

云、雨水酸度和离子浓度与其微物理 参数的关系*

刘奇俊 丁国安 汤洁 房秀梅 吴凡

(中国气象科学研究院, 北京 100081)

苏维瀚

(中国科学院生态环境研究中心)

提 要

本文用1987年5—6月和1989年5—6月庐山地区的实测资料, 分析了云、雨水酸度和离子浓度与其微物理量间的关系。结果表明, 云、雨滴大小、含水量、谱宽等微物理量的演变直接影响着其酸度和离子浓度。

关键词: 云、雨微物理参数, pH值, 离子浓度。

1 引 言

酸性雨问题是当今世界上最引人注目的环境问题之一, 人们对于酸雨的形成原因及其对生态环境的危害进行了许多研究。近几年的观测表明, 降水的pH值和离子浓度与云系的特征和大尺度天气背景有密切关系。在同一次降水过程中pH值和离子浓度有时随时间有较大的变化, 但变化的规律有很大的不同。观测事实说明, 酸雨形成的机制极为复杂, 仅仅靠分析降水的宏观物理特性和化学组分不足以认识真正的云雨酸化机制。

水滴对气体和气溶胶粒子的捕获吸收, 气体和气溶胶粒子在水滴中的溶解和离解、溶液中物质的化学反应, 这三者相互关联相互制约。酸雨的形成是由形成云滴的气溶胶粒子的物理和化学特性、云雨微物理过程、动力过程以及热力过程与云、雨水中多种化学反应过程共同作用的最终结果, 其中各种过程以及各种物理化学量之间的关系是非线性的。为了清楚地认识云、雨酸化机制, 在观测分析云、雨化学组分的同时, 必须有云、雨微物理量的观测分析。本文给出了这两次试验中, 云、雨微物理量与其化学组分的初步分析结果。

2 试验概况

2.1 观测点、观测项目

1987年5月1—24日、1989年5月25日—6月13日我们在庐山进行了两次大气降

* 1991年1月24日收到原稿, 1991年12月5日收到最后修改稿。

水化学综合试验。第一次试验共设置了三个观测点:电视台(1400 m)、植物园(1100 m)、观音桥(70 m)。这三个观测点近似于垂直分布。第二次试验,减少了植物园测点。

观测项目有云滴谱、雨滴谱、气溶胶(化学成份、粒度谱)、 O_3 、 SO_2 、 NO_x 、 H_2O_2 、雷达、低探、气象参数等。观测时主要有锋面过境降水与变性高压降水两种天气形势,云雨类型主要是层状云系降水。云、雨滴谱每小时观测一次,共取得 192 份雨滴谱资料和 145 份云滴谱资料。为了采集到更多的云雨水样品,只要采集的样品足够分析,我们即换采下一个样品。实验期间共获取 105 份雨水样品和 112 份云水样品。另外,我们还取得了大量的气溶胶资料、气相资料和常规气象资料。现就与本文有关的观测项目所使用的仪器和方法简单予以介绍。

2.2 观测仪器及方法

雨水按降水事件用塑料桶接取,云水使用美国 EPA 提供的雾水采样器。云、雨水样品每次超过 100 ml 即换采下一个样品。用国产 pH-3 C 精密酸度计现场测定云、雨水 pH 值,其余样品分别装入洁净的聚乙烯塑料瓶中,贮藏于冰箱中。云、雨水中阴离子用 Dionex 14 型离子色谱、阳离子用日立 180/70 原子吸收分光光度计进行分析。云、雨水中 H_2O_2 浓度用美国 EPA 提供的双通道流动体系的双光束荧光光度计现场测定。实验期间,共获取 51 个 H_2O_2 气相浓度资料、46 份云水中的浓度资料和 22 份雨水中的浓度资料。雨滴谱用滤纸斑痕法测定,云滴谱用滴谱仪测定。

