

高山云雾水及降水 pH 值的初步考察

邓家铨

莫天麟

(福建省气象科学研究所)

(南京大学气象系)

一、前 言

城市降水酸度的监测,国内外已有大量报道,我们曾对城市和山区降水酸度作过考察。但对高山云雾水和降水 pH 值对比观测见之不多^[1]。从高山云雾水和降水的 pH 与化学成分的测定,可以了解云、雨滴对大气污染物的清除能力。这里主要介绍 1982 年 5 月和 1983 年 4—6 月在福建省石塔山云雾考察站进行的云雾水、雷雨及非雷雨降水的 pH 考察结果。

二、取 样

为了得到云雾水和自然降水 pH 值的对比资料,取样点选在福建石塔山,该站海拔高度 1625 米,方圆数十公里没有大工业污染,四周群山植被覆盖面积大,是一个较为理想的自然环境,也是雨季低云雾经常出现的高度。

取样容器用直径 50 厘米、高 15 厘米的洁净的聚乙烯塑料盆,把它放在一米高的支架上。每次降水或云雾到达时把盆暴露,云雾水直接靠云雾小滴凝结和沉降在塑料盆中。对连续性降水采样时间为 08:00 和 20:00,一天两次观测。对非连续性降水,则在降水停止时立即取样,并用国产酸度计进行 pH 值测定。收集云雾水以收集器皿内的云水量够测量 pH 的量为准。取样同时观测风向、风速、气温、湿度、降水量等气象要素。

三、结果与讨论

1. 云(雾)水的 pH

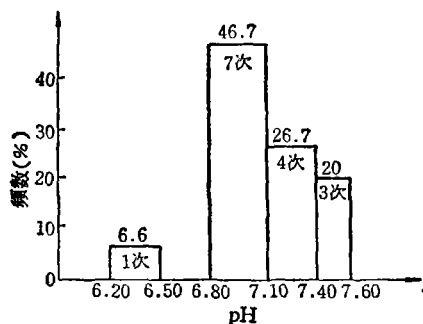


图 1 云雾水 pH 频数分布

考察期间收集到云(雾)水样品 15 份,主要是层积云底部的同一个天气系统的云(雾)水。如果观测点的平均风速以 5 米/秒计算,则取样时段内所收集到的云(雾)水代表了 150 至 300 公里路径范围内的云雾滴在收集器皿上凝结和沉降的水,因此所测得 pH 值也就代表了这个范围内的云雾水 pH 值。图 1 是它的频数分布。pH 云水加权平均值为 6.99,变化范围 6.20—7.60,而 $7.00 < \text{pH} < 7.60$ 出现 10 次占 66.7%。

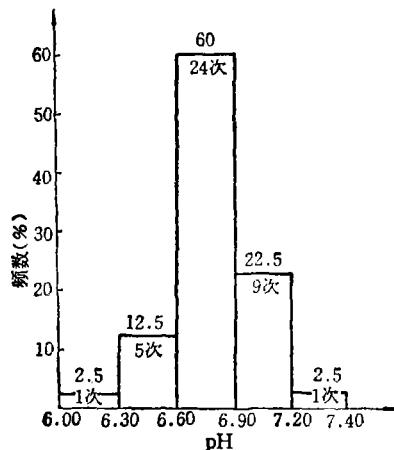


图 2 非雷雨降水 pH 频数分布

2. 非雷雨降水的 pH

图 2 是它的频数分布,在收集到的 40 份样品中, pH 雨量加权平均值 6.82, 变化范围在 6.00—7.45 之间, pH 出现在 6.00—7.00 的有 35 次, 占 87.5%。说明非雷雨降水以偏酸性为主。

