性。若以 $\text{pH} = 5.60$ 为中性、 $\text{pH} = 4.00$ 为强酸性,则三地区酸性云水出现频率的高低依次为贵阳、重庆和成都(分别为 96%, 85%, 78% 左右);强酸性云水出现频率的高低顺序则相反。

(2) 酸性云出现的地域范围

1985 年 9—10 月,在重庆地区的观测中,云水基本上是碱性的。1989 年的观测发现,不仅云水呈酸性,酸性云出现地域范围很大,且三地区云水 pH 值最小值不出现在大城市上空,而是在小城镇上空,如表 2 所示。还有一个事实,即 pH 最小值出现在云内 2400m 以下,最大值出现在 3000m 以上。

(3) 云水酸度的年际变化

1984 至 1989 年,我们在成都和重庆地区对云水酸度多次进行取样测定,结果列于表 3。从表中看出,两地区云水 pH 平均值,最大值和最小值都是逐年下降,并且,

1989年两地区都出现了pH约4.50的较强酸性云水。就酸性云水出现频率而言，重庆1985年18个样品中，pH>5.60占61.1%，5.60—5.00占33.3%，pH在5.00—4.50仅一个样品，占5.5%；1989年pH>5.60，只占15.2%，即大部分为酸性云水。

表1 云水酸度出现频率

地区	$f\%$ pH	pH	>5.6	5.6—5.0	5.0—4.5	4.5—4.0	<4.0
成都	4.53 (58)		22.4 (13)	12.0 (7)	6.9 (4)	15.5 (9)	43.1 (25)
重庆	4.56 (46)		15.2 (7)	17.4 (8)	23.9 (11)	10.8 (5)	32.6 (15)
贵阳	4.68 (48)		4.2 (2)	31.3 (15)	22.9 (11)	20.8 (10)	20.8 (10)

() 内为样品数

表2 云水pH最大和最小值出现地点及高度

地区	pH 最大值	地点	高度 (m)	pH 最小值	地点	高度 (m)
成都	6.76	成都—双流	4000	3.18	彭县	2000
重庆	6.02	四面山	4000	3.02	合川	1500—2000
贵阳	5.96	六桶坝	3000	3.40	娄山关	2400

表3 云水酸度年变化

地 区	年 份	样品数	$\overline{\text{pH}}$	pH 范围
成 都	1984	16	6.09	5.06—7.33
	1988	15	5.98	3.62—6.98
	1989	58	4.52	3.27—6.76
重 庆	1985	18	6.15	4.88—7.82
	1989	46	4.56	3.17—6.02

(4) 云水酸度与天气的关系

1989年几个个例观测结果表明，三地区云水酸度与天气形势有不同关系。

9月23日，成都位于冷锋前，受西南气流影响，这一天取到的云水全部呈强酸性。9月27日，成都位于静止锋后，受西北来的气团影响，9月27、28和29日的云水样品多数为碱性，例如，27日的6个样品，pH值最大值为6.51，平均值 $\overline{\text{pH}}=5.74$ 。贵阳情况与此相反，冷锋于10月15日午夜过境，16日下午的云水样品绝大多数是强酸性的。重庆地区云水酸度与天气系统关系似乎不明显。

2. 云水化学组分

云水化学组分浓度及其变化，是云内各种致酸的化学和物理过程的产物，是研究酸

雨成因的基础。

(1) 云水化学组分的平均状况

表 4 给出 1989 年成都等三地区云水化学组分的平均状况。为了与地面雨水化学作比较,同时给出雨水的相应值,可以看出:

表 4 三地区云雨水化学组分平均状况(单位: $\mu\text{eq/L}$)