3 分析讨论

本文给出的云、雨水 pH 值及离子浓度值均为雨量加权平均值,云、雨滴微物理量为算术平均值。

3.1 云滴微物理量与其离子浓度间的关系

表 1 给出了同一类型天气形势下的三次不同降水过程中云微物理量与云水化学组分浓度间的关系。1989 年 5 月 29 日、1989 年 6 月 3—4 日和 1989 年 5 月 27—28 日这三次过程我们分别取得了 3 个样品、6 个样品和 4 个样品,与之相对应,我们共取得了 18 个云滴谱、33 个云滴谱和 35 个云滴谱资料。不难看出,随着云滴含水量 cw 和云滴特征直径(算术平均直径 AD 、均方根直径 RSD 、均立方根直径 RCD 、最大直径 MD 、峰值直径 SD)的不断演变,云水 pH 值和离子浓度也不断演变。云滴算术平均直径 AD 、均方根直径 RSD 和峰值直径 SD 表征了云滴的大小,所以,云滴越小酸度越高、离子浓度也越大。云滴均立方根直径 RCD 在一定程度上表征着云滴含水量状况,通过 CW 、 RCD 和 pH 值的比较,我们得出结论,云滴含水量越高,其酸度越低,化学组分浓度越小。云滴的最大直径 MD 代表着云滴谱的谱宽,因此,云滴谱谱宽越宽,其酸度越低,化学组分浓度也越小。

云滴浓度 AC 与其酸度和离子浓度间关系比较复杂,没有明显的规律性。

3.2 降水云和非降水云微物理量和离子浓度的差异

两次降水试验的结果都表明,降水云的离子浓度明显地低于非降水云的离子浓度。表 2 和表 3 分别为 1987 年和 1989 年两次试验期间,同一类型天气形势下的降水云云水和非降水云云水微物理量及其离子浓度的对照关系。1987 年 5 月 15 日取得 4 个云水样品和

2个云滴谱资料,1987年5月9日取得3个云水样品和2个云滴谱资料。1989年试验期间,对云雨滴谱进行了加密的观测,1989年6月4日采集了5个云水样品和17份云滴谱资料,1989年5月30日采集到3个云水样品和6份云滴谱资料。很显然,降水云云滴含水量大于非降水云云滴含水量、降水云的云滴特征直径大于非降水云的云滴特征直径,降水云的谱宽较非降水云的谱宽宽。因此,我们认为,尽管降雨对污染物和氧化剂的湿清除是降水云云水离子浓度小于非降水云云水离子浓度的主要原因,但是,它们微物理量的差异也是一个不可忽略的因素。

表 1 云滴微物理量与其pH值和离子浓度的关系

时 间	pH	Ca ²⁺ (μeq/L)	Mg ²⁺ (μeq/L)	NH ₄ ⁺ (μeq/L)	NO ₃ ⁻ (μeq/L)	SO ₄ ²⁻ (μeq/L)	H ₂ O ₂ (μm)
1989.5.29	4.73	31.26	19.51	216.51	42.29	255.32	
1989.6.3—4	4.94	23.76	9.32	197.98	28.31	168.53	
1989.5.27—28	5.79	18.92	6.75	26.95	24.15	76.29	
时 间	AC (N/cm ³)	AD (μm)	MD (μm)	SD (μm)	RSD (μm)	RCD (μm)	CW (g/m ³)
1989.5.29	459	7.8	27.6	5.9	9.6	10.7	0.28
1989.6.3—4	509	8.1	27.3	5.9	9.7	10.9	0.35
1989.5.27—28	193	12.2	37.7	8.4	14.1	16.2	0.51

表 2 降水云和非降水云微物理量和离子浓度及其pH值的对照关系

时 间	云的类型	pH	Ca ²⁺ (μeq/L)	Mg ²⁺ (μeq/L)	NH ₄ ⁺ (μeq/L)	NO ₃ ⁻ (μeq/L)	SO ₄ ²⁻ (μeq/L) ^a	H ₂ O ₂ (μm)
1987.5.15	降水云	5.14	17.86	1.39	72.33	22.52	127.16	1.84
1987.5.9	非降水云	5.94	97.95	7.9	363.97	56.16	381.26	2.16
时 间	云的类型	AC (N/cm ³)	AD (μm)	MD (μm)	SD (μm)	RSD (μm)	RCD (μm)	CW (g/m ³)
1987.5.15	降水云	317	14.7	37.0	12.3	15.1	18.2	0.33
1987.5.9	非降水云	591	6.2	18.5	3.7	7.2	8.1	0.16