3. 雷雨降水的 pH 值及其与云顶最大高度的关系。

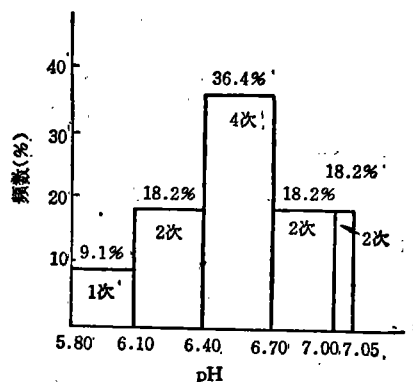


图 3 雷雨降水 pH 频数分布

图 3 是雷雨降水的 pH 频数分布。在收集到的 11 份样品中 pH 雨量加权平均值为 6.52, 变化范围在 5.80—7.05 之间, 而 $5.80 \leq \text{pH} < 7.00$ 共出现 9 次, 占 81.8%。由此看出, 雷雨降水比非雷雨降水更偏向酸性。

观测事实表明, 当大气底层较洁净时, 雷雨降水的 pH 变化与雷雨云的闪电次数及每

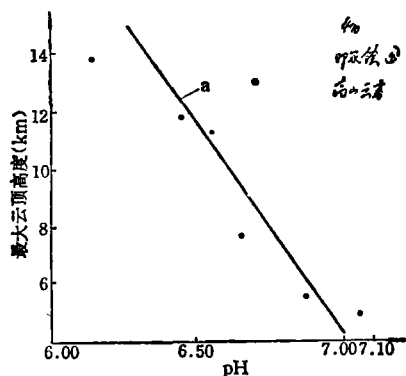


图 4 雷雨云云顶最大高度与 pH 相关散点分布

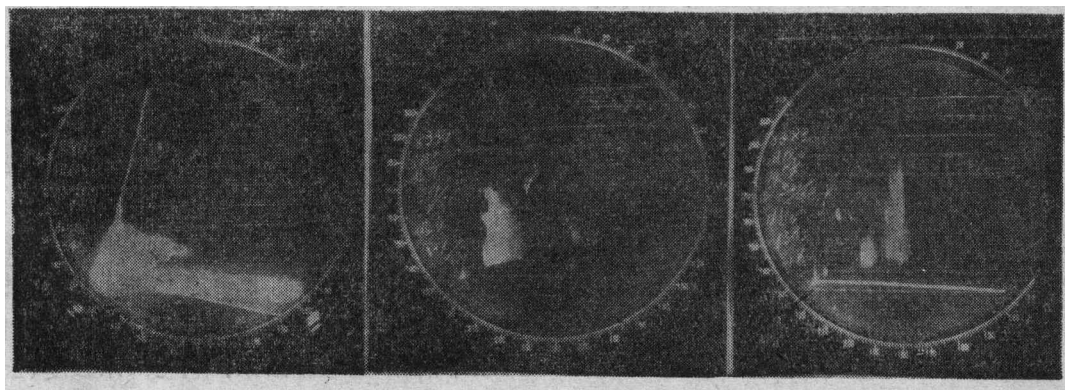
次闪电过程所释放的能量多少有关, 而这些又与雷雨云云顶最大高度密切相关。现把观测到的 pH 值与对应的雷雨云云顶最大高度作线性回归分析, 其方程为:

$$\text{pH} = 7.29 - 0.068h$$

h 为云顶最大高度, 单位为千米。方程相关系数 $r = 0.84$, 可信度 $\alpha = 0.05$, 可见雷雨降水 pH 值与云顶最大高度的相关程度较好。pH 值随云顶最大高度的升高而降低 (图 4)。

图 5 是 pH 值分别为 7.05、6.65 和 6.15 的雷雨云云顶最大高度的降水回波垂直剖面图。

以上结果表明, 云(雾)水比非雷雨降水的 pH 值为高, 说明在同样厚度气层内, 如果存在的酸性污染物浓度相同, 则云雾小滴对



a. 4月22日

b. 5月30日

c. 6月18日

图 5 雷雨云云顶最大高度的降水回波垂直剖面图(雷达照片)

