

庐山降水化学垂直分布的初步研究

丁国安 纪湘明 房秀梅 符基萌 吴凡 俞香仁*

(国家气象局气象科学研究所)

苏维瀚 宋文质 李徽

(中国科学院生态环境研究中心)

提 要

庐山大气降水中离子浓度随高度降低而增高,但pH值减小。锋面过境降水与变性高压西南侧降水中各种离子浓度以及山下与山上测点离子浓度比有明显差异,这可能与气流来向和污染源分布有关。气溶胶对降水中 SO_4^{2-} 贡献为91.0%。气流不同来向影响气溶胶浓度。不同天气过程、不同离子的云下冲刷过程是不同的。

一、简 介

关于酸雨研究近来比较关注云中淋洗过程和云下冲刷过程二者对降水的贡献。目前常采用的研究方法:(1)利用飞机空中采取云水,同时地面采集雨水。然而飞机费用过高且获取样品受到一定限制。(2)利用某些高山垂直高差大又多云雾的特点,在山顶和地面分别采取云水及雨水进行对比分析。后一种方法虽然采集的云水在某种程度上受到下垫面的干扰,且云中采样高度偏低,但由于费用低且能进行长期对比观测,故也是一种可供选择的方法。Georgii(1965)^[1]在德国曾在不同海平面高度的观测站上采集雨水进行过分析。王文兴(1987)^[2]在四川峨嵋山也进行了降水试验。庐山地区有云层低且降水丰沛的特点,为此1987年5月1—24日,我们在该地区进行了大气降水试验。共设三个点:电视台(1400m)、植物园(1100m)、观音桥(70m)。三个点水平距离小于5km。在山上两个点采取云雾水、雨水,地面点采取雨水。每个高度上分别进行 SO_2 、 NO_2 、 O_3 、气溶胶测量和气象观测。地面还配合进行了边界层风、温廓线以及雷达观测。本文仅就大气降水的特点进行分析。

二、资 料

降水按降水事件用塑料桶接取雨水,样品在现场适时分析pH值,分析用样品贮藏于

本文1989年8月19日收到,1990年2月22日收到修改稿。

* 气科院的王木林、曾宪英、程红兵等同志对全部样品进行了实验室分析,江祖凡、许道国等参加野外观测。

冰箱中。使用 KB-120 采取气溶胶样品,滤膜为经过处理的红光 49 号玻璃纤维膜。降水以及气溶胶中水溶性成分中阴离子用 dionexel4 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。 SO_2 利用副玫瑰盐酸苯胺法,适当加长了采样时间。

三、结果分析

1. 降水 pH 值及化学组分概况

三个测点的 pH 值测量范围及平均值见表 1。可以看出电视台的雨水样品有如下特点:pH 值分布范围比较小,酸雨出现频率较高。尽管电视台 pH 值 < 5.6 频率较高,但由于降水样品 pH 值比较集中在 5.00—5.60 之间,而观音桥 pH 值比较分散,不少样品 pH 值仅 4.0 左右,因此三个点的 pH 值有随高度降低略小一些的趋势。

表 1 三个不同采样点 pH 值的平均情况

测点	高度(m)	pH 范围	采样个数	pH < 5.6 (频数)	pH < 5.6 (%)	$\bar{\text{pH}}$
电视台	1400	4.72—6.12	10	9	90	5.13
植物园	1100	4.10—6.90	12	9	75	4.54
观音桥	70	4.32—7.18	27	15	56	4.94

注: $\bar{\text{pH}}$ 是雨量加权平均

与我国降水清洁对照点的降水化学成分进行比较⁽²⁾,庐山阴阳离子含量基本都比衡山要低,接近于黄山。其中阴离子高于黄山,阳离子除 Ca^{++} 外低于或接近于黄山(见表 2)。和全球酸雨背景点比较⁽²⁾(表 3),庐山的 SO_4^{--} 、 NO_3^- 离子接近于某些背景点观测值。

表 2 庐山电视台与我国酸雨清洁对照点降水化学成分的比较($\mu\text{eq/l}$)

地点	SO_4^{--}	NO_3^-	Cl^-	NH_4^+	K^+	Na^+	Ca^{++}	Mg^{++}	H^+
鄱江	6.2	0.3	1.1	11.9	5.0	10.7	5.1	3.8	0.93
黄山	14.5	1.0	14.7	18.6	9.0	13.3	13.5	1.8	0.47
衡山	38.1	26.3	39.4	115.0	99.6	24.9	218.8	130.1	1.26
普陀	50.3	2.2	41.0	30.3	30.4	226.8	88.2	78.8	2.18
庐山电视台	29.47	6.56	43.97	27.24	5.22	6.76	83.91	2.14	6.60

