

上海梅雨季节云水和雨水的化学组分分析

张维 邵德民 沈爱华 何珍珍

(上海市气象科学研究所)

黄美元 沈志来 吴玉霞

(中国科学院大气物理研究所)

提 要

1986年6—7月梅雨季节在上海进行了云水和地面雨水的pH值测量和化学组分分析,结果表明:上海酸雨属于硫酸型酸雨;雨水酸度与其化学组分有关,pH ≥ 6 的云、雨水中含有大量的 Ca^{2+} 离子浓度,而pH<5的云、雨水中含有大量的 SO_4^{2-} 离子浓度;As雨水的酸化以云下冲刷过程为主;Ns雨水的酸度可能主要决定于云内雨除过程,Ns云内云水的酸化过程,不仅受向上输送局地污染物的影响,而且受平流输送外来污染物的影响。

一、引言

雨水的酸化是由云内的雨除和云下的冲刷这两种过程所形成。为了进一步探讨酸雨的成因,于1986年6—7月梅雨季节在上海地区进行了高空云水和地面雨水酸度以及化学组分的测量和分析。

用飞机进行17次高空穿云观测,使用自制的云水收集器^[1]采集云水,取到云水样品31份。同时在市区和近郊区各设一个地面观测点,在降雨过程中连续采集雨水样品(市区100份、近郊区77份);采样同时测量 SO_2 浓度、气溶胶粒子浓度以及温度、风、雨量、云状等气象要素。

二、资料分析

1. 不同高度云水的pH值与化学组分

飞机穿云观测到的降雨云系,一般都为Ns(雨层云)和As-Sc(高层云一层积云)云系。Ns和As-Sc云底高度不同,表1、表2分别列出两类云系云内不同高度云水的平均pH值

表 1 Ns 云内各高度上云水的 pH 值和平均化学组分

(单位:微克当量/升)

高度 (m)	pH	H ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻	\sum_+	\sum_-
500	5.49	3.2	22.2	45.2	562.5	87.7	254.7	86.8	150.4	413.5	57.7	224.6	975.5	933.0
1000	5.78	1.7	8.5	30.0	125.0	16.5	120.0	28.4	32.7	252.1	31.1	10.8	301.7	355.1
1500	4.96	11.0	8.1	31.4	103.3	53.6	73.0	26.0	34.1	132.3	23.3	15.6	280.4	231.3
2000	5.28	5.3	29.5	106.5	130.0	30.4	31.4	14.5	41.0	109.5	10.6	73.1	333.1	248.7
2500	5.57	2.7	8.9	51.0	67.3	14.7	107.8	25.4	43.1	52.3	8.1	40.1	252.4	169.0
3000	4.85	14.1	17.2	26.1	15.0	7.3	17.2	1.6	10.4	48.5	4.8	31.6	96.9	96.9

和平均化学组分。从表 1 Ns 云内的情况得出:①云内各高度上的云水基本上呈酸性,但较酸的云水并不是出现在云的底部,而是在 1500 米与 3000 米高度上,即 Ns 云的中部和上部都存在较酸的云水,云水 pH 均小于 5.0。云中、上部云水的酸化过程似与外来输送源有关;②500 米高度处的云水离子浓度特别高,这可能是由于云底部处于近地面污染层内,近地面大气中 SO₂ 浓度和气溶胶浓度较高,所以云水中的 SO₄²⁻ 和 Ca²⁺ 离子浓度也较高;③Ns 云水中 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 离子浓度随高度增加而减少,其他的正、负离子浓度(K⁺, Ca²⁺, NH₄⁺, F⁻ 等)在 500—1500 米之间随高度增加而减少,但到 2000—2500 米高度上,这些离子的浓度以及 Na⁺, Cl⁻, HCO₃⁻ 等的浓度又有所增加。Ns 云内中上部云水中离子浓度的增大与外来输送有关。