表 1 石塔山降水 pH 值

年	月	取样水性质	取样次数	降水量 (mm)	平均雨强 (mm/h)	pH 值		非雷雨与雷雨 pH 的差值
						平均	范围	
1982	4 月 29 日 — 5 月底	雷 雨	3	90.9	6.50	7.10	7.00—7.20	-0.11
		非雷雨	21	168.5	0.64	6.99	6.40—7.40	
		带干沉降非雷雨	4	46.4		7.27	6.50—7.50	
	8 月	雷 雨	9	16.8	0.43	6.51	6.35—6.73	0.44
		非雷雨	11	3.4	0.04	6.95	6.70—7.00	
		带干沉降非雷雨	1	0.1		6.82		
1983	4 月	雷 雨	2	23.0	3.01	7.02	7.00—7.05	-0.11
		非雷雨	5	42.4	1.23	6.91	6.70—7.10	
		带干沉降非雷雨	—	—		—	—	
	5 月	雷 雨	3	119.0	3.61	6.70	6.50—6.87	0.16
		非雷雨	16	120.2	1.54	6.86	6.63—7.45	
		带干沉降非雷雨	6	13.0		6.84	6.40—7.40	
	6 月	雷 雨	6	226.5	4.12	6.38	5.80—6.70	0.38
		非雷雨	19	224.9	1.06	6.76	6.30—7.10	
		带干沉降非雷雨	1	0.5		7.00		

这些污染物的捕获能力比雨水在该层内对这些污染物的捕获能力差。产生这种捕获性能差异的原因可能是，污染物的粒径和小云滴的粒径相近所造成。半径小于 20μ 的云雾小滴在它们所占据的空间内对污染物的捕获，我们暂按小云滴增长理论来描述。在降水形成以前污染物首先作为云滴的凝结核存在，继而水汽在它上面凝结作为云素的凝结核而被清除，其次靠布朗运动及云中的湍流作用与云素合并，其重力冲并不明显^[2]。而雨滴对污染物的捕获同样用文献[2]中有关的雨滴对云滴的碰并增长理论来解释，因为当雨滴的半径大于 40μ 时，它的增长就以重力冲并为主。我们连续三年在雨季期间对石塔山的雨滴谱进行观测，收集的 300 多份资料表明，它的谱宽约为 3mm，空间浓度约为 9000 个/米³，这给雨滴对污染物的重力冲并带来极有利的条件。我们观测到云(雾)水和雨水的 pH 结果，正好说明雨滴由于重力冲并作用对污染物的捕获能力大于云雾滴对污染物的捕获能力，两者相一致。

表 1 给出在石塔山所观测到的不同性质降水的 pH 值。从表 1 看出：(1)非雷雨降水的 pH 值和带干沉降的非雷雨降水的 pH 值相差不大。(2)每个月之间非雷雨降水 pH 的变化范围及它的平均值变化都不显著，而且都比较靠近 7.00，这说明石塔山上空的底层大气受酸性和碱性污染物的污染都很少，大气背景较为洁净。因此可作为福建省自然降水背景的对照点。(3)从 1982 年 5 月、8 月及 1983 年 4 月、5 月、6 月的五个月中，非雷雨 pH 平均值在逐渐下降。据我们了解，这个时段内本地并无什么污染源烟羽增加，而这种 pH 值的降低，是否远距离污染物经过大尺度天气系统的输送所造成，有待进一步考察研究。

表 1 1982 年 4—5 月、1983 年 4 月的雷雨 pH 平均值都略高于同月非雷雨 pH 平均值的原因是：地面降水 pH 值是“云内清除”和“云下清除”的综合结果。它与降水强度、云、雨滴对气体和气溶胶粒子的捕获能力，云、雨滴中的化学过程等有关。由于石塔山云、雾

