

庐山云雾水化学组分的某些特征*

丁国安 纪湘明 房秀梅 符基萌 吴 凡**

(国家气象局气象科学研究所大气化学研究室)

苏维瀚 宋文质 李 巍

(中国科学院生态环境研究中心)

俞香仁 江祖凡 许道国

(国家气象局气象科学研究所庐山云雾站)

提 要

在庐山电视台采集的云雾水与同时段、同一地点采集的雨水相比,除 Cl^- 外各种离子浓度前者明显高些, pH 值也较高。云雾水和地面同时段雨水相比较,云雾水中 NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , Ca^{++} , F^- 及 Mg^{++} 等离子浓度也较高,但云雾水和雨水二者比值较小,云雾水的 pH 值也较高。云雾水中离子浓度和上风向污染源关系密切,其主要通过气溶胶的输送从而影响云雾水成份。有雨情况下云雾水中的离子浓度随时间推移而逐渐减少。

一、引 言

云中淋洗过程和云下冲刷过程对降水的贡献是研究大气湿沉降的两个十分重要的方面。由于云中淋洗过程对降水有不可忽视的作用,因此近年来日益引起人们的重视。对于云中淋洗过程的观测,较多的是利用飞机在云层中直接采取不同高度的云水样品。然而由于飞机费用高昂,且无法取得长期连续资料,为此也有利用高山设点观测云水。比如美国纽约州立大学大气科学研究中心的云水试验,他们从 1976 年在阿迪朗达克山脉 (Adirondack Mountain) 东北的白面山顶观测站 (White face mountain) 开始了云水收集^[1]。此外英国中央电力研究试验室 1983 年在英格兰 Pennine 小山上 (海拔 490 m) 也采集了低云样品^[2]。国内黄美元等^[3]在重庆利用飞机首次进行云中和地面相结合的综合观察。为了进一步研究云中淋洗过程,在没有飞机的情况下,考虑到庐山云层低而且多雾的特点,1987 年 5 月 1—24 日我们在庐山进行了综合降水试验。在山上两个不同高度:电视台 (1400 m)、植物园 (1100 m) 进行了云雾水、雨水的观测。同时在地面观音桥 (70 m) 设点采集雨水。三个点水平距离约 5 km。各点还同时进行了 SO_2 , NO_x , O_3 , 气溶胶的观测。本文仅就庐山云雾水化学组分的某些特征进行分析。

二、资 料 来 源

云雾水采样使用美国 EPA 提供的带有直流电机的雾水采样器,其外形结构如图 1 所示。使用时采样器开口朝下以免雨水进入。为了尽量减少由抽风速度过大引起小雨滴的采入,我们一般使用较低的电压,这时云雾水采样器入口处水平截面平均抽风速度在 2—3