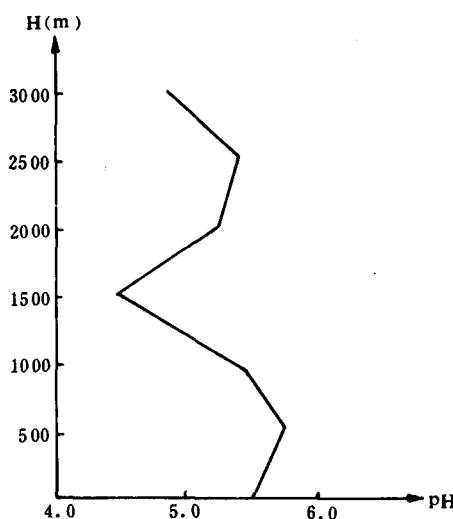


图 1 1986 年 7 月 8 日 Ns 云内云水 pH 值随高度分布(上海)

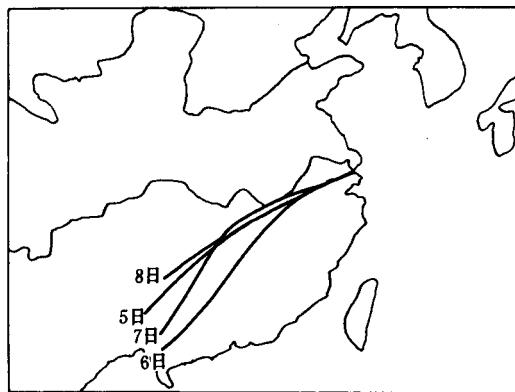


图 2 850hPa 层上到达上海的气块后向轨迹
(1986 年 7 月 5 日—7 月 8 日,72 小时)

图 1 为 1986 年 7 月 8 日上午 9 时 45 分开始飞机穿 Ns 云分层观测记录,可以看出云水酸度从离地 500 米高度(云底为 150 米)往上减小,到 1500 米高度处,pH 值最小(4.45),再往上 pH 值又增大,但到 3000 米高度处,pH 值又减小(4.85)。在 1500—2000 米高度上,云水中 K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- , HCO_3^- 等离子浓度也有所增加。从高空图上分析,7 月 5 日到 7 月 8 日高空都有较强盛的西南气流影响上海。根据 850hPa 层上到达上海的气块后向轨迹分析^[2](图 2),也可看出从 7 月 5 日到 7 月 8 日到达上海的气块都是来自上海的西南方向,72 小时气块轨迹线较长,行程都大于 1000 公里。参考文献[3]指出:西南方向较远距离(>1000 公里)处输送到上海的气块,往往随着气块的输送带来外来污染物,使上海地区出现大范围的酸雨。7 月 8 日上午在近郊区测站地面也观测到酸雨($\bar{pH}=4.72$)。因此 Ns 云底较低,云内过程除云下部受局地影响之外,云上部还受外来输送的影响。

As 云内的状况(表 2)与 Ns 云有所不同,在 As 云层内各高度上的云水都不酸,但云水 pH 值从 2000 米高度往上出现减小趋势,相对比较,以 3500 米高度上云水 pH 值最小。此外由于正离子浓度在 2000—2500 米高度上都有所增大,因此正离子总浓度以 2000—2500 米高度处较多,在 2000 米高度出现峰值;负离子浓度在 2500 米高度上也都有所增加,2000 米以上负离子总浓度有随高度增加而增加的趋势; SO_4^{2-} 和 NO_3^- 离子浓度随高度变化不大。由此可见,云内 2000 米高度以上离子浓度的增大与外来输送有关,As 云底较高,云内过程可能主要受外来输送的影响。

2. 不同降水云系的云水和雨水 pH 值及化学组分

云水以 Ns 云水较酸($\bar{pH}=5.24$);As 云水一般为非酸性($\bar{pH}=6.24$);地面层状云雨水都偏酸,近郊区 Ns 雨水酸度($\bar{pH}=5.04$)要比 As-Sc 雨水酸度($\bar{pH}=5.57$)大些;市区则相反,As-Sc 雨水酸度($\bar{pH}=4.06$)要比 Ns 雨水酸度($\bar{pH}=4.79$)更大些。总的来讲,市区雨水酸度都要比近郊区雨水酸度大些。

表 2 As-Sc 云内各高度上云水的 pH 值和平均化学组分 (单位同表 1)