水和非雷雨水的 pH 平均值在 7.00 附近, 所以它对“纯雷雨水”^{*}的稀释作用是非常重要的。而地面雷雨水的 pH 值是这些“纯雷雨水”在降落过程中与不含被 NO_x 酸化的雨滴碰并稀释或与这些不含被 NO_x 酸化的雨滴一起落进取样容器内而被稀释的综合结果。故在雷雨降水中不含被 NO_x 酸化的雨强大小, 对“纯雷雨水”的稀释起着重要作用。由表 1 的“平均雨强”栏看出, 总是雷雨的雨强大于非雷雨的。另一方面, 雷雨云的闪电次数与它的云顶最大高度成正相关, 而 4—5 月中旬前地面热力条件比 5 月下旬以后弱, 造成这期间的雷雨云云顶发展高度不如表 1 的其它月份高, 导致闪电次数也不如后者。由此产生的 NO_x 转化成酸雨的量也比表 1 其它月份少。这种关系从表 1 “非雷雨和雷雨的 pH 平均值之差”栏里明显看出, 随着地面热力条件的增强, 它的差值也就越大。由此可见, 当雷雨的不含被 NO_x 酸化的雨强增大到它对雷雨稀释作用的总效果(包括“云内清除”、“云下清除”和闪电产生的制酸效果)大于非雷雨降水稀释作用总效果(“云内清除”和“云下清除”), 就可能产生雷雨水 pH 值大于非雷雨水 pH 值的现象。

4. 降水过程 pH 值随时间变化

图 6a、b 分别是 1982 年 5 月 7 日和 1983 年 5 月 15 日两次降水 pH 随时间变化的完整过程。由图 6 看出, 在石塔山的降水过程中, 不同时段降水 pH 值变化不大, 而且经雨量加权平均的 pH 值与整个降水过程样品 pH 观测值完全相同, 这变化规律性在 1982 年和 1983 年 5 月的另两次观测中得到同样的结果。这也许反映了洁净区自然降水的一种规律, 即降水接近中性, 降水过程 pH 变化较小, 湿性污染很少。

5. 不同地点降水 pH 的对比观测

为了探讨本地和远距离污染源对降水 pH 的贡献, 选地理位置比较靠近的福州(海拔高度 83.8 米、方位 26°05'N、119°17'E)、

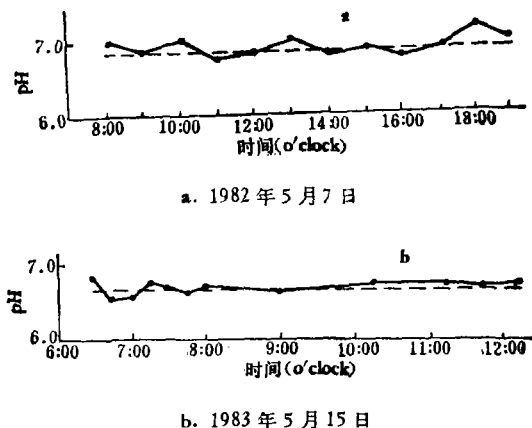


图 6 (a、b) 降水 pH 随时间变化

—— 每小时 pH 值 --- 整个降水过程 pH 值

古田(海拔高度为 361.5 米、方位 26°35'N、118°44'E)、石塔山(海拔高度 1625 米、方位 26°37'N、118°33'E)三个接近东北走向的测站。福州作为受工业污染的中等城市的代表, 古田作为山区县城的代表, 石塔山作为背景对照点。在高空气流影响大致相同的 5 月份(高空多为西南气流)进行云雾和降水 pH 的观测。

表 2 列出 1983 年 5 月三测站降水 pH 观测结果。从表 2 看出: (1) 三测站的雷雨 pH 值比非雷雨 pH 值低, 且每个测站的雷雨与非雷雨的 pH 值之差也不同。这可能是雷雨形成时, 地面附近伴随有辐合上升气流, 增加了酸性污染物的抬升高度, 因城市上空酸性污染物浓度大, 它在雷雨过程中具有更高的转化效率, 所以城市上空雷雨降水 pH 值的降低比洁净区上空雷雨降水的 pH 值的降低多些。我们认为雷雨 pH 值的降低与污染物在大气边界层中的分布情况, 形成雷雨过程的天气尺度及它们的输送情况有关。观测结果表明石塔山的最小, 福州最大。看来雷雨和非雷雨 pH 差值随着城市人口及工业污染的增加而加大。(2) 从三测站的 pH 值和出

