

# 新疆乌鲁木齐地区冬季降水与云水酸度 及其化学成分的初步观测分析\*

游来光 刘延刚 李炎辉

(气象科学研究院人工影响天气研究所)

## 提 要

分析了乌鲁木齐地区冬季降雪和云水的pH值与化学成分。降雪pH值平均为5.7。云水pH值为4.0左右,与采集云水同时段观测的地面降雪pH值为6.0。气团内部生成的低云云水的离子浓度比系统性降水云水高约两个量级。初步分析结果表明,雪增长的微物理过程和雪粒下降过程中所捕集的大气气溶胶粒子特性可能对降雪雪水酸度有重要影响。

## 一、引 言

新疆冬季采暖期长达5—6个月。冬季北疆常在850百帕附近存在持续、稳定的强逆温层,逆温层以下有水汽和燃煤污染物累积。沿天山北麓、准噶尔盆地边缘的广大地区冬季相对湿度高,是一年中的湿季;多冬季特有的阴雾天气。这种特定的地形与天气、气候背景条件,构成了有利于乌鲁木齐地区污染物积累与转化的环境条件。

1982年至1984年三个冬季,国家气象局气科院与新疆自治区气象局协作,开展对新疆冬季人工增雪资源条件的研究。利用外场考察的机会和各项装备,同时也开展了降水(雪水)和云水(积冰)水样的采集和分析工作,以期了解其酸度(pH值)、化学成分,探讨该地区降水的污染情况,降水对环境的净化作用和云物理过程对它的影响。本文介绍某些初步结果。

## 二、观 测 情 况

有关环境质量的观测项目包括大气气溶胶粒子浓度的空间分布特点、大气中云凝结核浓度的时间演变特征(CCN)、大气中冰核浓度、降雪雪水和云水水样的采集分析。气象观测项目包括气象雷达观测、每3小时间隔的探空,每小时重点地面站的气象记录。云物理观测包括雪晶形状、雪粒沉降数密度、每20分钟的降雪强度,以及云滴谱、云中

\* 本文于1986年4月14日收到,1986年6月7日收到修改稿。

含水量和降水粒子空间分布的飞机观测。

降水水样的采集, 用  $2 \times 2$  米<sup>2</sup>的聚乙烯薄膜, 水平悬空放置, 采集的雪样收集在聚乙烯袋中, 融化后灌入样瓶密封冻结保存, 由气科院大气化学室用 DIONEX-14 型离子色谱仪分析离子浓度。1984 年资料加用原子吸收光谱分析阳离子浓度。

云水水样的采集, 是利用飞机在云中飞行积冰采集水样, 取样部位在远离机身的机翼下所装的仪器探头部位。将所积冰块取下, 放入聚乙烯袋, 在室内用蒸馏水冲洗冰块表面, 置入另一袋中, 待融化后灌入样瓶密封冻结保存, 化验方式同上。

1984 年冬季利用 PHS-29 A 型酸度计进行水样 pH 值的现场测定。

1982 至 1984 年三个冬季, 对所收集的 8 次降雪过程中 53 个水样和 8 天飞行过程中所收集的 11 个云水水样进行了化学成分分析, 共测定了 102 个雪水水样的 pH 值。

### 三、结果分析

#### 1. 雪的 pH 值

1984 年冬季观测的 102 个降雪雪水水样的 pH 值出现频次分布如表 1。7 次降雪过程中的 102 个水样, 有 25 个低于 6.0, 有两次低于 5.0, pH 值的峰值频率出现在 6.1 和 7.0 间。

表 2 为各次降雪过程的平均 pH 值, 表中还摘录了各次天气、气象情况。在 7 次降雪过程中, 按过程降水 pH 值逐次平均为 6.6, 按降水量加权平均为 5.7。低 pH 值的降雪主要发生在 11 月份, 雪晶都带有不同程度的凇附(撞冻)特征。其中低于或接近 5.6 的有两次, 约占总次数的 28%。12 月份中的两次降雪过程中, 雪晶均为无凇附痕迹的凝华雪粒, pH 值较高。

表 1

pH 值	≤ 4	4.1—5.0	5.1—6.0	6.1—7.0	7.1—8.0	8.1—9.0	9.1—10.0	总计
次数	0	2	23	40	22	14	1	102