高度 (m)	pH	H ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻	\sum_+	\sum_-
1500	6.49	0.3	8.5	48.3	50.0	6.6	44.4	29.2	118.6	109.8	15.3	121.8	158.1	394.7
2000	6.50	0.3	26.4	80.4	108.5	14.2	48.3	0.5	13.8	81.5	21.3	64.6	278.1	181.7
2500	6.34	0.5	17.4	138.7	80.0	7.5	4.4	1.3	17.2	99.6	—	71.0	248.5	189.1
3000	6.24	0.6	11.3	35.7	55.0	11.7	62.8	1.5	22.5	97.9	24.8	50.0	177.1	196.7
3500	6.09	0.8	9.7	23.5	110.0	10.0	31.7	2.8	14.9	80.8	15.6	167.4	185.7	281.5

表 3 不同云系的云水和雨水中主要离子的成分比

云系	类别	主要正离子成分比(%)				主要负离子成分比(%)			
		H ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻
Ns	云水(H>500m)	2.6	20.8	42.2	34.4	16.2	40.1	9.0	34.7
	云水(H=500m)	0.4	5.2	65.0	29.4	18.2	50.0	7.0	24.8
	近郊区雨水	2.6	5.7	61.5	30.2	9.6	52.5	6.3	31.6
	市区雨水	7.2	4.3	48.3	40.2	11.2	61.1	6.0	21.7
As-Sc	云水	0.3	32.6	53.0	14.1	6.0	31.9	4.6	57.5
	近郊区雨水	1.1	7.9	69.4	21.6	7.1	24.5	1.9	66.5
	市区雨水	45.9	10.3	22.5	21.3	15.1	63.7	8.7	12.5

在 Ns、As-Sc 云水和地面雨水正、负离子中各取四种主要离子(这四种主要离子浓度的总和占该离子总浓度的 90% 以上), 分别计算其成分比(表 3)。从表 3 可看到在 500 米层上, Ns 云水正、负主要离子间的成分比与近郊区 Ns 雨水的较为接近, 但与市区 Ns 雨水比较, 市区雨水中所含 SO₄²⁻ 成分比要比 Ns 云水的大些。这可能是由于 Ns 云底较低, 一般都低于 500 米, 云的底部都已降低到近地面污染层内, 云水受局地污染的影响, 雨滴从云底下落到地面, 经过的大气层较薄, 因而近郊区雨水的主要离子成分比与云水的相类似, 表明地面雨水酸度主要决定于云内过程。而市区近地面上空 SO₂ 等污染气体的浓度较大(据观测记录, 市区近地面的 SO₂ 浓度为近郊区 SO₂ 浓度的 1.3 倍左右), 雨滴从云底下落过程中, 受 SO₂ 等污染物的影响, 使得雨水中 SO₄²⁻ 成分比增大。雨水的酸化除了受云内过程影响外, 云下的冲刷过程使雨水更加酸化, 因此市区 Ns 雨水一般要比近郊区雨水和云内云水酸度大些。

从 As-Sc 云、雨水化学组分分析发现, 云水与雨水、市区与郊区雨水中主要离子成分

比之间都有较大的差异,市区雨水中 SO_4^{2-} 的成分比和近郊区雨水中 $\text{HCO}_3^-/\text{Ca}^{2+}$ 成分比都较大。As 云底较高、雨水从较高的云底下落到地面要经过相当厚的大气层,在下落过程中,雨滴吸收了污染气体和捕获了气溶胶粒子,产生化学反应过程。如果在云下冲刷过程中,雨滴吸收、捕获了较多酸性污染物质,就会使雨水酸化。因此,地面雨水的酸化可能主要与云下的冲刷过程有关。