表 3 降水云和非降水云微物理量和离子浓度及其pH值的对照关系

时 间	云的类型	pH	Ca ²⁺ (μeq/L)	Mg ²⁺ (μeq/L)	NH ₄ ⁺ (μeq/L)	NO ₃ ⁻ (μeq/L)	SO ₄ ²⁻ (μeq/L)	H ₂ O ₂ (μm)
1989.6.4	降水云	5.02	15.74	4.16	117.45	15.40	104.52	
1989.5.30	非降水云	4.74	32.03	9.52	206.64	42.26	235.54	
时 间	云的类型	AC (N/cm ³)	AD (μm)	MD (μm)	SD (μm)	RSD (μm)	RCD (μm)	CW (g/m ³)
1989.6.4	降水云	645	7.4	26.7	5.4	8.5	9.7	0.38
1989.5.30	非降水云	454	6.9	19.8	4.6	7.9	8.9	0.19

3.3 云滴微物理量和 pH 值的时变规律

1989年6月10—12日是一次典型的非降水云过程,表4给出了这次过程云滴微物理量与云水酸度和离子浓度的逐日变化规律。很显然,云水pH值和离子浓度的逐日变

表 4 云微物理量和离子浓度及其 pH 值的逐日变化

时 间	pH	Ca^{2+} ($\mu\text{eq/l}$)	Mg^{2+} ($\mu\text{eq/l}$)	NH_4^+ ($\mu\text{eq/l}$)	NO_3^- ($\mu\text{eq/l}$)	SO_4^{2-} ($\mu\text{eq/l}$)	H_2O_2 (μm)
1989.6.10	3.69	31.22	19.33	430.12	140.07	641.73	28.91
1989.6.11	4.25	15.95	14.32	146.72	49.11	245.09	14.48
1989.6.12	4.41	13.85	12.88	72.85	36.23	127.78	0.56

时 间	AC (N/cm^2)	AD (μm)	MD (μm)	SD (μm)	RSD (μm)	RCD (μm)	CW (g/m^3)
1989.6.10	545	7.4	19.3	5.9	9.6	10.7	0.28
1989.6.11	877	8.4	27.7	5.9	9.7	10.9	0.35
1989.6.12	896	8.9	23.0	8.4	14.4	10.2	0.59