* 闪电产生的 NO_x 直接被一部分云、雨滴捕获, 转化成浓度较高的酸雨滴, 暂称“纯雷雨水”。

表 2 1983 年 5 月石塔山,古田,福州降水的 pH 值

地名	水样性质	取样次数	降水量 (mm)	pH 值		出现酸雨情况					
				平均	变化范围	次数	占总降水 次数%	降水量 (mm)	占总降水 量(%)	pH 平均	pH 变化范围
石塔山	非雷雨	16	120.2	6.86	6.63—7.45	—	—	—	—	—	—
	雷 雨	3	119.0	6.80	6.50—6.87	—	—	—	—	—	—
	带干沉降非雷雨	6	13.0	6.84	6.40—7.40	—	—	—	—	—	—
古 田	非雷雨	12	64.4	5.75	4.98—6.30	4	33.3	18.9	15.7	5.23	4.98—5.53
	雷 雨	9	93.8	5.47	4.95—7.40	5	55.5	68.3	72.8	5.17	4.95—5.42
	带干沉降非雷雨	9	63.1	6.15	5.20—7.00	2	22.2	12.3	19.5	5.39	5.20—5.40
福 州	非雷雨	11	110.0	4.19	3.82—5.70	10	90.9	108.7	98.8	4.18	3.82—5.20
	雷 雨	3	17.6	3.75	3.65—4.02	3	100	17.6	100	3.75	3.65—4.02
	带干沉降非雷雨	8	45.8	4.43	4.00—7.00	5	62.5	40.8	89.1	4.17	4.00—4.80

现酸雨情况可知,无论非雷雨降水、雷雨降水、还是带干沉降的非雷雨降水,都以福州的 pH 值最小、石塔山的最大(未出现酸雨)、古田的居中。从非雷雨降水的 pH 变化范围看,石塔山的在 7.00 附近变化、古田的在 5.6 附近摆动、福州的有 91% 落在 5.6 以下酸性区。再从酸雨出现的频率和雨量看,福州的最严重、古田的次之、石塔山的未出现。这说明:酸雨主要是本地的酸性污染所致、远距离输送是次要的。因城市上空的污染较洁净区上空的严重、所以在城市上空污染物受气象条件的影响也比洁净区上空明显,造成城市降水的 pH 值变化也较明显。

四、结 束 语

从上述分析和讨论得到以下几点看法:

1. 观测事实表明,石塔山的云雾水和非雷雨降水可代表自然背景值,且云雾水的 $\overline{\text{pH}}$ > 非雷雨降水的 $\overline{\text{pH}}$ > 雷雨降水的 $\overline{\text{pH}}$ 。

2. 雷雨降水的 pH 变化,除了与当时当地的酸性污染物浓度及其在底层大气中的分布状况有关外,还与形成雷雨过程的天气尺度和它的输送情况有关。

文中方程只适合边界层大气是洁净的,雷雨降水的 pH 值随雷雨云云顶最大高度的升高而降低,这是闪电产生的 NO_x 被云水和雨水吸收所致。

3. 在洁净区自然降水 pH 值随时间变化不大,经雨量加权平均的 pH 值与整个降水过程样品 pH 观测值完全相同,这也许反映了洁净区自然降水 pH 值的一种规律性。

4. 降水酸度是多因子综合的结果,除了受污染物浓度及地理环境影响外,还受气象条件影响。

参 考 文 献

- [1] Mrose, H., *Jellus*. 18, 266—270 (1966).
- [2] B. J. 梅森, 云物理学 (中译本), 科学出版社, 1978 年。

1984 年工业水处理技术研究及应用报告会在昆明举行

1984 年工业水处理技术研究及应用报告会于 9 月 16 日—20 日在昆明市举行。来自全国 97 个单位的 170 余名工业水处理工作者出席了会议。会议交流了工业冷却水、锅炉水、工艺用水和工业废水处

理方面的论文报告 121 篇。《工业水处理》杂志将自 1984 年第 6 期起发表全部论文摘要并将选登报告全文。

(《工业水处理》供稿)