

降雨过程中雨水 pH 值连续观测资料分析

邵德民 沈爱华 张 维

(上海市气象科学研究所)

何 珍 珍

(中国科学院大气物理研究所)

提 要

1985年我们在上海对每次降水过程进行了雨水连续短时间分段采样观测。从雨水 pH 值和降雨量的观测资料分析得到: 在降水过程中雨水 pH 值是随时间变化的; 雨水酸度是与降水的天气背景和降水云系有关。

一、引 言

近些年来,上海地区已多次观测到酸雨,且酸雨出现的频率和雨水酸度有逐年加重的趋势。由于一般的常规观测只能得到较长时段或整个降雨过程的雨水平均 pH 值,而不能了解降雨过程中 pH 值的变化规律。为此,我们于1985年3—10月在上海气象局楼顶平台上进行了雨水分段采样观测,连续测定短时间间隔内采集的雨水 pH 值,以了解整个降水过程中氢离子浓度随时间的变化情况和雨水 pH 值与气象条件及降水物理特征的关系。

采样方法是: 当一开始降雨时,就进行连续分段采样。每份雨水样品的采样时间一般为5—10min,视雨大小而定。每次采样后,立即用pHS-2A型酸度计测定 pH 值,并且同时测定降雨量。总共观测到31次降雨过程,取到样品339份,对于雨水 pH 平均值,采用 $[H^+]$ 加权平均。

二、资 料 分 析

(1) 总的情况

31次降雨过程中,有24次出现了酸雨,其中有8次降雨过程,从降雨开始到结束,全部雨水都是酸的($pH < 5.6$)。整个降水过程 pH 平均值小于5.0的也有14次,占总数的45%。观测期间总的雨水 pH 平均值为4.97,而以10月14日降雨过程的雨水最酸, pH 平均值为4.15; 6月24日的雨水 pH 平均值最大,为7.82,测到的所有样品中,雨水 pH

最小值 3.82 和最大值 8.46 也分别出现在 10 月 14 日和 6 月 24 日的降雨过程中。

(2) 降水过程中雨水 pH 值随时间的变化

在一次降雨过程中,雨水 pH 值是随时间变化的。在降水过程的连续分段采样样品中,氢离子浓度可相差一、二个量级,也有少数情况雨水 pH 值的变化范围可达三个 pH 单位。例如:8 月 31 日和 6 月 6 日的降水过程中, pH 值变化范围分别为 4.36—7.60 和 5.24—8.10。降水过程中雨强的变化范围一般为 10^0 — 10^1 mm/h,但有时雨强变化范围也可相差二、三个量级。

雨水 pH 值随时间的变化趋势一般可分成三类(不包括零星降水过程):第一类,降水初期阶段 pH 值随时间下降, pH 值达到较低值后,雨水 pH 值又随时间上升,到降水过程的后阶段,常常又会再出现 pH 值下降趋势。有 14 次降水过程属于这种类型,其中 12 次是产生于静止锋和低压冷锋天气时的降水,这种类型中有 10 次过程其降雨终止前的雨水 pH 值要比降雨开始时的 pH 值偏低 0.2—1.0 个 pH 单位。第二类,雨水 pH 值基本上是随时间逐渐下降的。共观测到 5 次过程,都属于静止锋和低压冷锋系统性的降水过程,降水结束前的雨水 pH 值都低于降雨开始时的 pH 值,两者差值为 0.1—1.8 个 pH 单位。第三类,雨水 pH 值基本上是随时间逐渐上升的。出现这类情况只有一次过程,为台风边缘影响下的降水,初始雨水 pH 值为 5.08,属酸性;雨水终止前的 pH 值为 5.60,已不属酸雨。这三种类型都有一个共同的特点是,降水末期(整个降水时间结束前的 10% 时段)的雨水 pH 值变化趋势较平稳。第一、二类 pH 值的变化趋势与国外报道的有关资料较相似^[1],降水过程中雨水 pH 值随时间的变化,可能是和雨滴对大气中 SO_2 , NO_x 污染气体的吸收及对气溶胶粒子的冲刷作用等有关。

(3) 雨水 pH 值与天气背景的关系

由于降水直接受天气系统影响,我们将影响降水的天气系统分成静止锋、低压冷锋、台风边缘和高压边缘共四类,分析雨水 pH 值与天气背景的关系。表 1 给出了这四种天气类型下雨水 pH 值的情况。从表中可看出,四种天气系统的降雨都可能出现酸雨,但其中以静止锋和低压冷锋天气出现酸雨的频率较大,且雨水也较酸,样品中静止锋和低压冷锋天气降雨 $\text{pH} < 5.0$ 的次数频率分别达 70% 和 52%;而高压边缘影响时的降水仅有 5% 的样品 $\text{pH} < 5.0$;台风边缘影响时未曾观测到 $\text{pH} < 5.0$ 的雨水样品。