地 区	成 都		重 庆		贵 阳	
	云	雨	云	雨	云	雨
$\overline{\text{pH}}$	4.58	4.44	4.56	4.03	4.62	3.99
	(48)	(8)	(39)	(22)	(41)	(9)
H^+	26.3	36.3	27.5	93.3	24.0	102.3
F^-	15.6	19.7	12.1	26.7	0.44	0
Cl^-	87.4	42.3	32.6	40.3	16.1	3.9
NO_3^-	24.2	30.4	22.9	43.2	5.3	9.7
SO_4^{2-}	306.9	431.5	192.4	421.8	49.6	122.4
SO_3^{2-}	—	—	22.3	29.5	1.0	27.0
Na^+	49.5	22.6	37.3	39.8	17.2	8.0
K^+	31.3	20.8	9.8	15.2	14.1	14.9
NH_4^+	94.6	250.7	40.6	386.6	0	15.8
Ca^{++}	125.2	192.0	97.3	207.2	31.9	36.9
Mg^{++}	24.7	23.0	10.1	13.2	4.5	3.8
$\Sigma(+)$	351.6	545.3	222.6	755.3	91.7	181.7
$\Sigma(-)$	434.1	523.9	282.3	561.5	72.4	163.0
$\Delta\Sigma$	-82.5	21.4	-59.7	+193.8	+19.3	+18.7
$\Sigma(+,-)$	785.7	1069.2	504.9	1316.8	164.1	344.7
$\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$	12.7	14.2	8.4	9.8	9.3	12.6

* $\Sigma(+)$ 为阳离子浓度之和, $\Sigma(-)$ 为阴离子浓度之和, $\Delta\Sigma$ 为阳离子与阴离子浓度之差, $\Sigma(+,-)$ 为阳离子与阴离子浓度之和, ()内为样品数。

(a) 云水污染程度(离子浓度大小),以成都为重,贵阳最轻;但是云水酸化程度,三地区却相差无几,约为 $\overline{\text{pH}} = 4.60$ 。说明污染程度的大小并不是云(雨)水酸化的唯一指标。

(b) 在阳离子中,三地区都以 Ca^{++} 为首, NH_4^+ 次之。后者与前者的比,成都、重庆和贵阳分别为 0.75, 0.41 和 0。贵阳地区云水中几乎检测不出 NH_4^+ ,是个值得注意的现象。在阴离子中,都以 SO_4^{2-} 为主, $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 值分别为 12.7, 8.4 和 9.3。表明西南地区云水为硫酸型。

(c) 云水中 Ca^{++} 浓度大于 NH_4^+ 浓度,在雨水中两者都有增加,但增加的幅度很不相同: $\text{NH}_4^+(\text{雨})/\text{NH}_4^+(\text{云})$ 三地区分别为 2.65, 9.52 和 ∞ 。而 $\text{Ca}^{++}(\text{雨})/\text{Ca}^{++}(\text{云})$ 却分别为 1.53, 2.13 和 1.16,表明雨滴下降至地面过程中溶入的 NH_4^+ 大于 Ca^{++} 。

(d) 与地面雨水相比,云水平均 pH 值高于雨水的相应值,即雨水比云水还酸,并且主要离子平均浓度以及总平均离子浓度都是地面雨水浓度高于云水中的相应值,表明云下过程对降水污染及酸化都有相当贡献,使三地区 pH 值分别降低了 0.14, 0.53 和 0.63。

表 5 给出同一时段云水和雨水离子浓度值, 同样证明上述结论, 这些结果与 1985 年在重庆的观测结果^[7]是一致的。

表 5 同一时间段云雨水化学组分对比 (单位: $\mu\text{eq/L}$)