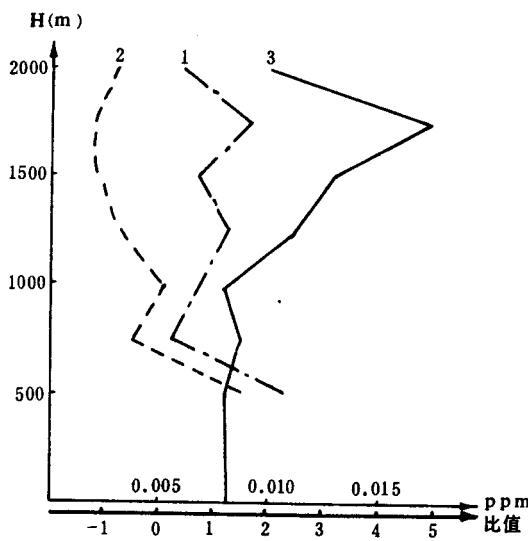


图 3 市、郊区上空 SO_2 浓度随高度分布

(1 为市区, 2 为郊区, 3 为市区/郊区)

图 3 给出市、郊区上空 SO_2 浓度随高度分布的实测记录。市区上空 SO_2 浓度均大于郊区上空的 SO_2 浓度, 1000 米高度以下近地面市、郊区两者 SO_2 浓度的比值基本上稳定不变, 约为 1.3 左右。但从 1000 米往上, 两者比值急剧增大, 到 1750 米高度上, 市区 SO_2 浓度已为郊区的 4.8 倍, 再往上到 2000 米高度时, 市区 SO_2 浓度仅为郊区的 2 倍了。从 As 云底下落的雨滴在云下冲刷过程中, 由于市区上空的 SO_2 浓度高, 到达地面的雨水酸度要比近郊区雨水酸度更大些。此外, 市区上空 750 米到 1750 米 SO_2 浓度随高度有增加趋势, SO_2 污染气体是雨水酸化的主要因子; As 云底要比 Ns 云底高得多, 雨滴从 As 云底下落过程中通过大气层的路径也较长, 因而会比雨滴从 Ns 云底下落过程中吸收更多的 SO_2 污染物, 所以市区 As 云下雨水对 SO_2 等污染物的冲刷作用, 使雨水的酸度比 Ns 雨水酸度更大些。

3. 不同酸度的云水和雨水的化学组分

按云水和雨水样品的 pH 值分成: $\text{pH} > 6$ 、 $5 \leq \text{pH} < 6$ 、 $\text{pH} < 5$ 三类。取云、雨水中各类样品主要离子成分比进行比较(表 4), 得到云水和雨水主要离子成分比的变化趋势比较相似。 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 的成分比都随着 pH 值减小而有减小趋势, 即 pH 值大时, 云、雨水中的 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 成分比增大。例如市区 $\text{pH} \geq 6$ 的雨水中, Ca^{2+} 和 HCO_3^- 成分比分别为 63% 和

24%，而在 $\text{pH} < 5$ 的雨水中， Ca^{2+} 和 HCO_3^- 成分比只有 7% 和 0.3%。云、雨水中 SO_4^{2-} 成分比则随 pH 值的减小出现增大趋势，即 pH 值小时， SO_4^{2-} 成分比大。例如在 $\text{pH} \geq 6$ 的云水中， SO_4^{2-} 成分比为 28%，而在 $\text{pH} < 5$ 的云水中， SO_4^{2-} 成分比高达 73%。 NO_3^- 成分比在云水和近郊区雨水中也都随 pH 值的减小出现增大趋势，但 NO_3^- 所占成分比都不大，在雨水中 NO_3^- 成分比均小于 10%。此外， NH_4^+ 的成分比与 pH 值呈相反趋势，表面上看似不合理，实际上是由于 pH 值大时， Ca^{2+} 浓度大，成分比大，相应地 NH_4^+ 所占成分比就小了，反之亦然。从表 4 中也可看出，市区雨水中 SO_4^{2-} 成分比普遍大于云水和近郊区雨水中的 SO_4^{2-} 成分比，表明市区上空 SO_2 浓度比近郊区上空 SO_2 浓度高，所以市区受局地污染源的影响较大。近郊区雨水中 Ca^{2+} 成分比普遍大于市区雨水和云水中的，也表明近郊区近地面大气层中含有较多 Ca^{2+} 的碱性物质。