表 2

日期 (年. 月. 日)	降水量 (毫米)	pH 值	地面温度 (°C)	能见度 (米)	雪晶形态	最大雪强 (毫米/小时)	平均雪强 (毫米/小时)
1984. 11. 15	1.3	5.62	0.6	1200	片枝, 凇附	0.83	0.396
1984. 11. 16	2.5	4.90	- 1.8	500	片枝, 凇附, 侧片	0.99	0.526
1984. 11. 21	3.0	6.08	- 1.7	5000	片枝, 凇附	1.47	0.536
1984. 12. 1	7.1	6.59	- 1.8	6000	片枝, 凇附	1.12	0.426
1984. 12. 5	0.6	6.21	-14.0	8000	片枝, 弱凇附	0.18	0.094
1984. 12. 10	0.4	7.61	-10.4	5000	片枝	0.10	0.042
1984. 12. 12	3.8	7.76	-10.7	3000	侧片	0.61	0.132

从降雪开始至结束的整个过程中,看不出pH值的变化有一般性规律。但随降水强度增加,pH值下降的趋势在各例中比较一致。

过程降水的pH平均值与过程降水总量无相关,但与过程平均降水强度相关比较明显,如图1。如用线性相关拟合,其相关式为:

$$\text{pH} = 8.41 - 6.56 I \quad (1)$$

其中  $I$  为降水强度(毫米/小时),相关系数为  $-0.74$ 。

## 2. 降雪的化学成分分析

雪水中的化学成分以  $\text{SO}_4^{2-}$  占最大比重,6次系统性降水  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度为13.9ppm,3次低云降雪平均为75.2ppm。雪水中所有离子浓度都随降雪的持续而逐渐降低,浓度的衰减率随时间逐渐变小。

雪水中负离子浓度 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) 与pH值无明显关系,在降雪过程中随着离子浓度的降低,pH值有时上升,有时也可能下降。但pH值的变化与  $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$  比值的变化则有较好的相关,在仅有的两次同时观测pH值和雪水化学成分的例子中都有这种趋势(图2)。

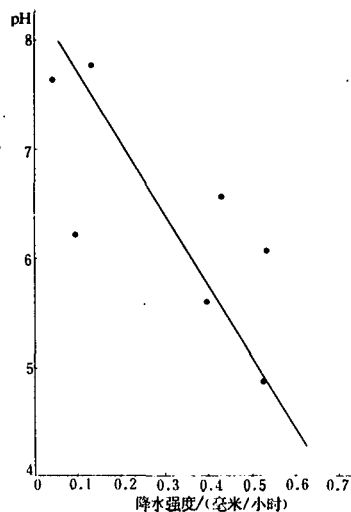


图1 降水强度与pH的相关

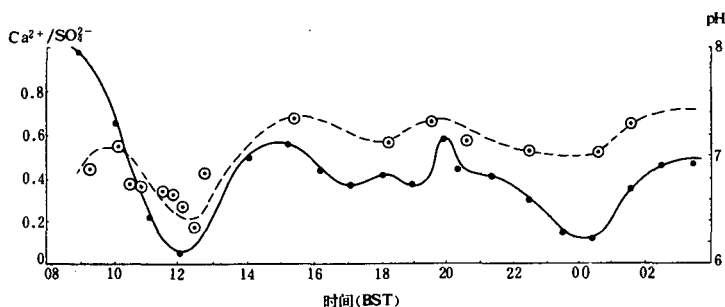


图2 1984年12月1日降雪pH值(实线)与  $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$  比值(虚线)的时间演变

## 3. 云水的化学成分和pH值

表3为几多云水化学成分分析结果,其中低云水样指取自气团内部形成于强逆温层下边界层内的St或Sc云的水样。系统性云指的是冷锋移来时所形成的低云。气团内部低云水所有离子浓度都较系统性云高,有的高几十倍。

1984年11月21日和12月1日两次云水观测的pH值与化学成分分析的结果,如表4。

云水pH值比所有各次的降水pH值均低。但1984年11月21日同一次观测中,在1800米以上高度所取云水水样的pH值为6.85,未保留水样进行化学成分分析。

表 3 云水化学成分分析结果

离子浓度(ppm)	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
低云	4.58	7.96	缺	缺	3.04	26.9	43.9	163.4	21.6
系统云	0.04	0.07	1.95	0.20	0.31	2.27	1.50	6.07	4.16
(低云/系统云) 比值	114	113	缺	缺	9.8	11.8	29.3	26.9	5.19
低云最高浓度	9.3	15.3	缺	缺	7.28	53.4	78.2	474.1	60.8

表 4

(月·日)	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	pH
11·21	0.04	0.07	0.14	0.02	0.44	1.94	0.30	1.35	6.87	4.25
12·1			3.69	0.38	0.17	2.60	2.70	10.78	1.44	4.20