地 区	日 期	时 间	水 型	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	NH_4^+	Ca^{2+}	H^+
重 庆	1989 年 10 月 6 日	9:30 — 12:00	云	23.2	36.3	153.8	31.9	45.5	43.6	51.2
		9:20 — 11:30	雨	82.3	65.3	547.9	63.9	805.5	210.0	276.1
	1989 年 10 月 7 日	9:03 — 11:15	云	41.8	28.3	246.3	31.7	51.3	125.9	93.3
		9:00 — 15:30	雨	84.5	2.0	797.9	7.8	744.4	390.1	102.3
贵 阳	1989 年 10 月 13 日	16:00 — 16:30	云	37.1	7.8	88.2	46.5	0	67.9	1.5
		17:30 — 18:30	雨	58.7	15.6	779.1	14.7	108.1	—	16.2
	1989 年 10 月 16 日	9:30 — 11:34	云	25.4	2.5	30.1	30.1	1.0	16.1	14.1
		9:30 — 12:30	雨	9.5	4.7	210.4	2.4	16.1	—	102.3

决定云下酸化过程的条件之一是污染物的垂直分布, 特别是低层大气中污染物的分布状况。图 1 给出 1989 年 10 月在重庆市上空取得的 SO_2 、 NO_x 和 O_3 的垂直分布。可见气体污染物主要集中在 700m 左右。一般云底在 1000m 左右, 因此在这种垂直分布中, 气体污染物主要集中在云底以下, 在云下雨水酸化过程中这些污染物与 H_2O_2 和 O_3 等氧化剂反应生成硫酸和硝酸。刘帅仁等^[10]的云下酸化模式证明这个过程的重要性和可能性。

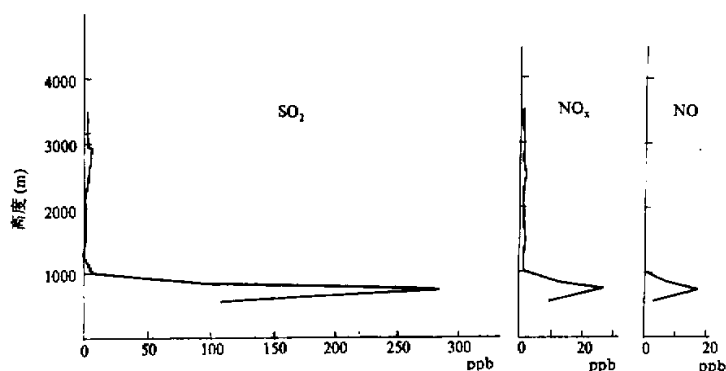


图 1 重庆市污染气体垂直分布

1989 年 10 月 3 日 09:20 — 12:01

(上空为少量高层云, 云底 2850m, 云顶 3000m)

(2) 云水离子浓度随高度变化

云水离子浓度随高度变化如表 6 所示。可见, 随高度上升, 云水主要阴离子浓度减小, 主要阳离子浓度随高度变化基本上符合于此倾向。离子浓度在云底附近最高, 在云内随高度增加而减小, 主要是因为污染源在局地地面, 下层污染物浓度大; 在上层, 相对清洁, 对污染物有稀释作用; 从云底至地面, 雨水离子浓度增加, 是酸性物质被清除 (包括液相氧化反应) 的结果。

表 6 云水离子浓度随高度变化(单位: $\mu\text{eq/L}$)

地 区	成 都			重 庆			贵 阳		
$\overline{\text{pH}}$	5.76	4.10	3.65	4.90	4.60	3.60	5.40	4.70	4.10
H^+	3.04	149.5	319.6	19.5	82.8	293.5	4.1	22.2	103.4
F^-	21.9	5.1	7.7	6.3	6.2	21.1	0.5	0	7.0
Cl^-	56.7	76.8	152.3	25.9	31.1	46.7	27.4	9.6	15.0
NO_3^-	2.3	10.1	16.0	2.7	8.8	49.2	3.0	4.6	7.9
$\text{SO}_4^{=}$	114.1	186.7	425.1	32.9	96.5	352.9	38.7	47.2	69.4
$\text{SO}_3^{=}$	—*	—	—	30.6	22.1	74.3	0.0	—	0.8
Na^+	30.7	55.7	47.1	44.2	22.9	40.4	24.0	16.7	15.8
K^+	21.9	50.9	36.9	5.8	0.7	9.2	16.9	32.2	14.8
NH_4^+	9.7	103.5	175.8	6.3	0	61.7	0	0	0
Ca^{++}	76.2	47.3	87.0	47.5	49.4	46.5	—	19.1	10.5
Mg^{++}	17.5	19.5	36.0	5.8	1.6	15.5	9.5	3.4	1.9
高度(m)	73000	2000—3000	<2000	>3000	2000—3000	<2000	>3000	2000—3000	<2000