表 3 庐山电视台与全球背景酸雨观测点 SO_4^{--} 与 NO_3^- 的比较

	印度洋 Amsterdam	阿拉斯加 Pork flat	澳大利亚 Katherine	委内瑞拉 San Carlos	大西洋 百慕大群岛 Se. Geoges	庐山电视台
SO_4^{--}	30.6	7.2	6.3	2.9	18.3	29.47
NO_3^-	1.7	1.9	4.3	2.0	5.5	6.56

图1列出了在不同高度测点全部降水样品中,各种离子在总的阴阳离子中所占的平均百分比。可见各个测点阴离子以 SO_4^{2-} 为最多占60%以上,这和我 国降水是煤烟型污染为主的状况相一致的。电视台和植物园占第二位的是 Cl^- ,而观音桥 Cl^- 、 NO_3^- 所占百分比相当。降水中阳离子以 NH_4^+ 为最多,其次为 Ca^{2+} 及 H^+ 。 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的比值观音桥测点最小(3.86),山上测点则较高(4.70)。我国北方城市 SO_4^{2-}/NO_3^- 平均值为5.8,南方城市为6.0。而国外大多在2~3左右,如美国东北部雨水测定平均值为2.2。由此可见庐山降水中的 SO_4^{2-}/NO_3^- 值低于国内平均值,而略高于国外的观测结果。

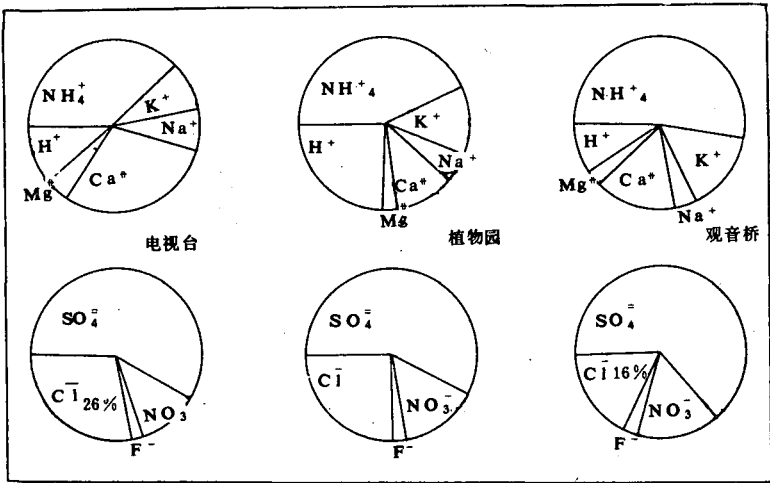


图1 不同高度测点降水化学组分

2. 污染源 的分布

图2标出了庐山周围城市主要污染物 SO_2 、 NO_x 的源排放量(吨/年)。距离100km左右的污染源主要是:位于西北方向的武汉、黄石,东南东方向的景德镇及偏南方向的南昌市。特别是武汉、黄石地区,这几个地方的源排放量比其它地区大1~2个数量级。近距离污染源主要是紧靠其北及东北偏北方向的九江市工业区——浔阳区。

3. 试验期间天气形势

试验期间总共有6次降水过程。大致可以分为两种类型:第一种类型为变性高压西南侧降水。在地面图上中国东部大陆受变性冷高压控制,高压的西南方向出现大片雨区。对流层中低层庐山处于西南气流控制之下。第二种类型为锋面降水。地面从日本经中国温州、赣州、桂林、昆明有一锋面,锋面附近有大片雨区,在850、700hPa图上庐山处于切变线后的西北气流中。

4. 不同天气过程降水成份垂直分布特点

我们选取1987年5月2日的锋面降水过程,5月4—5日的变性高压西南侧降水过程,将山上测点与山下测点离子浓度加以比较(见表4),由表4可见:

(1)除 Cl^- 、 K^+ 以及变性高压西南侧降水 Na^+ 外,不同降水过程的其它离子浓度随高

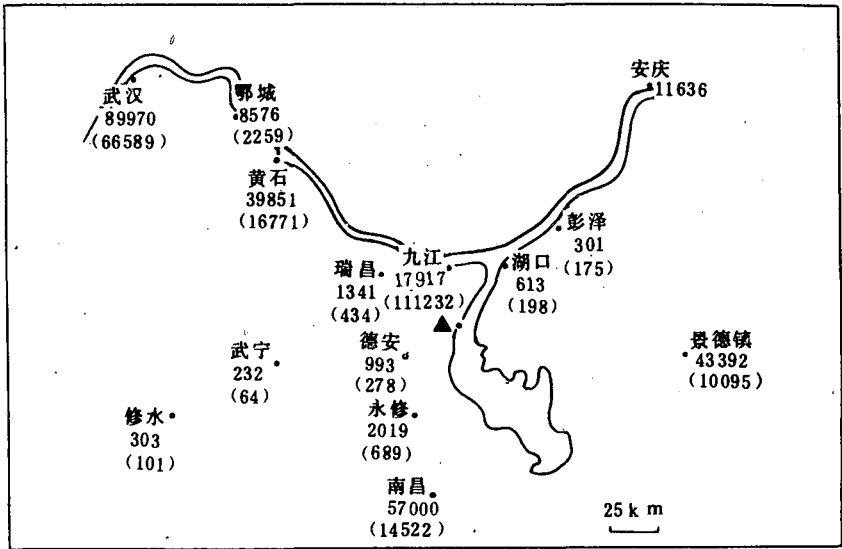


图 2 庐山周围 100km 内污染源浓度分布

无括弧为 SO₂ 排放量,有括弧为 NO_x 排放量 单位:(吨/年)

度减低而增加。pH 值随高度降低而略有减小。显而易见,由于云下的冲刷作用,从而引起低处测点降水中包含有较多的离子成份。

(2)对于电视台测点来说,在锋面降水过程中,除了 F⁻、Na⁺、Ca⁺⁺外,其它离子浓度都比变性高压西南侧降水中的同一离子浓度高。其中 SO₄⁼前者是后者的 2.48 倍,NH₄⁺为 2.00 倍。观音桥测点情况则略为不同,除 F⁻、NO₃⁻、NH₄⁺离子浓度较为小一些外,其它离子浓度也都是锋面降水过程较大些。但 SO₄⁼前者和后者的比值仅为 1.14 倍。当锋面降水时两个点的 pH 值都略大于变性高压西南侧降水。

表 4 不同降水过程电视台、观音桥离子浓度(μeq/l)

		K ⁺	Na ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	NH ₄ ⁺
锋面降水	电视台	10.06	2.26	5.65	1.56	21.68
	观音桥	9.21	7.05	16.87	3.76	24.09
变性高压降水	电视台	4.95	3.78	15.12	1.23	10.82
	观音桥	2.98	1.44	16.67	2.11	49.51
		F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁼	pH
锋面降水	电视台	痕迹	11.56	5.96	32.45	5.54
	观音桥	0.23	8.74	9.66	35.59	4.82
变性高压降水	电视台	0.07	9.59	5.55	13.07	5.24
	观音桥	0.42	5.64	10.47	31.29	4.71

锋面降水过程中 SO_4^{2-} 明显增高,这是和天气系统以及污染源分布密切相关的。5月1日08时河套地区的冷锋向东南方向移动,锋后雨区随之南下,14时之后,庐山处于锋后,在庐山的西北方向100km左右的武汉、黄石、大冶等冶金、矿山企业,其排出的大量污染物随着锋面雨区的移动,在输送过程中进入云滴随后成为雨滴,最终以湿沉降形式落下。而在变性高压西南侧,雨区则是从西南方向移动过来且在庐山地区行滞(图略),而该方向又没有大的污染源,因此测点的浓度相对较低。

另外,我们还可以从相应的地面雷达观测和垂直于天气系统移动方向剖面上的风向,看出有和天气系统相同移动方向的特点。

(3)除 Na^+ 外,降水中与人类活动影响密切的主要离子例如 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 在变性高压西南侧降水中,山下测点的浓度与山上测点浓度之比值,明显高于锋面降水过程的比值(见表5)。这是由于变性高压西南侧降水有较高的雨滴数浓度(548.9 个/ m^3),大约为锋面降水雨滴数浓度的3倍左右,它对气溶胶有较强的冲刷作用。

表5 不同降水类型观音桥测点与电视台测点同一离子浓度比值

	F^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	NH_4^+	K^+	Na^+	Ca^{++}	Mg^{++}
锋面降水		0.76	1.62	1.10	1.11	0.92	3.12	2.99	2.41
变性高压西南侧降水	6.00	0.59	2.25	2.39	4.58	0.60	0.38	1.10	1.72