我们着重来分析一下静止锋天气降水出现酸雨的情况。从地面天气图上分析得到,静止锋天气降雨时,雨区范围的大小与出现酸雨有较密切的关系。12 次静止锋天气过程中,有 3 次当地面天气图上锋区附近为零星雨区时,观测到的雨水都未出现酸雨;而其余 9 次过程在锋区附近有范围较大的大片雨区时,观测到的雨水样品都是酸的。另外,在静止锋降雨天气中,早上 08 时探空图上 850hPa 层下出现逆温、层结稳定时,早上下雨接取到的样品有 97% 都是 $\text{pH} < 5.0$ 较酸的雨(表 2),这可能由于在早晨有逆温,层结稳定情况下,局地污染源排放的 SO_2 和 NO_x 污染物不能向上扩散,雨水从云底下落通过污染气层时而变得更酸的缘故。但是也有这样的情况,早上雨层云产生降雨,雨水较酸,但在 08 时探空图上并未出现逆温,这种酸雨的出现可能与云内的云水酸化过程有关。

表 1 各种天气背景下雨水 pH 值情况表 (1985 年 3—10 月, 上海气象局)

降水天气类型	静止锋天气	低压冷锋天气	台风边缘影响天气	高压边缘影响天气	合计
降水过程(次)	12	15	2	2	31
出现酸雨过程(次)	9	11	2	2	24
pH<5.0降水过程(次)	7	6	0	1	14
样品数(份)	160	126	33	20	339
pH<5.6 次数频率(%)	78	71	58	20	70
pH<5.0 次数频率(%)	70	52	0	5	53
pH<4.5 次数频率(%)	40	20	0	0	26

表 2 静止锋天气早上开始降雨情况表 (1985 年 3—10 月, 上海气象局)

日期	观测时间	样品数	pH 值范围	pH 平均值	次 数			降雨量 (mm)	备注
					pH<5.6	pH<5.0	pH<4.5		
5月15日	08:45—16:30	34	3.98—4.78	4.31	34	34	25	21.0	08时探空图上 850 hPa 层下 有逆温
7月4日	08:25—15:20	33	3.92—5.60	4.50	32	30	9	45.1	
10月14日	09:25—11:25	19	3.82—4.91	4.15	19	19	18	8.4	
6月12日	08:45—17:00	12	4.10—6.70	4.88	9	6	3	9.8	08时探空 图上 850 hPa 层下 无逆温
6月25日	09:20—16:40	19	4.16—5.40	4.70	19	17	9	28.2	

(4) 雨水 pH 值与降水云系的关系

我们将产生降水的云系分成层状云和积状云两大类,分析不同云系雨水 pH 值的分布情况。从图 1 中可看到,层状云的次数频率峰值出现在 $4.0 < \text{pH} \leq 4.4$ 档,而积状云的频率峰值在 $4.4 < \text{pH} \leq 4.8$ 档,层状云出现频率峰值的 pH 值要比积状云的偏小些。对 $\text{pH} \leq 4.4$ 酸度较大时,层状云雨水样品频率数为 31.6%,而积状云只有 6.6%;当 $\text{pH} > 5.6$ 时,积状云的样品频率都大于层状云。因此从 pH 值的分布看出,层状云降水出现酸雨的次数频率要比积状云多些,雨水酸度也要比积状云的雨水酸些。

积状云降水以雷雨云降水为主,在雷雨云降水中观测到近雷暴降水时(即天顶附近打雷时)最易产生酸雨,其 68 份样品中有 82% 的 $\text{pH} < 5.6$;而远雷暴产生的降水中,只有半

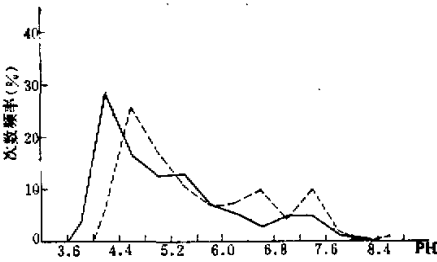


图 1 雨水 pH 值分布曲线
实线——层状云, 虚线——积状云 $\Delta \text{pH} = 0.4 \text{ pH}$

数出现酸雨。另外当雷雨云云顶附近打雷时,观测到打雷前后除了雨强产生明显变化外,雨水 pH 值也有明显的变化(表 3),而这种现象在远雷暴降水时就不明显。一般地讲,近雷暴云顶打雷时,往往都出现雨强增大、雨水 pH 值减少的现象,即 pH 值与雨强变化成反相关,图 2 就是一次比较典型的天顶打雷时雨强和 pH 值随时间变化的情况。