* 未测量

(3) 云水被污染的地域范围

如前所述,西南地区云水酸化不仅出现在大城市上空,远离大城市的小城镇也出现了酸性云,其主要化学组分浓度值也高于相近的大城市.如铜梁与重庆,娄山关与贵阳相比,不仅小城镇比大城市的云水酸度高, $\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{=}$ 及 $\text{Ca}^{++} + \text{NH}_4^+$ 浓度也是前者高于后者,说明该地区云水被污染范围不只局限于大城市,远离大城市的小城镇上空的云水也被污染了.近年来该地区增加了工业(火电厂)用煤量,这些污染源多位于郊区(县),烟囱又有相当高度,有相当部分 SO_2 向上及周围地区输送,如重庆某火电厂建于1987年,现有240m高烟囱1个,80m和50m烟囱各1个和5个,重庆地区1989年耗煤量比1985年高24%,但市区 SO_2 浓度并未增大,其影响表现在空中污染和区域性酸沉降的加重,即空中 SO_2 , 云水中 H^+ , $\text{SO}_4^{=}$ 和 S(IV) 浓度及郊区(县)云水、雨水酸度的增加.

(4) 重庆地区云水化学组分浓度年际变化

表7给出重庆地区1985和1989年云水pH值和离子浓度变化¹⁾. 离子总浓度从1985年的407.2 $\mu\text{eq/L}$ 增加到1989年的504.9 $\mu\text{eq/L}$, 污染程度加重了; 云水pH值从1985年的6.15下降到1989年的4.56, H^+ 浓度相应地从1.4增加到27.5 $\mu\text{eq/L}$, 酸化程度也加重了. 从表看出, 在云水酸化中起主要作用的阴离子($\text{SO}_4^{=} + \text{NO}_3^-$)浓度增加, 阳离子($\text{Ca}^{++} + \text{NH}_4^+$)浓度也增加, 但幅度远小于前者. 前者增加1.1倍, 后者只增加了0.2倍. 相应地, 阴离子浓度之和增加了0.6倍, 阳离子浓度之和只增加了0.2倍. 1989年航测期间, 10月3日(晴空)9:30—12:00在市区李家沱—铜元局750m高度 SO_2 浓度值大于280ppb, 最大值达391ppb 1985年市区上空 SO_2 浓度最大值不过120ppb). 10月11日中午11:43—12:56又在该地点和高度测量 SO_2 浓度大于640ppb,

1) 1985和1989年都是用中国科学院大气物理研究所研制的碰撞槽式云水取样器. 取样严格按本文第二节中介绍的取样过程操作, 确保样品不受污染. 两年样品都是由重庆市环境监测科研所张冬保同志负责组织, 用同一种仪器分析.

超过地面同时记录的 SO₂ 浓度值 7 倍多, NO_x 浓度值大于 206ppb, 其中 NO 为 172ppb, 在氮氧化物中占 83.5%, 在这次测量中 SO₂ 浓度在 750m 高度以下, 都在 100ppb 以上, 10 月 7 日 11:03—11:08 在云中 1280—1300m 处曾测量到 SO₂ 浓度值达 151ppb, 表明云内有大量 SO₂ 未被氧化(重庆地区云水化学组分浓度变化的详细讨论见文献 [11]), 1985 年云水中 SO₃²⁻ 浓度很小, 1989 年增加很多, 1989 年空中 SO₂ 有所增加, 如果有足够的 H₂O₂ 或其他条件, 这部分 SO₃²⁻ 就可转化为 SO₄²⁻.