海水中以 Na^+ 、 Mg^{2+} 和 Cl^- 离子为主要成分，在海盐中这三种离子浓度之间的关系近似常数，即： $[\text{Na}^+] = 0.854[\text{Cl}^-]$ ， $[\text{Mg}^{2+}] = 0.23[\text{Na}^+]$ ， $[\text{Na}^+] + [\text{Mg}^{2+}] = 1.05[\text{Cl}^-]$ ^[4]。由于上海为沿海城市，考虑到海水飞沫在大气中产生的海盐核可能会对上海地区云、雨水的化学组分有一定的影响，因而我们分别对云、雨水中所含 Na^+ 、 Mg^{2+} 和 Cl^- 的浓度进行了分析（表 5）。从表中可看出，云水中 Na^+ 、 Mg^{2+} 和 Cl^- 的相关性较差，三者之间相对浓度比与海盐中的浓度比也有较显著的不同。云水中 Na^+ 与 Mg^{2+} 的含量较多，说明云水中这些离子并非都是由于海盐的贡献。市、郊区非酸性（ $\text{pH} \geq 5.6$ ）雨水中， Na^+ 、 Mg^{2+} 与 Cl^- 三者浓度相互之间的相关性较好，尤其在市区非酸性雨水中，三者之间的相关系数都在 0.92 以上。 $[\text{Na}^+]/[\text{Cl}^-]$ 比值与海盐中的比值相接近， $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Cl}^-]$ 与 $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Na}^+]$ 的比值稍大于海盐中相应的比值，表明雨水中含 Mg^{2+} 稍多些，因而非酸性雨水中所存在的 NaCl 和 MgCl_2 可能以海盐核为主要来源。市区酸性（ $\text{pH} < 5.6$ ）雨水中， Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 三者浓度相互间的相关性尚好，但与海盐中相应比值比较，市区酸雨中含 Cl^- 量较多，酸雨中不仅有海盐提供的 NaCl 和 MgCl_2 ，还可能有当地污染物提供的 Cl^- 离子，并以其它形式（例如以 NH_4Cl 等）存在在酸雨中。郊区酸雨中虽然 $[\text{Na}^+]/[\text{Cl}^-]$ 比值与海盐中的相接近，但三种离子间的相关性较差，相关系数都小于 0.50，实际情况较复杂。总的来说，市、郊区雨水中 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 离子与海盐有一定的关系，市区酸雨中虽有一部分 Cl^- 可能系受局地性污染所致，但 Cl^- 浓度在负离子总浓度中所占比例不大，因此 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 离子对雨水的酸碱性质并不起主要作用。

根据不同酸度云水和雨中的化学组分，分析了 $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$ 、 $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{NH}_4^+]$ 和 $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]$ 的浓度比（表 6）。从表 6 中看出无论是云水或是雨水，这些离子间的浓度比随云、雨水酸度的变化趋势相似。在较酸的云、雨水中（ $\text{pH} < 5$ ），有三分之二以上的样品 $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$ 比值较大；非酸性云、雨水（ $\text{pH} \geq 6$ ），则有三分之二以上样品，该比值很小。例如市区 $\text{pH} < 5$ 雨水中有 76% 的雨样 $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$ 比值大于 200；非酸性雨水中，有 65% 的雨样该比值小于 10。这表明酸雨中 SO_4^{2-} 浓度很高， $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$ 比值随云、雨水的酸度增大而增大； $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{NH}_4^+]$ 比值随云、雨水酸度的变化则相反，酸度大时， $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{NH}_4^+]$ 比值小，酸度小时，该比值一般较大，所以在非酸性云、雨水中含 Ca^{2+} 量较大。另外市区绝大部分 $\text{pH} < 6$ 的雨水中， $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{NH}_4^+]$ 比值都小于 1，说明在市区 $\text{pH} < 6$ 的雨水中， NH_4^+ 浓度总是要比 Ca^{2+} 大些；郊区雨水样品中有三分之二以

上的 $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{NH}_4^+] > 1$, 所以在近郊区雨水中 Ca^{2+} 浓度常常大于 NH_4^+ 。据 $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]$ 比值分析, 市区雨水中该值普遍要比郊区雨水中的相应值小, 这可能是由于市区雨水中 SO_4^{2-} 浓度大, 而郊区雨水中 Ca^{2+} 浓度大的缘故。这些结果与表4中的结果相一致。