* 本文于 1989 年 5 月 12 日收到, 1989 年 9 月 12 日收到最后修改稿。

** 气科院的王木林、曾宪英、程红兵等同志对我们全部样品进行了实验室分析。

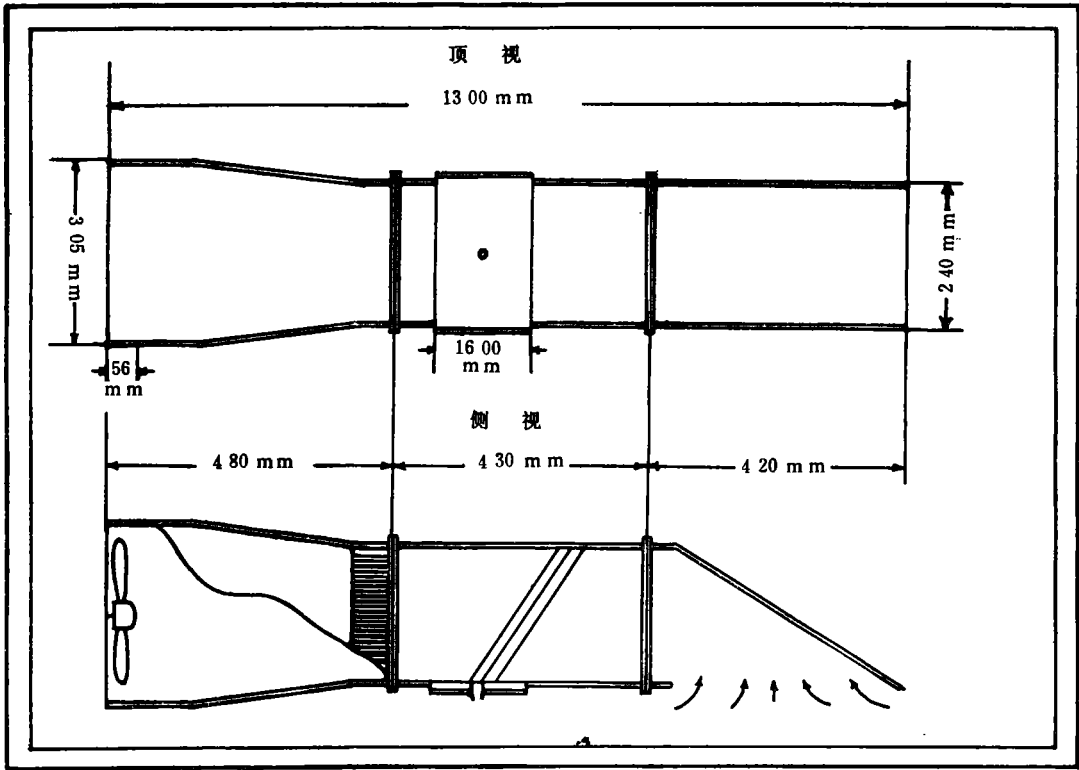


图 1 雾水采样器示意图

m/s。样品每次采够分析用量(大约 100 ml)即换一瓶。整个试验期间共采得云雾水样品 60 份。当有降水过程时,在山上山下测点都同时用聚乙烯桶采集雨水。全部样品在现场进行 pH 值测量,留待化学分析的样品贮存在冰箱中,KB-120 采样器采集气溶胶样品,滤膜置于装有去离子水的比色管中,使用超声波提取水溶液。气溶胶水溶液、雨水和云雾水样品分别用 dionex 14 离子色谱仪和 180/70 原子吸收分光光度计进行阴阳离子的分析测定。

三、分析结果

1. 云雾水状况

系统性降水过程中庐山处于大范围密布的层状云之中。表 1 为试验期间总共 6 次降

表 1 降雨期间庐山周围气象站平均低云量和低云高度

		汉口	修水	南昌	景德镇	安庆	平均	九江
云量	总云量	9.5	9.8	9.8	9.9	9.9	9.8	9.8
	低云量	7.4	8.9	8.9	9.0	9.3	8.7	5.9
低云底 (m)		342	400	440	580	1093	571	
低云底 < 1000 m 的百分比 (%)		92	100	95	90	91	90	

水过程中周围测站低云的平均高度及云量。其平均低云量为 8.7, 低云底高 571 m。九江气象站低云量为 5.9, 没有云高实测数据。

在没有系统性降水的时候, 由于庐山地区空气湿度大, 非降水期间白天谷风沿山谷爬升到一定高度(大约 600—700 m), 便可以冷凝成云。根据观音桥测点白天干湿球温差以及利用该点低空探空资料得到不同天气类型、不同时刻的温度垂直递减率, 最后计算出空气块达到饱和时的凝结高度, 其结果列于表 2。

表 2 不饱和气块上升平均凝结高度

时 间(时)	7—9	10—12	13—15	16—18
凝结高度(m)	581	653	590	717

结合测点高度, 我们可以看出这些测点经常笼罩在云雾之中。因此我们在庐山有云雾时采集的样品并不是一般的地表雾水, 而相当程度上代表了云水的特征, 为了有别于飞机观测所采集到的云水样品, 在此把我们所采集到的样品称之为“云雾水”。