此外,观测期间锋面过境时观音桥测点雨强为5.8mm/h,而在变性高压西南侧降水中雨强仅为1.1mm/h,在表4中表现为当锋面过境时观音桥、电视台测点pH值都比变性高压西南侧降水来得大。可见雨强和降水pH值有正相关关系。类似的结果在重庆云水、雨水研究中有报导^[3]。

5. 降水特征值的探讨

我们分别利用公式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)计算了 SO_2 冲刷比(W_{SO_2})、冲刷系数(λ_{SO_2})、湿沉降量(F_{SO_2})以及 SO_4^{2-} 冲刷比(W_{SO_4})、冲刷系数(λ_{SO_4})、湿沉降量(F_{SO_4})^[4],计算结果见表6。

$$W_{\text{SO}_2} = \frac{K_1 \cdot K_H}{[H^+]_r} \quad (1)$$

当温度在0—30℃之间

$$K_1 \cdot K_H = 6.22 \times 10^{-8} \exp[4755.5/T]$$

$$\lambda_{\text{SO}_2} = \frac{JW_{\text{SO}_2}}{H} \quad (2)$$

$$F_s = W_{\text{SO}_2} I \times [\text{SO}_2]_a \quad (3)$$

* 徐家镛、林希坚“雨水对硫氧化物冲刷和 SO_2 转化的研究”(油印本)。

$$W_{SO_4} = \frac{K_1 K_H}{\frac{D}{2} [SO_4]_a W_{SO_4} + \left[\left(\frac{D}{2} [SO_4]_a W_{SO_4} \right)^2 + K_1 K_H [SO_2]_a \right]^{1/2}} \quad (4)$$

本文计算中 D 取 1。

$$\lambda_{SO_4} = \frac{J W_{SO_4}}{H} \quad (5)$$

$$F_{SO_4} = W_{SO_4} I [SO_4]_a \quad (6)$$

其中 I 为月降水量 (mm/h), J 为采样时间降水强度 (mm/s), H 为混合层高度, $[SO_2]_a$ 空气中平均 SO_2 浓度, $[SO_4]_a$ 气溶胶中 SO_4^- 浓度。根据庐山实测资料我们分别取 H 、 $[SO_2]_a$ 、 $[SO_4]_a$ 平均值为 1594m、 $0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $8.97 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

表 6 庐山试验期间 W_{SO_2} 、 W_{SO_4} 、 λ_{SO_2} 、 λ_{SO_4} 平均值及 30 年平均 F_{SO_2} 、 F_{SO_4}

	W_{SO_2}	$\lambda_{SO_2} (10^{-5} \text{秒}^{-1})$	$F_{SO_2} (\text{吨公里}^{-2} \text{月}^{-1})$
SO_2	1.29×10^5	21.61	0.008
	W_{SO_4}	$\lambda_{SO_4} (10^{-5} \text{秒}^{-1})$	$F_{SO_4} (\text{吨公里}^{-2} \text{月}^{-1})$
SO_4^-	0.92×10^5	9.68	0.13

本文还利用下列公式计算了 $[SO_2]_a$ 及 $[SO_4]_a$ 经湿去除后对降水中 $[SO_4]_r$ 的贡献:

$$\frac{S[IV]_a}{[S - SO_4]_r} (\%) = \frac{W_{SO_2}}{W_2} \div \left[\frac{W_{SO_2}}{W_2} + \frac{W_{SO_4}}{W_1} \right] \times 100\% \quad (7)$$

$$\frac{[S - SO_4]_a}{[S - SO_4]_r} (\%) = \frac{W_{SO_4}}{W_1} \div \left[\frac{W_{SO_2}}{W_2} + \frac{W_{SO_4}}{W_1} \right] \times 100\% \quad (8)$$

其中 $\frac{S[IV]_a}{[S - SO_4]_r}$ 、 $\frac{[S - SO_4]_a}{[S - SO_4]_r}$ 分别为四价硫和气溶胶中 $[SO_4]_a$ 对降水中 $[SO_4]_r$ 的贡献。

$$W_1 = \frac{[SO_4]_r}{[SO_4]_a} \quad (9)$$

$$W_2 = \frac{[SO_4]_r}{[SO_2]_a} \quad (10)$$

式中 W_1 、 W_2 无量纲。

和广州降水特征值比较,庐山有如下特点(见表 7):