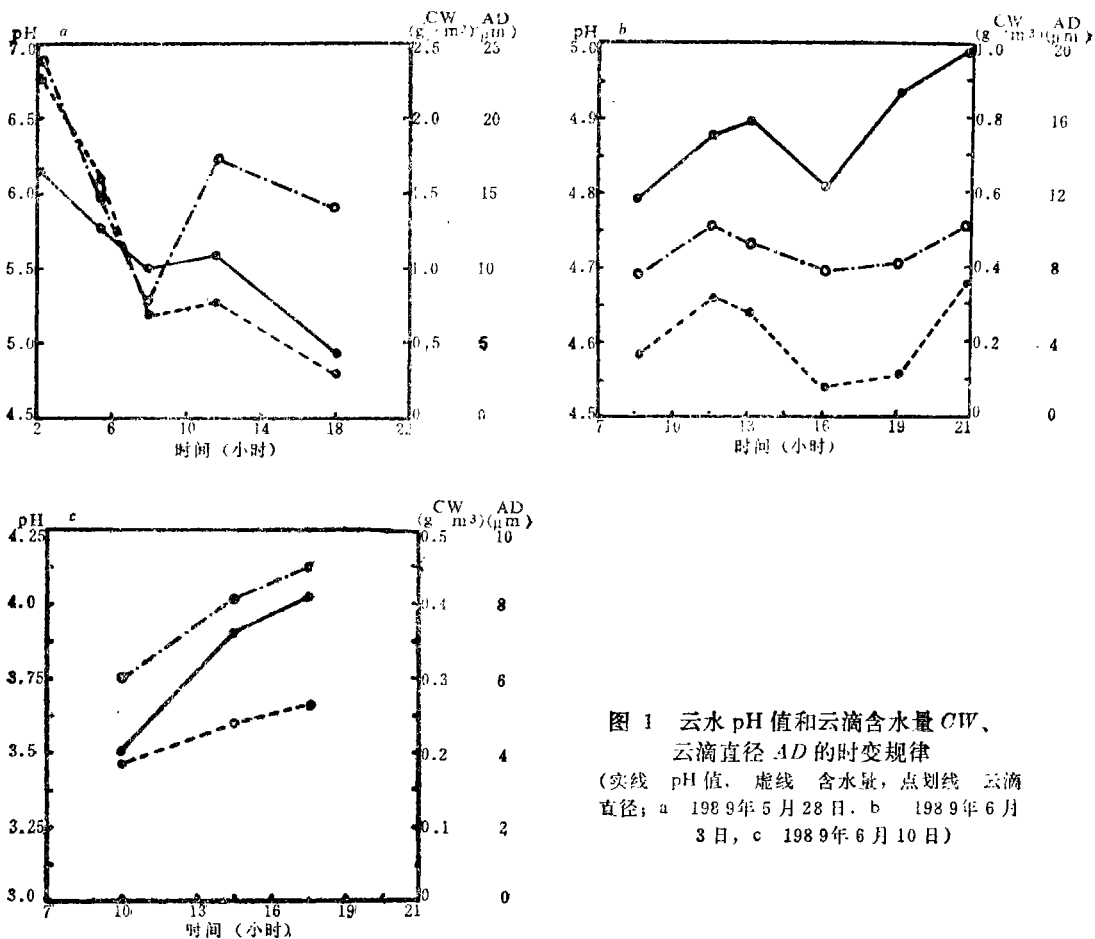


图 1 云水 pH 值和云滴含水量 CW、
云滴直径 AD 的时变规律
(实线 pH 值, 虚线 含水量, 点划线 云滴
直径; a 1989 年 5 月 28 日, b 1989 年 6 月
3 日, c 1989 年 6 月 10 日)

化规律与云滴微物理量的逐日变化规律有很强的相关性。6 月 10 日为云形成的初期阶段, 云滴直径较小, 含水量也较低, 相应地, 其 pH 值较低、酸度较高。6 月 11 日和 6 月 12 日为云发展的旺盛期, 云滴大、含水量高, 因此, 11 日和 12 日的云水离子浓度和酸度较 10 日的云水离子浓度和酸度低。我们认为, 在这次非降水云过程中, 由于没有降雨湿清除作用, 因此, 云水离子浓度和 pH 值的变化很大程度上是由于云滴微物理量的变化所导致。

1989 年整个试验期间,降水云云水 pH 值平均值为 5.22,而这次非降水云云水 pH 值平均值为 4.12,正如前述,非降水云云水 pH 值小于降水云云水 pH 值。

图 1 给出了 1989 年 5 月 28 日、6 月 3 日和 6 月 10 日三次降水事件中,云水 pH 值与云水微物理量的时变规律。图中清楚地表明,云水 pH 值的变化趋势与云滴直径 AD 和云滴含水量 CW 的变化趋势是一致的。当云滴直径 AD 增大或减小时,其 pH 值将增大、酸度减小,云滴含水量减小时,其 pH 值将减小、酸度增大。这说明,云滴大小和含水量时变规律与其 pH 值的时变规律呈正相关性。我们认为,云滴微物理量的波动,直接影响着云滴 pH 值的波动。当云滴大小和含水量相对稳定情况下,云滴的 pH 值和离子浓度也较为稳定、变化幅度不大,当受到云中动力、热力和微物理过程的影响,云滴大小和含水量起伏波动较大时,云滴 pH 值和离子浓度也会有较大的起伏波动,在非降水云情形下,这种现象尤为突出。图 1 a 所示个例中,云滴含水量和大小变化幅度较大,其 pH 值变化幅度也较大,而图 1 b 所示个例中,云滴含水量和大小变化幅度较小,因此,其 pH 值变化幅度也较小。

表 5 雨滴微物理量与其酸度和离子浓度间的关系

时 间	pH	Ca ²⁺ (μeq/l)	Mg ²⁺ (μeq/l)	NH ₄ ⁺ (μeq/l)	NO ₃ ⁻ (μeq/l)	SO ₄ ²⁻ (μeq/l)	H ⁺ (μm)
1987. 5. 6	4.36	0.95		93.41	23.78	167.51	18.72
1987. 5. 15	5.14	21.77	3.59	48.93	12.18	21.73	7.16
1987. 5. 12	5.54	12.82	1.97	27.86	5.53	12.97	6.42
时 间	AD (mm)	RE (db)	RI (mm/h)	MD (mm)	CW (g/cm ³)	SC (N/m ³)	
1987. 5. 6	0.63	12.53	0.33	1.27	0.03	160.87	
1987. 5. 15	0.90	24.02	1.54	2.02	0.06	201.52	
1987. 5. 12	1.29	28.81	4.82	2.71	0.21	197.41	