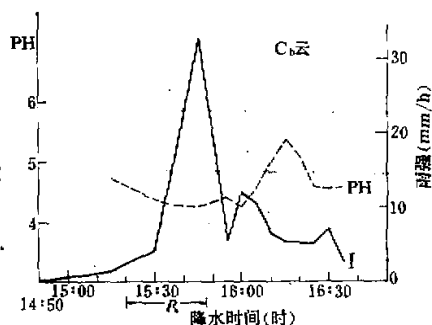


图 2 天顶打雷时,雨强和 pH 值随时间变化曲线(1985 年 3 月 26 日)。

实线——雨强; 虚线——pH 值

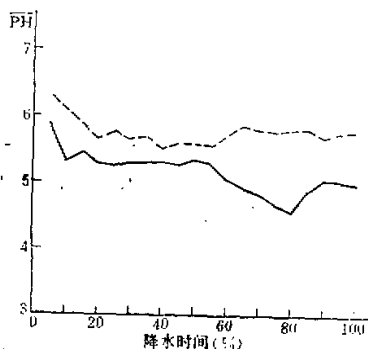


图 3 雨水 pH 值随时间变化曲线

实线——层状云; 虚线——雷雨云

表 3 天顶附近打雷前后雨水 pH 值及雨强 (mm/h) 的变化 (1985 年, 上海气象局)

日期	打雷前			打雷时						打雷后					
	采样时间	pH 值	雨强	采样时间	pH	雨强	pH	雨强	采样时间	pH	雨强	pH	雨强		
					变化趋势		变化范围			变化趋势					
3月26日	14:50—15:15	4.74	1.42	15:15—15:45	↘	↗	4.40—4.26	4.08—32.5	15:45—15:55	↗	↘	4.40	5.30		
8月15日	11:05—11:15	6.02	10.98	11:15—11:55	↘	↗	5.19—4.49	95.4—27.4	11:55—12:05	↘	↘	4.27	2.68		
8月31日	13:45—13:55	7.60	0.72	13:55—14:15	↘	↗	6.08—4.93	48.96—135.7	14:15—14:20	↗	↘	4.96	11.4		
8月31日	14:45—14:50	5.38	2.88	14:50—16:00	↘	↗	5.24—4.36	84.7—27.6	16:00—16:15	↘	↘	4.86	1.44		

雷雨云降水从开始下雨到雨停整个降雨过程的时间一般为 1—3h, 多数为 2h 左右; 层状云整个降雨过程一般为 6—8h。按雷雨云和层状云降水分类得到雨类云系降水过程中雨水 pH 值随时间变化曲线(图 3), 两者的共同点是: 降雨开始阶段雨水 pH 值都是随时间下降, 而后 pH 值逐渐趋于稳定。但两者还是有所差别的, 表现在层状云的雨水 pH 值在整个降水过程中都要比雷雨云的 pH 值低, 表明层状云所降的雨水酸度要比雷雨云的雨水酸些; 雷雨云的雨水 pH 值只在降雨过程的中期小于 5.6, 而层状云降雨开始时 pH 值大于 5.6, 很快随时间下降到 pH 值小于 5.6, 到降雨的后阶段下降到小于 5.0, 雨水变得较酸。但无论是雷雨云或者是层状云, 降雨末期(整个降水时间结束前的 10% 时段)的 pH 值均要比降雨初期(整个降水时间开始后的 10% 时段)的 pH 值低。

从时间方面分析,降雨过程的后阶段,由于雨水的冲刷作用,使得云下大气层中的污染物减少,所观测到的雨水可能主要已与云层中云水的成份相接近。如果后阶段的雨水能代表云中云水情况的话,则表明在一般的情况下,积状云中的云水可能是不酸的,而层状云中的云水可能会是酸的;或者也可认为层状云中的云水要比积状云中的云水偏酸些。

(5) 雨水 pH 值与降水性质的关系

a. 我们将 31 次降雨过程按降水的持续时间分为层状云连续性降水、阵性降水和零星降雨三种。降水持续时间:层状云连续性降水都在 4h 以上;阵性降水一般为 2h 左右;零星降雨则时间更短(小于 1h),雨时下时停,雨量也小,每次过程只能采样一、二次。观测得到:层状云连续性降水共有 11 次过程,全都出现酸雨;阵性降水有 9 次,其中 6 次过程出现酸雨;零星降雨有 11 次过程,出现酸雨现象有 7 次。因此反映出层状云连续性降水过程中最易出现酸雨。

b. 雨天相隔天数与雨水酸度的关系:图 4 给出了降雨相隔天数与酸雨频率的关系。由图可见,下雨间隔的时间越短,越容易出现酸雨,晴天持续时间越长,再下雨时就不容易出现酸雨,这可能是由于晴天大气中气溶胶粒子中含碱性粒子偏多的原因所致。为了证实这点,我们在降水开始时,曾多次将同时分别采集到的干湿总沉降和湿沉降物的初始雨水 pH 值进行了对比观测,结果是:干湿总沉降的 pH 值都大于湿沉降的 pH 值。因此,看来久晴后不易出现酸雨是与大气中所含的碱性粒子较多有关。