(1) W_{SO_2} 庐山要高出 3 倍以上。但观测期间庐山 pH 值较高,Barrie 指出当 pH 增加 1 个单位时 W_{SO_2} 要增加 10 倍^[4]。然而由于庐山的 SO_2 浓度很低,所以其对降水中 $[SO_4]_r$ 的贡献较小。

(2) 气溶胶 $[SO_4]_a$ 对降水中 $[SO_4]_r$ 的贡献占降水中 $[SO_4]_r$ 的 91%, 庐山明显地高出广州约 12%。从而说明气溶胶更是庐山地区降水中 $[SO_4]_r$ 的主要来源。Walter (1986)^[5] 也有类似结果,他根据加拿大安全大略湖酸雨监测网四个点的资料分析得出:从平均情况来看空气中 SO_2 对降水 SO_4^- 的贡献少于 15%。

表7 $S[IV]_a$ 、 $[SO_4]_a$ 对地面雨水 $[SO_4]_r$ 的贡献 (资料引自文献[2])

	pH	W_{SO_2} (10^4)	$[SO_4]_r$ ($\mu\text{eq/l}$)	$[SO_4]_a$ ($\mu\text{g/m}^3$)	$[SO_2]_a$ ($\mu\text{g/m}^3$)	W_1 (10^5)	W_2 (10^5)	$\frac{S[IV]_a}{[S-SO_4]_r}$ (%)	$\frac{[S-SO_4]_a}{[S-SO_4]_r}$ (%)
庐山	4.94	12.9	46.25	8.97	0.4	2.60	37.0	9.0	91.0
广州	4.48	4.0	198.0	14.4	23.0	6.6	2.8	21.0	79.0

6. 不同气流来向对气溶胶中 SO_4^{2-} 的影响

表8列出试验期间电视台、观音桥测点不同风向条件下所采气溶胶样品中 SO_4^{2-} 的含量。当850hPa为NW风时,电视台测点 SO_4^{2-} 含量为 $16.30\mu\text{g/m}^3$,而在NE、SW风向条件下仅为六点多。不同风向条件下 SO_4^{2-} 浓度相差两倍多。当地面风向为N和NE时,观音桥测点 SO_4^{2-} 为 $10.79\mu\text{g/m}^3$,其它几个风向 SO_4^{2-} 值不大于9。结合前述庐山周围地区100km半径内污染源分布,在NW方向有比较大的污染源。近距离九江污染源则主要在NNE、N方向。考虑到不同高度风向对相应高度测点的影响,以及结合污染源的分布。得到的初步印象是中长距离污染源对下风向的影响与850hPa的风向关系比较密切,近距离污染源对下风向影响与近地面风向有关。

表8 庐山地区不同高度测点气溶胶中 SO_4^{2-} 含量和相应高度风向的关系

地面风向		NNE	SW	NW	S
观音桥 (70m)	采样个数	23	10	6	4
	SO_4^{2-} 平均浓度($\mu\text{g/m}^3$)	10.79	8.64	6.99	8.24
850hPa 风向		NE	SW	NW	
电视台 (1400m)	采样个数	9	25	10	
	SO_4^{2-} 平均浓度($\mu\text{g/m}^3$)	6.96	6.84	16.30	

7. 云中淋洗过程和云下冲刷过程的初步估计

现场试验期间降雨云层云底很低,大约在300~600m高度。因此电视台测点观测到的雨水我们可以看作是1400m以上云层中云滴蒸发、凝聚、碰并、并合、重力下沉最终形成雨滴的综合作用结果。观音桥测点观测到的雨水样品可作为云中淋洗过程和云底冲刷过程共同作用的结果。那末两个点降水化学组分的差即为电视台以下云中过程以及云底冲刷过程共同作用的结果,将这个差值除以地面雨水的同一离子浓度,结果列于表9。可以看出不同天气条件下,这个比值大小是不一样的,而且它和离子成分也有关系。锋面降水时这个比值除了 NH_4^+ 外其它离子小于30%左右,其中 SO_4^{2-} 最小仅为9%。而变性高压西南侧降水除了 Ca^{++} 外,都大于60%,其中以 NH_4^+ 最大为84%。

表 9 不同天气过程云底冲刷和部分云中淋洗过程对地面降水中同一离子的贡献(单位%)