3.4 雨滴微物理量与其酸度和离子浓度间的关系

我们选取的雨滴微物理参数有:雨滴算术平均直径 AD、雨滴最大直径 MD、雨滴含水量 CW、雨滴浓度 SC、雷达回波强度 RE 和雨强 RI。表 5 给出了同一类型天气形势下的 3 次降水过程中雨滴微物理量与其 pH 值和离子浓度间的关系,这 3 次过程为 1987 年 5 月 6 日、5 月 12 日和 5 月 15 日的降水事件。可以看出,小雨滴比大雨滴的酸度和离子浓度高。雨滴含水量大的降水其酸度和离子浓度较小,雨滴小,含水量少的毛毛雨其酸度和离子浓度较大。雨滴谱谱宽 MD 较大的降水其酸度和化学组分浓度较小。由于雷达回波强度 RE 和雨强 RI 很大程度上决定于雨滴大小和含水量,因此,雷达回波强度 RE 和雨强 RI 较大的降水其酸度和离子浓度较小,这与雨滴大小和含水量与其降水离子浓度和酸度的关系是一致的。

3.5 云中雨水和地面降水微物理量及其酸度和离子浓度的区别

我们所取云中雨水样品的海拔高度为 1400 m,云底的海拔高度约 700 m。实测结果表明,云中雨水离子浓度小于地面降水离子浓度,云中雨水 pH 值与地面降水 pH 差别不大,1987 年试验中,云中雨水 pH 值的平均值为 5.24,地面降水 pH 值平均值为 5.02。

表 6 云中雨水和地面降水微物理量、离子浓度和酸度的对照关系

时间 (地点)	pH	Ca ²⁺ (μeq/l)	Mg ²⁺ (μeq/l)	NH ₄ ⁺ (μeq/l)	NO ₃ ⁻ (μeq/l)	SO ₄ ²⁻ (μeq/l)
1989. 6. 3—4 (云中)	6.19	32.08	1.82	10.19	12.23	36.90
1989. 6. 3—4 (地面)	5.72	8.19	3.47	23.13	15.58	67.64
时间 (地点)	AD (mm)	RE (db)	RI (mm/h)	MD (mm)	CW (g/m ³)	SC (N/m ³)
1989. 6. 3—5 (云中)	1.01	34.92	11.15	2.31	0.49	721
1989. 6. 3—5 (地面)	0.94	26.45	3.48	2.14	0.17	414

表 7 云中雨水和地面降水微物理量、离子浓度和酸度的对应关系

时间 (地点)	pH	Ca ²⁺ (μeq/l)	Mg ²⁺ (μeq/l)	NH ₄ ⁺ (μeq/l)	NO ₃ ⁻ (μeq/l)	SO ₄ ²⁻ (μeq/l)
1987. 5. 4—6 (云中)	5.02	12.96	1.11	12.61	5.99	14.16
1987. 5. 4—6 (地面)	4.61	21.39	2.93	72.56	12.49	67.47
时间 (地点)	AD (mm)	RE (db)	RI (mm/h)	MD (mm)	CW (g/m ³)	SC (N/m ³)
1987. 5. 4—6 (云中)	0.81	20.45	2.33	1.9	0.23	537
1987. 5. 4—6 (地面)	0.63	17.72	2.07	1.52	0.11	886

1989 年试验中,云中雨水 pH 值的平均值为 5.63,地面降水 pH 值的平均值为 5.56。根据实测资料,庐山地区 SO₂ 浓度非常低, H₂O₂ 浓度也不高,且气溶胶粒子偏碱性,因此,我们认为,除了云下 SO₂、H₂O₂、O₃ 以及气溶胶的浓度大于其在云中的浓度这一主要原因,云下雨滴的蒸发作用也将是地面降水离子浓度大于云中雨水离子浓度的重要原因。