表 7 重庆地区云水化学组分浓度变化(单位: μeq/L)

年 份	pH	H ⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	SO ₃ ²⁻	Na ⁺	K ⁺
1985	6.15	1.4	28.2	45.2	7.8	95.6	1.2	76.8	24.9
1989	4.56	27.5	12.1	32.6	22.9	192.4	22.3	37.3	9.8
年 份	NH ₄ ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Σ(-)	Σ(+)	Σ(-)	Σ(+, -)	Σ(+, -)	
1985	34.1	86.4	6.0	228.2	229.6	178.0	406.2	407.2	
1989	40.6	97.3	10.1	195.1	222.6	282.3	477.4	504.9	

* 不包括 H⁺ 浓度, ** 包 H⁺ 浓度

表 8 云雨水中 H₂O₂ 和 S(IV)* 有关参数

采样点	水 型	pH	H ₂ O ₂ μmol/L		S(IV), mg/L	
			范 围	平均值	范 围	平均值
成 都	云	5.02 (20)	5.98 — 116.80	41.4		
重 庆	云	4.48 (13)	ND — 57.4	19.5	1.13 — 5.73	2.49 (14)
重 庆	雨	3.89 (19)	0.16 — 0.74	0.44	0.35 — 4.82	1.18 (13)
贵 阳	云	4.52 (22)	0.07 — 26.10	7.10	ND — 0.44	0.04

() 为样品数, * 云雨水样品收集后立刻加不同试剂固定 H₂O₂ 和 S(IV), 保存在 4℃ 冰箱中, 一周内完成测定.

表 9 H₂O₂ 浓度随高度变化, (单位: μmol/L)

地 区	<2000m	>2000m
成都	29.2 (6)	43.5 (12)
重庆	9.1 (5)	29.6 (7)
贵阳	3.6 (7)	8.9 (13)

3. 云水中的过氧化氢含量

许多研究^[12-15] 表明, 大气中二氧化硫转化形成硫酸中, 过氧化氢是大气水相中把四价硫 S(IV) 转化成六价硫的主要氧化剂. 由于 H₂O₂ 在大气酸形成中的重要性, 国外早已开展了 H₂O₂ 的观测研究工作. 这里介绍我们首次在西南地区进行的云水中 H₂O₂ 和 S(IV) 的观测分析结果.

(1) 云水中 H₂O₂ 含量

我们对 1989 年 9—10 月在西南地区高空收集的部分云水样品, 用酶催化荧光法^[16] (精度为 $\pm 0.1 \mu\text{mol/L}$) 测定了 H_2O_2 含量, 结果列于表 8 中。

(a) 成都等三地区云水中 H_2O_2 含量的总分布范围是 $0.07—116.8 \mu\text{mol/L}$, 平均值 $22.8 \mu\text{mol/L}$ 。与 Kelly 等^[15] 报道的云水 H_2O_2 含量范围接近, 他们的结果是 $0.1—100 \mu\text{mol/L}$ (平均值是 $10 \mu\text{mol/L}$)。成都地区 H_2O_2 含量最高, 可能是该地区 SO_2 和 NO_x 含量小的缘故。

(b) 从高度 2000m 将云分为两层, 不同高度区间内, 云水平均 H_2O_2 浓度值列于表 9 中。可见三地区云水中 H_2O_2 浓度均是高层大于低层。显然, 高层有利于光化反应生成 H_2O_2 。高层 SO_2 污染小, 云顶可输入气相 H_2O_2 是重要原因。

(2) 云水中 H_2O_2 和 S(IV) 的关系

重庆和贵阳地区云水中 S(IV) 的浓度范围和平均值分别为 $1.13—5.73 \text{mg/L}$, 2.49mg/L 和 $\text{ND}—0.44 \text{mg/L}$, 0.043mg/L , 可见重庆比贵阳地区云水中 S(IV) 含量要高出些。