## 四、讨 论

根据上述观测结果,可以看出降水pH值的变化特点非常复杂,受多种因素影响。现只能就所收集到的有限资料,初步提出几点分析意见和问题。

1. 关于降水增长的微物理过程与雪水的pH值,可看出有以下关系。在降雪过程中低云云水pH值为4.2左右,同一时段降水中雪水pH值为6.0至6.6。这种差异说明大气中水分的酸化过程主要在云内发生。根据降水形态与pH值的对比,可以定性地看出在有强淞附过程的降水中有较低的pH值(参见表2)。在无淞附过程的降水中,雪晶完全通过凝华过程增长,pH值较高。这反映了降水增长过程的差异对pH值的重要影响。以1984年11月21日和12月1日为例,按下式估算具有高pH值的雪通过低pH值的过冷云碰冻增长后,具有不同的淞附质量百分比的雪所具有的pH值。

$$\text{pH} = -\log[H^+]$$

$$H^+ = \frac{(M - M_r) \cdot 10^{-\text{pH}_s} + M_r \cdot 10^{-\text{pH}_c}}{M}$$

上式中, $M$ 为雪晶总质量, $M_r$ 为雪晶上碰冻云水的质量, $\text{pH}_s$ 为过冷云上部雪水pH值, $\text{pH}_c$ 为过冷云云水pH值。

设高层雪pH值分别为6.0和8.0,过冷云云水pH值为4.2,计算结果如图3。当降雪中包含有15%的撞冻的云水时,其pH值可降低1—2,降水酸度对淞附量的响应非常敏感。

降水增长过程中,淞附增长所占比重受环境温度影响,云水液水含量随温度降低而减少。在我国北方大范围均匀降水云中,低于-10℃温度的各层液水含量已十分稀少;在低温条件下,大多数降雪没有淞附痕迹。如表2所列,12月10日和12月11日、12日的雪水都有高得多的pH值。北方内陆地区冬季降雪中,降霰粒和淞附雪的机会甚少,主要是通过凝华过程增长;随季节改变,降水碰冻和碰并增长比重也相应改变。如春季东北气旋云系中,降水通过碰冻或碰并云滴增长的重量比约为55%。据此推测,这或许是北

方冬季降雪的 pH 值高于夏季降雨值的可能原因之一。

2. Meszaros<sup>[4]</sup>曾指出  $\text{Ca}^{2+}$  浓度与 pH 值有很好的正相关,王明星研究了  $\text{Ca}^{2+}$  影响 pH 值的可能机理<sup>[3]</sup>。本文图 2 的结果与上述看法一致,这反映了气溶胶成分对降水酸度的可能影响。

从天气、气候特征考虑,冬季新疆准噶尔盆地经常处于蒙古高压底部西侧,地面系统风为东风或东北风,在降水过程开始后乌鲁木齐处于西北气流控制下;这两种形式都有利于从东部地区和中亚地区向新疆输送黄土粒子,新疆本地也有大片黄土层及裸露的碱性土层。我国北方黄土高原的土壤成分中含有大量氧化钙<sup>[5]</sup>。中亚地区的  $\text{Ca}^{2+}$  则主要来自  $\text{CaCO}_3$ <sup>[6]</sup>,两者都可对降水酸度起缓冲作用。

表 5 为几个地区云水和降水中钙离子与硫酸根离子比值的比较,几个地区都反映出降水较云水有更高的比值和更高的 pH 值。做定性推测,这也反映了含钙化合物对降水酸度起到的缓冲(退酸)作用。根据雪晶对气溶胶粒子的捕集效率的研究<sup>[7]</sup>,淞附的雪与不淞附的雪有相差不大的捕集效率;因此,大气中碱性气溶胶粒子对不淞附的雪晶酸度的缓冲作用可能更强。

3. 大气污染对云物理过程可能有影响。根据乌鲁木齐大气冰核浓度的观测结果,当测站处于市区下风方时,冰核浓度高出“本底”值 10 倍左右。乌鲁木齐地区的低云中常含有较高的  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度,根据室内实验结果<sup>[10]</sup>,硫酸盐对过冷云滴起促进冻结的作用。以上两方面都有助于该地区的过冷低云中冰晶的形成。据初步的定量估计,前者作用较明显,后者作用十分微弱。

表 5  $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$  比值比较

地 点	乌鲁木齐		中亚大气中 <sup>62</sup> AP水溶液		克什米尔	苏联欧洲部分		
	云水	雪水	平均	尘暴	降雪	云水 <sup>9)</sup>	云水	降水 <sup>8)</sup>
$\frac{\text{Ca}^{2+}}{\text{SO}_4^{2-}}$	0.32	0.6	0.448	3.13	0.26	0.148	0.129	0.324
pH	4.2	6.2	5.2	缺	缺	5.3	4.9	5.6

## 五、小 结

1. 乌鲁木齐冬季降雪雪水平均 pH 值为 5.68。7 次降雪过程中 pH 值低于或接近 5.6 的有两次。按所测 102 个水样统计,其频次峰值出现在 6.1 和 7.0 间。pH 值的变化范围在 4.1 至 10.0 间。