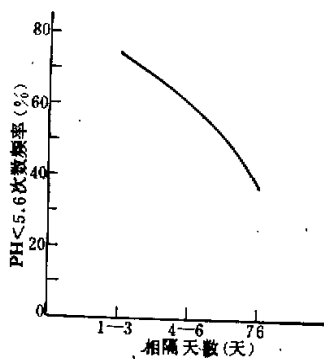


图 4 降雨相隔天数与酸雨频率的关系

三、讨 论

通过以上观测资料分析,我们得出以下几点看法:

1. 每次降雨过程中,雨水 pH 值是随时间变化的。大多数情况下,上海地区降水开始阶段雨水 pH 值是随时间下降的,这表明雨水中氢离子浓度的增加。而后雨水 pH 值又随时间上升,接着有再下降的趋势。但绝大多数情况下,降水结束前的 pH 值往往要比降水开始时的 pH 值低些,且降水结束前雨水 pH 值变化趋势较平稳。我们认为降水过程前阶

段雨水 pH 值的酸化,可能和雨滴对云下大气中 SO_2 和 NO_x 污染气体的吸收及对气溶胶粒子等冲刷作用的综合结果有关.经过一定时间的雨水冲刷作用后,降水过程后阶段雨滴从云底下落经过已经清洗污染物较少的大气层到达地面,这时所采集到的雨水,其酸度可能主要是与降雨云中的云水酸度有关.当然影响雨水 pH 值随时间变化的原因是较为复杂的,可能还与不同的天气条件、降水云的情况、大气中的污染物情况等有关,这些还有待于今后进一步研究.

2. 不同云系产生的降水,其雨水 pH 值的情况有所不同.总的来说,层状云降水酸雨出现的频率要比积状云降水酸雨出现的频率大些,前者雨水酸度也要比后者酸些.就平均情况而言,在整个降水过程中,层状云降雨的 $\overline{\text{pH}}$ 值都要比积状云降雨的 $\overline{\text{pH}}$ 值偏低.但在降雨过程的前半部分(整个降水时间开始后的 55% 以前时段),两者 $\overline{\text{pH}}$ 值随时间的变化曲线接近平行;到降水过程的后半部分(整个降水时间开始后的 60% 以后时段),积状云降水的 $\overline{\text{pH}}$ 值随时间稍上升后趋于平稳, $\overline{\text{pH}}$ 值大于 5.6, 雨水不酸,而层状云降水的 $\overline{\text{pH}}$ 值随时间逐渐下降, $\overline{\text{pH}} \leq 5.0$ 酸度变大,两者雨水 $\overline{\text{pH}}$ 值相差较大.因此,如果降水过程后阶段的雨水 pH 值是主要与降雨云中云水酸度有关的话,则层状云中的云水有可能是酸的.近雷暴云顶打雷时出现的酸雨可能与云中的雷电过程有关.

3. 从资料分析得出,上海地区酸雨的出现与天气背景有密切关系.静止锋和低压冷锋天气系统降水时最易出现酸雨,尤以静止锋天气系统大范围层状云降雨时最易出现酸雨.观测期间上海地区的总降雨量中,静止锋和低压冷锋天气系统的降雨量占 85% 以上,因此上海地区的酸雨主要是由静止锋和低压冷锋天气系统的降雨产生的.

4. 降雨时地面风为东北—东风时,明显出现酸雨频率最高和酸度最酸的特点,这是由于测站处于工业区的下风方向,因此,酸雨的成因似与局地污染源有关.但是从雨水 pH 值与天气系统、降水云系有较密切的关系,尤其与静止锋天气系统相联系的大范围层状云降水有密切的关系,从这方面分析,雨水酸化似又与层状云内云水的酸化有关,而这类与天气系统活动有关的层状云,一般空间尺度范围较大,其形成和生存时间也较长,大多数不是在本地上空形成的.因此,层状云中云水的酸化过程似又与外来污染物的输送有关.由此可见,上海地区酸雨的成因较为复杂,既有受本地污染的影响,又与外来输送的污染有关.

参 考 文 献

- [1] Mickael D. S. and Thomas S., 1983, Observations on the chemical composition of rain using short sampling times during a single event., *Atmospheric Environment*, Vol. 17, No. 8.