表 6 和表 7 给出了 1987 年 5 月 4—6 日和 1989 年 6 月 3—4 日这两次降水过程中云中雨水和地面降水微物理量及其离子浓度和 pH 值的对照比较。显而易见,由于蒸发效应,地面降水微物理参数均小于云中雨水的微物理参数,可以看出,除表 6 所示意的这次过程中,云中雨水 Ca²⁺ 高于地面降水中 Ca²⁺ 以外,总的趋势是,地面降水离子浓度稍高于云中雨水离子浓度,地面降水 pH 值稍低于云中雨水 pH 值。实测资料的分析中,我们发现,对于雨滴小、含水量少、谱宽窄、雨强小的降水,其离子浓度值的离散较大。随着雨滴的长大、含水量的增多、谱宽变宽、雨强增大,这种离散迅速减小。由于庐山地区降水多属于层状云系降水,且污染气体、氧化剂和气溶胶颗粒都处于较低浓度,我们认为,雨滴对云下气溶胶颗粒和污染气体的洗脱过程是很重要的,但从对降水化学成份的贡献角度来讲可能并不是主要的,主要的酸化过程仍是云中氧化。由于观测到的云底都比较低,因此,雨滴降落过程中收集的气溶胶粒子的质量相对于凝结核的质量和它在云中收集的气溶胶粒子质量之和要小,另一方面,雨滴从云底到地面所需时间通常比雨滴形成所需时间要短得多。对于微量气体,它在云中已和雨滴达到平衡,这种平衡条件下的气体含量在雨滴下降过程中只是稍作调整,另外,在这么短的时间内,许多化学反应并未充分发生作用。结合我们庐山地区的一维时变模式,我们认为,地面降水离子浓度较云中雨水离子浓度高的原因不仅是云下冲刷的结果,云下雨滴的蒸发效应也将是这种差异的原因之一。

3.6 雨滴微物理量和 pH 值的时变规律

对于同一天气背景且污染物时空分布相对稳定的降水,降水离子浓度和 pH 值并非总是减小的,其变化规律复杂多变。从理论上讲,含水量较小的小雨滴其对微量气体和气溶胶吸收的单位体积比较大,但蒸发效应明显,含水量较大的大雨滴对微量气体和气溶胶吸收的单位体积比较小,其蒸发效应也较小,但总清除量较大。也就是说,随着时间演变,降雨湿清除使降水离子浓度和酸度逐渐减小的同时,雨滴的蒸发又将使离子浓度和酸度增大。

图 2 给出了 1989 年 5 月 28 日和 6 月 4 日两次降水事件中雨滴含水量 CW 、雨滴大小 AD 、雨强 RI 和 pH 值的时间变化。图 2 a、图 2 b 分别示意了云中雨水和地面雨水,图 2 c 示意了地面雨水。图中清楚地表明,降水 pH 值与雨滴直径 AD 的变化趋势是正相关的,当雨滴直径 AD 增大时,降水 pH 值增大,当雨滴直径 AD 减小时,降水 pH 值减小。雨滴含水量 CW 增加或减小,导致了降水 pH 值也随之增加或减小。由于雨强在很大程度上决定于雨滴大小和含水量,因此,雨强增大时,降水 pH 值增大,雨强减小时,降水 pH 值也减小。这充分说明,一次降水过程中,降水离子浓度和 pH 值的时变规律并非只是由降水湿清除作用决定,降水微物理量的时变规律直接影响着其离子浓度和 pH 值的时变规律。