	NO_3^-	SO_4^{2-}	NH_4^+	Ca^{++}
锋面降水	23	9	67	33
变性高压西南侧降水	63	67	84	49

应该指出的是这个比值对于估计云下冲刷过程还是相当粗略而且也偏大。首先其中尚包括 800—1000m 左右厚的云层。根据雷达深测资料我们观测到的降水云层厚度大都在 4000—5000m 以上,所以我们可以粗略地估计这一层次的云中淋洗过程约为整层淋洗过程的 1/4—1/5 左右。其次还要考虑的是离子浓度在云中分布的非均一性。Alkerzweeny (1984)等人 1983 年夏季在肯塔基州的 Lexington 研究了非降水积状云的酸性气溶胶,他们发现云顶的 SO_4^{2-} 明显地低于云底的 SO_4^{2-} 浓度。类似的结果他们在伊里诺斯州也曾得到^[6]。Iseac, G. A., 等从 1982—1984 年也在北部湾西累柯斯(Sylacuse)等地在不同季节对云中污染物垂直剖面进行了观测,其结果表明对于 SO_4^{2-} 来说从 1000m 到 3500m 浓度减小到五分之一,而对 NO_3^- 大约为九分之一^[7]。由此可见云层下部的云中淋洗过程对地面降水中 SO_4^{2-} 的贡献,在整个云层中应该占有较大份额。所以表 9 的数据,仅仅是对部分云中过程和云下冲刷过程的十分粗略估计,需要作更多的工作进行比较准确的修正。

四、小 结

1. 随着高度降低降水中离子浓度增加, pH 值减小。
2. 锋面过境时山上测点降水除 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 外其它离子比变性高压后部降水高。
3. 锋面过境时山下与山上降水中离子比值小于变性高压后部降水中同种离子比值。
4. 形成第 2、3 点的主要原因首先和天气系统及污染源分布密切相关;其次和不同天气系统的雨强和雨滴数浓度有关。
5. 降水冲刷比 W_{SO_2} 庐山较高,但由于 SO_2 浓度低,所以 $S[IV]$ 对降水中 $[SO_4^{2-}]$ 的贡献仅为 9.0%,气溶胶中 $[SO_4^{2-}]$ 对降水中 $[SO_4^{2-}]$ 的贡献为 91.0%。
6. 气流来向对气溶胶浓度有很大影响,不同距离的污染源对下风向的影响,将和不同高度的风向有关。
7. 不同天气过程、不同离子成分云中淋洗过程和云下冲刷过程对降水化学组分贡献不同。

参 考 文 献

- [1] Hans R. Pruppacher, et al, Microphysics of clouds and precipitation, Dordrecht, D. Reidel Publishing CO. 183—224, 1978.
- [2] 环科院,“我国酸雨的来源和影响及控制对策”总报告,(铅印本)1987 年。
- [3] 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,12,4,389—395,1988。
- [4] Barrie L. A., The prediction of rain acidity and SO_2 scavenging in Eastern North American, Atmospheric Environment, 15, 31—41, 1981.
- [5] Walter, H. Chan, et al., Regional-Scale precipitation scavenging of SO_2 , SO_4 , SO_3 and HNO_3 , Atmospheric Environment, 20, 7, pp 1397—1402, 1986.
- [6] Alkerzweeny, A. J., et al, Contribution of ono-precipitation clouds to acid deposition, Fouth Joint conference on Application of air pollution Meteorology, 236—241, 1984.
- [7] Iseac, G. A., et al, Vertical profiles of pollutants inside and outside of cloud, 10th international cloud physics conference preprints Vol. 1, 273—275, 1988.

PRELIMINARY STUDY OF VERTICAL DISTRIBUTION OF PRECIPITATION CHEMISTRY IN LUSHAN MOUNTAIN

Ding Guoan Ji Xiangming Fang Xiumei

Fu Jimeng Wu fan Yu xianren

(*Academy of Meteorological Science, SMA*)

Su Weihai Song Wenzhi Li Wei

(*Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica*)

Abstract

The analysis results show that the ion concentration in the rainwater increased with reducing of sampling altitude in Lushan Mountain, but the pH value was opposite trend with altitude. Also, the ion concentration of the precipitation in the rear of the high is different from that of the frontal precipitation, and the ratio of the concentration at the root of the mountain to the concentration at the top of the mountain is also different between the two precipitation systems above mentioned. It would be related to the direction of air flow and the distribution of the pollution sources. The contribution of aerosol to SO_4^- in precipitation was 91.0%. The direction of air flow impacted on the concentration of aerosol. The washout process for different weather and ion conditions also was not similar.