表4 不同酸度情况下, 云水和雨水主要离子的成分比

类别	pH	主要正离子成分比(%)			主要负离子成分比(%)			
		Na^+	Ca^{2+}	NH_4^+	Cl^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	HCO_3^-
云水	pH ≥ 6	28	56	16	23	28	6	43
	6>pH ≥ 5	16	33	51	12	67	10	11
	pH<5	20	29	51	11	73	15	1
市区雨水	pH ≥ 6	10	63	27	13	59	4	24
	6>pH ≥ 5	8	27	65	13	76	8	3
	pH<5	3	7	90	14	82	4	0.3
近郊区雨水	pH ≥ 6	5	86	9	5	40	3	52
	6>pH ≥ 5	12	56	32	8	40	4	48
	pH<5	10	53	37	19	60	7	14

表5 云、雨水中 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 离子浓度间的相互关系

类别	离 子		样品次数(n)		相关系数(X,Y)		X/Y 当量浓度比	
	X	Y	pH ≥ 5.6	pH<5.6	pH ≥ 5.6	pH<5.6	pH ≥ 5.6	pH<5.6
云 水	Na^+	Cl^-	15	9	0.027	0.28	1.42	1.91
	Mg^{2+}	Cl^-	14	9	0.93	0.32	0.52	0.83
	Mg^{2+}	Na^+	15	9	-0.088	-0.132	0.38	0.44
市区雨水	Na^+	Cl^-	38	39	0.93	0.81	0.80	0.61
	Mg^{2+}	Cl^-	38	39	0.92	0.66	0.43	0.33
	Mg^{2+}	Na^+	42	65	0.98	0.90	0.54	0.54
近郊区雨水	Na^+	Cl^-	49	23	0.83	0.47	0.87	0.86
	Mg^{2+}	Cl^-	49	23	0.84	0.37	0.67	0.51
	Mg^{2+}	Na^+	53	25	0.68	0.43	0.74	0.59

表 6 云、雨水中各有关离子相对浓度比与酸度的关系

离子 X/Y	当量浓度比	市区雨水频率(%)			近郊区雨水频率(%)			云水样品频率(%)		
		pH ≥ 6	6 > pH ≥ 5	pH < 5	pH ≥ 6	6 > pH ≥ 5	pH < 5	pH ≥ 6	6 > pH ≥ 5	pH < 5
$[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$	≥ 200	0	11	76				0	0	0
	200—100	10	12	19				0	0	100
	100—50	10	15	5				0	13	0
	50—10	15	54	0				0	37	0
	<10	65	8	0				100	50	0
$[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$	>2				7	17	67			
	2—1				27	23	22			
	<1				66	60	11			
$[\text{Ca}^{2+}]/[\text{NH}_4^+]$	>10	5	0	0	42	0	0	36	11	0
	10—5	17	0	0	31	6	0	22	0	0
	5—2	13	0	0	15	40	45	21	11	0
	2—1	13	4	2	8	23	33	7	11	0
	<1	52	96	98	4	31	22	14	67	100
$[\text{Ca}^{2+}] + [\text{NH}_4^+]$	>4	7	0	0	20	9	0	18	11	0
$[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]$	4—2	36	0	0	70	67	57	46	11	0
	<2	57	100	100	10	24	43	36	78	100

三、几点看法

综合上述分析,我们对上海梅雨季节雨水的酸化过程和酸雨成因,有以下几点看法:

1. 雨水的酸度与其化学组分有一定的关系。非酸性云、雨水中含有很大的 Ca^{2+} 浓度, $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{NH}_4^+]$ 浓度比值较大, $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$ 比值小, SO_4^{2-} 浓度不大;较酸的云、雨水中则相反, Ca^{2+} 浓度较小, $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{NH}_4^+]$ 比值小, $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$ 比值大, SO_4^{2-} 浓度较大, 但 NO_3^- 浓度很小, 还不到雨水负离子总浓度的 10%。因此, 上海的酸雨基本上属于硫酸型酸雨。