将同时测定的 H_2O_2 和 S(IV) 数据点绘于云水 H_2O_2 和 S(IV) 关系图 2 中, 发现两地区云水中 H_2O_2 和 S(IV) 之间有强烈的反相关: 如果 H_2O_2 浓度高, 则 S(IV) 浓度低, 反之亦然。图 2 最明显的特征是将数据分为两组, 即高浓度 S(IV) 低浓度 H_2O_2 和低浓度 S(IV) 高浓度 H_2O_2 两组。的确, 对于多数样品而言, 或者 S(IV), 或者 H_2O_2 浓度低于检测限。这说明, 就相对浓度大小而言, H_2O 和 S(IV) 中的一个云内 S(IV) 液相氧化的有限试剂。由图也可看出, 在 H_2O_2 和 S(IV) 关系中还存在一些共存的例子, 这些情况可能说明, 云内滞留时间不足以使反应完成, 或者说, 反映了云水中 S(IV) 和 H_2O_2 的不完全混合。

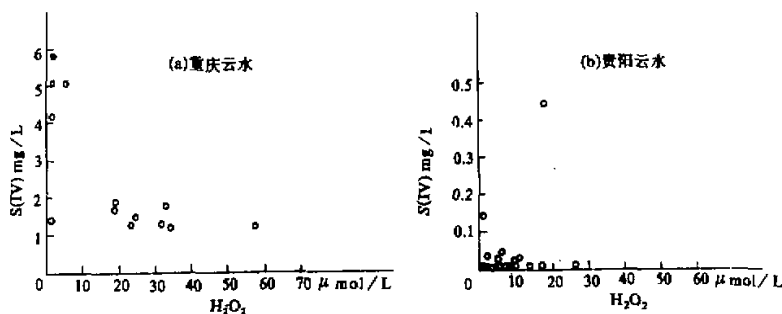


图 2 云水中 H_2O_2 和 S(IV) 的关系

(3) 云水雨水中 H_2O_2 浓度比较

表 8 同时给出重庆地区地面雨水中 H_2O_2 浓度值, 其范围为 $0.16—0.74 \mu\text{mol/L}$, 平均值为 $0.44 \mu\text{mol/L}$, 可见雨水中平均 H_2O_2 浓度低于云水中一个数量级。前面已经指出, 三地区均存在雨水的云下酸化过程, 很可能是在雨滴从云底降落到地面的过程中 S(IV) 被 H_2O_2 液相氧化而酸化了雨水, 使雨水 pH 值低于云水 pH 值, 同时消耗了 H_2O_2 本身, 使其浓度大为降低。例如, 重庆地区从云水 pH 值 4.48 降低到雨水 pH 值的 3.89, 降低了 0.59。 H_2O_2 浓度从云水中的 $19.5 \mu\text{mol/L}$ 降到雨水中的 $0.44 \mu\text{mol/L}$, 相应地,

S(IV)浓度从 2.49mg/L 降到 1.18mg/L, 雨水 H_2O_2 和 S(IV)都低于云水中的相应值, 表明雨滴从云中降落到地面过程中, 存在 S(IV)被 H_2O_2 的液相氧化过程, 对雨水的云下酸化过程起到相当重要的作用。

四、小 结

(1) 1989 年成都、重庆和贵阳三地区云水已酸化, 重庆地区云水 $\overline{\text{pH}}$ 从 1985 年的 6.15 下降到 1989 年的 4.56, 成都地区由 1984 年的 6.09 下降到 1989 年的 4.52。

(2) 云水被污染酸化的地域范围已从大城市扩大到小城镇, 如彭县、合川、娄山关等地均已出现酸性云。燃煤量增加高烟囱的建立对环境的影响表现在空中污染和区域性酸沉降的加重。

(3) 西南地区云水中 H^+ 和其他离子浓度随高度下降而增加, 地面雨水中各种离子浓度(包括 H^+)高于云水中的相应值, 表明云下过程对该地区雨水酸化有重要贡献。