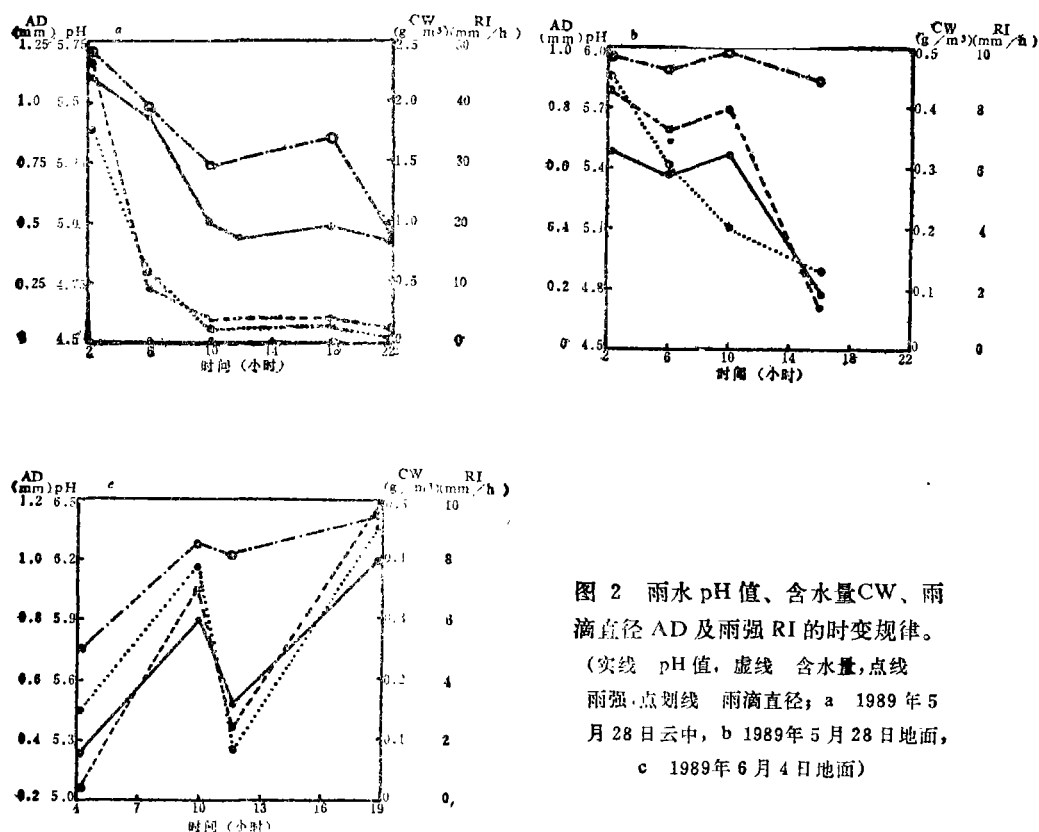


图 2 雨水 pH 值、含水量 CW 、雨滴直径 AD 及雨强 RI 的时变规律。
(实线 pH 值, 虚线 含水量, 点线 雨强, 点划线 雨滴直径; a 1989 年 5 月 28 日云中, b 1989 年 5 月 28 日地面, c 1989 年 6 月 4 日地面)

4 小结

通过对庐山地区云、雨微物理量及其酸度和离子浓度的观测分析,我们得到以下结论,

1. 云、雨滴离子浓度和酸度与其大小、含水量、谱宽的变化趋势呈反相关性。雨强增大,将减小降水离子浓度和酸度。

2. 降水云云水离子浓度和酸度小于非降水云云水离子浓度和酸度,云滴微物理量的不同是这种差异不可忽略的因素之一。

3. 在云底高度较低,且污染气体、氧化剂和气溶胶粒子处于较低水平的层状云系降水事件中,云中雨水离子浓度和酸度小于地面降水离子浓度和酸度的决定因素,不仅是由于降水湿清除和气体及气溶胶浓度的垂直分布不同所致,其中雨滴蒸发效应也是非常重要的,尤其是在毛毛雨情形下。

参考文献

- [1] Fuzzi S. Radiation fog chemistry and microphysics. "Chemistry of Multiphase Atmospheric Systems" Series G: Ecological Sciences, Vol 6, Edited by W Jaeschke, 213-226, 1986.
- [2] 黄美元等. 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, 1988, 12(4): 389-395.
- [3] 何珍珍等. 雨水酸度与降水物理特性的关系. 大气科学, 1985, 9(4): 442-446.
- [4] 丁国安等. 庐山降水化学垂直分布的初步研究. 应用气象学报, 1990, 1(4): 360-368.

THE RELATION BETWEEN CLOUD AND RAIN MICROPHYSICAL PARAMETERS AND THEIR PH VALUES AND ION CONCENTRATIONS

Liu Qijun Ding Guoan Tang Jie Fang Xiumei Wu Fan

(Chinese Academy of Meteorological Sciences, Beijing 100081)

Su Weihai

(Research Center for Eco-Environmental Science, Academia Sinica)

Abstract

In this paper, the measured data of the cloudwater and rainwater in Lushan Mountain during May to July of 1987 and 1989 were used to analyse the relation between cloud and rain microphysical parameters and their PH values and ion concentrations. The results show that the evolution of cloud and rain microphysical parameters such as diameter, contained water, spectrum span influences their PH values and ion concentrations.

Key words: Cloud and rain microphysical parameters, pH values, Ion concentrations.