2. 按降水过程逐次统计, pH 值与过程平均降水强度呈反相关。降水强度越大, pH

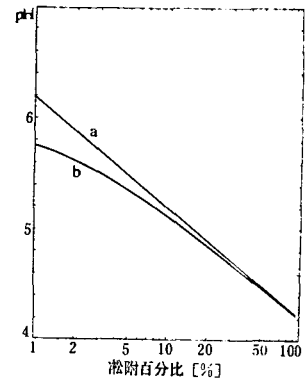


图 3 雪水中淞附所占百分比对雪水 pH 值的影响

图中 a 表示高层雪 pH 取值 8.0, b 表示高层雪 pH 取值 6.0

值越低。相关系数为 $-0.74$ 。

3. 降雪云中过冷云水pH值为4.2左右,比同一时段地面降雪pH低1.8—2.0。

4. 气团内部低云云水含有很高的 $\text{SO}_4^{2-}$ 离子浓度,平均为163 ppm,最大为474 ppm。系统性降水云云水平均值为6.07 ppm。

5. 雪水pH值的时间演变与 $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ 比值的演变趋势相同。雪水的pH值与雪晶形态有一定关系,气温较高时降的淞附雪(碰冻有云滴)pH值较低,气温低时降无淞附的凝华雪pH较高。

6. 据初步分析,新疆冬季降雪pH值与雪的增长过程(凝华、碰冻所占比重)和大气中碱性物质的“退酸”作用有关。降水增长的微物理过程对降水pH值可能有重要影响。

7. 乌鲁木齐地区,在人为污染条件下,可能通过增加大气冰核而对过冷云中冰晶的形成起促进作用。过冷云水中含有高浓度的 $\text{SO}_4^{2-}$ ,对促进过冷水冻结的作用十分微弱。

有关降水化学过程的科学问题十分复杂,在这些过程中大气固体降水又有其特殊性,其下落速度、比表面积、对气体的吸附能力和对大气中气溶胶粒子的捕集特性都与雨滴显著不同,还需要开展更广泛的深入研究。

\* \* \* \*

本工作是在李洪珍同志的建议下开展的,纪湘明等同志协助进行了化验分析,人工降水资源研究协作组的同志曾协同采样,在此一并致谢。

### 参 考 文 献

- [1] 李洪珍、王木林,我国降水酸度的初步研究,气象学报,42卷,第3期,332,1984年。
- [2] 王木林、李洪珍,华北四地降水酸度的观测与分析,气象,第2期,21—22,1984年。
- [3] 王明星,北京地区的非酸性降水和气溶胶,气象学报,43卷,第1期,45,1985。
- [4] Meszaros, E., On the origin and composition of atmospheric calcium compounds, *Tellus*, 18, 2, 262, 1966.
- [5] 刘东生等,黄土与环境,科学出版社,1985。
- [6] Андреев, Б.Г., Р. Ф. Лавриненко, Некоторые данные о химическом составе атмосферных аэрозолей Средней Азии, М. и. Г. No. 4, 63, 1968.
- [7] Murakami, T. et al, Experiments on aerosol scavenging by natural snow crystals, part I, Collection efficiency of uncharged snow crystals for micro- and sub-micro particles, *J. Met. Soc. Japan*, 63, No. 1, 119, 1985.
- [8] Petrunchuk, O. P. et al., On the chemical composition of cloud water, *Tellus*, 18, No. 2, 280, 1966.
- [9] Petrunchuk, O. P., On the budget of sea salts and sulfur in the atmosphere, *J.G. R.*, 85, C. 12, 7439, 1980.
- [10] Ramachandra Murty A. S. et al., Freezing characteristics of rain water drops with different solutes and their implication on anomalous ice crystal concentration in clouds, *Tellus*, 24, No. 2, 150, 1972.

# THE MEASUREMENTS AND ANALYSIS OF pH VALUE AND CHEMICAL COMPOSITION OF SNOW AND CLOUDWATER DURING WINTER IN WULUMUQI

You Laiguang Liu Yangang Li Yanhui

(*Institute of Weather Modification, AMS*)

## Abstract

The measurements and analysis of pH value and chemical composition of snow and cloudwater were carried out during winters from 1982 to 1984 in Wulumuqi region of China. It shows that the mean pH value of snow is about 5.7, the pH value of cloudwater is about 4.0, with that simultaneously the observed pH value of surface snow is about 6.0. The ion concentration of liquid water in lower-cloud generated within air mass is larger than that of cloud with precipitation made by synoptic systems about two orders of magnitude. A possible influence of micro-physical processes of snow growth and the characteristics of aerosol particles scavenged by snow crystals on the acidity of snow is noticed.