(4) 成都等三地区云水中 H_2O_2 含量范围为 0.07 — 116.8 $\mu\text{mol/L}$, 均值为 22.8 $\mu\text{mol/L}$, 与国外一些报道相近。重庆和贵阳地区云水大部分样品中 H_2O_2 和 S(IV) 浓度呈强烈的反相关。地面雨水中 H_2O_2 和 S(IV) 均低于云水的相应值, SO_4^{2-} 浓度则相反, 表明雨滴从云底降至地面过程中 S(IV) 被 H_2O_2 液相氧化, 增加了雨水 SO_4^{2-} , 同时提高了雨水酸度。

参 考 文 献

- [1] Dean A. H., et al., 1981, Cloud water chemistry and the production of sulfates in cloud, *Atmos. Environ.*, 15(9) 1597 — 1604.
- [2] Houghton H., 1955, On the chemical composition of fog and cloud water, *J. Meteor.*, 12, 355 — 357.
- [3] Mrose H., 1966, Measurements of pH, and chemical analysis of rain, snow and fog-water, *Tellus*, 18, 266 — 270.
- [4] Petrenchuk O. P., et al., 1966, On the chemical composition of cloud water, *Tellus* 18, 280 — 286.
- [5] Scott W. D., 1978, The pH of cloud water and production of sulfate, *Atmos. Environ.*, 12, 917 — 921.
- [6] Strapp J. W., 1988, Winter cloud water and air composition in central Ontario, *J. Geophys. Res.*, 93(4), 3760 — 3772.
- [7] 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*, 12(4), 389 — 395.
- [8] 沈志来, 黄美元, 吴玉霞, 1989, 上海地区云水和雨水酸度及化学组分分析, *大气科学*, 13(4), 460 — 466.
- [9] 沈志来, 宁天山, 黄美元, 1987, 云水收集器及观测结果简要分析, *大气科学*, 12(1), 99 — 102.
- [10] 刘帅仁等, 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(特刊)*, 245 — 257.
- [11] 沈志来等, 1992, 重庆地区云水化学特性年际变化, *环境科学学报*, 12(2), 193 — 199.
- [12] Hoffman M. R. and Edwards J. O., 1975, Kinetics of the oxidation of sulfite by hydrogen peroxide in acidic solution, *J. Phys. Chem.*, 79, 2096 — 2098.
- [13] Penkett S. A., et al., 1979, The importance of atmospheric ozone and hydrogen peroxide in oxidising sulfur dioxide in cloud and rainwater, *Atmos. Environ.*, 13, 123 — 137.
- [14] Richard L. W., et al., 1983, Hydrogen peroxide and sulfur(IV) in Los Angeles cloud water, *Atmos. Environ.*, 17, 911 — 914.

- [15] Kelly T. J., et al., 1985, Measurements of peroxide in cloudwater and rain, *J. Geophys. Res.*, **90**, 7861 — 7871.
- [16] 沈 济、赵倩雪, 1989, 酶催化荧光法测定大气水相中过氧化氢, *环境化学*, **8**(5), 32 — 37.

Some Basic Features of Cloudwater Chemistry in the Southwest Area of China

Shen Zhilai, Wu Yuxia, Xiao Hui, Bai Chunhong,
Huang Meiyuan

(*Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029*)

Abstract

Some basic features of cloudwater chemistry are presented as a part of the acid rain comprehensive observation conducted from September to October, 1989 in the southwest part (including Chengdu, Chongqing and Guiyang areas) of China. The results show that the cloudwater in this area has acidized. It is shown by the temporal and spatial distribution and variation of the cloudwater acidity and chemical composition, and the comparison of chemical composition of the cloudwater with the rainwater that the process below cloud plays an important role in rainwater acidification.

Key words: Cloudwater chemistry; Primary features; Processes below cloud.