2. 地面雨水中 SO_4^{2-} 成分比要大于云水 SO_4^{2-} 成分比, 尤以市区雨水中 SO_4^{2-} 成分比较高, $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{NH}_4^+] + [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]$ 比值也普遍小于郊区雨水中相应的比值。市区雨水含 SO_4^{2-} 较多是由于其近地面上空的 SO_2 浓度大于近郊区上空的 SO_2 浓度。近郊区 As 雨水 Ca^{2+} 的成分比较大, 据 $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{NH}_4^+]$ 比值分析, 近郊区雨水中 Ca^{2+} 浓度常大于 NH_4^+ , 且 $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{NH}_4^+] + [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]$ 比值普遍比市区的大, 这些都表明近郊区雨水

中含 Ca^{2+} 量多,这是由于近郊区近地面上空含有较多的 CaCO_3 和 CaSO_4 等气溶胶粒子的缘故。因此市区雨水要比近郊区雨水酸些,市区出现的酸雨频率也要比近郊区高些^[5]。

3. 受梅雨季节静止锋系统影响,当锋区附近有范围较大的大片雨区时,在上海往往观测到大范围的酸雨^[6],降水云系多属 Ns 云。Ns 云底较低,云层一般较深厚,不仅在 Ns 云下部的云水呈酸性,在 Ns 云上部的云水也常常出现酸化,平均 pH 值也属酸性。这种较高云层中云水的酸化现象,以及 Ns 云所产生的大范围酸雨,很可能在锋面上大范围云层形成过程中,云内的云滴已呈酸性。因此,Ns 云内过程产生的酸化作用,在云下部主要受向上输送的局地污染物的影响,云上部还受平流输送的外来污染物的影响。

4. As 云底较高,云底部在近地面污染层之上,云水与地面雨水离子成分的组成有很大的不同。雨滴从较高云底落下,通过云下较厚的大气层时受到污染。如果在冲刷过程中遇到较多酸性污染物,就使雨水变酸。因此,在 As-Sc 降水过程中,雨水的酸化主要决定于云下的冲刷过程。

参 考 文 献

- [1] 沈志来等,云水收集器及观测结果简要分析,大气科学,13,4,1988。
- [2] H. Rodhe, A study of sulfur budget for the atmosphere over Northern Europe, *Tellus*, 24, 2, 128—138, 1972.
- [3] Shao Demin, et al., An analysis of the trajectories of air parcel of long-range transport at Shanghai, ASAAQ, 51, Shanghai, China, 1990.
- [4] Harrison, R. M. and C. A. Pio, A comparative study of the ionic composition of rainwater and atmospheric aerosols: implications for the mechanism of acidification of rainwater, *Atmos. Env.*, 17, 12, 2539—2543, 1983.
- [5] 邵德民等,上海地区酸雨观测实验,气象,15,3,1989。
- [6] 邵德民等,上海地区雨水酸度与天气背景的关系,大气科学,11,1,1987。

ANALYSIS OF CHEMICAL COMPOSITIONS OF CLOUD WATER AND RAIN WATER DURING THE PLUM RAINS PERIOD IN SHANGHAI

Zhang Wei Shao Demin Shen Aihua He Zhenzhen

(Shanghai Meteorological Institute)

Huang Meiyuan Shen Zhilai Wu Yuxia

(Institute of Atmospheric Physics, Academia Sinica)

Abstract

During the plum rains period of June-July, 1986, the pH values of cloud water and surface rain water were measured in Shanghai, and their chemical compositions were also analysed. These results indicate that: (1) The acidification of rain water is caused by sulphates in Shanghai; (2) The rain acidity is related to its chemical compositions. In cloud water and rain water with higher pH values ($\text{pH} \geq 6.00$), Ca^{2+} content is the highest, and with $\text{pH} < 5.00$, $\text{SO}_4^{=}$ content is the highest; (3) The acidification of altostratus (As) precipitation is mainly due to washout process below the cloud, and the rain acidity of nimbostratus (Ns) is mainly due to rainout process in the cloud. Further, the acidification of cloud water in Ns may be affected not only by the local air pollutants transported upward but also by the distant air pollutants through the advection transportation.