2. 云雾水和同时段雨水的比较

在电视台测点的四组云雾水样品和同时段、同一地点采取雨水样品的 pH 值和离子浓度的平均值列在表 3。

表 3 电视台云雾水和同时段雨水化学组份的比较

	pH	F ⁻	CL ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁼	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺
云雾水	5.36	5.76	14.23	33.82	158.96	46.54	9.30	17.77	199.61	18.15
雨水	5.13	0.53	14.45	4.51	28.03	13.34	2.75	7.29	28.46	0.95
云雾水/雨水		10.9	0.98	7.50	5.67	3.49	3.38	2.44	7.01	19.11 (μeq/l)

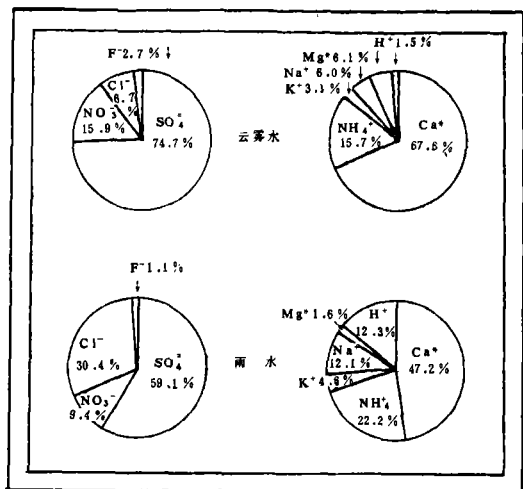


图 2 电视台云雾水和同时段同一地点雨水中各离子在阴阳离子中所占的百分比

表 3 表明云雾水和雨水中除 Cl⁻ 比较接近外, 对于其它离子浓度, 云雾水中都比同时段采集的雨水样品中明显地高, 其中 NO₃⁻, Ca⁺⁺, 云雾水中与雨水中的比值 > 7, SO₄⁼ 为 5.67, NH₄⁺ 为 3.49。此外, 云雾水的 pH 值也比雨水的高。这是因为虽然同一地点采集的雨水和云雾水, 但前者反映的是电视台以上高度降水冲刷结果, 而后者仅反映该高度云雾水的特征。可能因为电视台以上某个高度雨滴下落过程中捕获较多的致酸物质, 从而使得雨水中 H⁺ 离子浓度较高。云雾水中 SO₄⁼ + NO₃⁻ 占阴离子的 90% 以上, SO₄⁼/NO₃⁻ 为 4.70。雨水中 SO₄⁼

+NO₃⁻仅占约69%，SO₄⁻/NO₃⁻为6.22。阳离子中Ca⁺⁺+NH₄⁺所占的比例云雾水为83%，而雨水仅为约70%，而且云雾水中Ca⁺⁺/NH₄⁺的值比雨水中的比值大一倍。此外，降水中的Cl⁻占的比例也是相当可观的(约30%)，详见图2。

云雾水为什么比同时观测到的雨水有较多的阴、阳离子含量？这可以归结到气溶胶的影响。由于大气中气溶胶能够被布朗扩散、热扩散迁移、湍流运动、电荷力及内部碰撞作为凝结核进入云滴而从大气中被清除。关于气溶胶从大气中的清除率，Ten Brink曾指出“90%以上的硫酸根气溶胶是被云所清除”^[1]。观测期间电视台气溶胶中SO₄的平均浓度为8.97 μg/m³，同时观测到的云雾滴谱含水量平均值为0.72 g/m³，根据以上Brink的估计，我们可以估算出被云雾水清除的气溶胶中SO₄⁻大约233.59 μeq/l，这个值接近于我们实际观测到的云雾水中SO₄⁻的浓度(158.96 μeq/l)。

Castillo 等人^[4] 1976年8月13日在白面山对伴有降水过程的云雾水进行了测定。云水采集时间为上午9—10时，雨水采样时间为9—12时。结果表明除了K⁺之外，云水的其它离子浓度都大于同时段雨水的离子浓度，其中NH₄⁺，云水/雨水比值为29，其它离子的比值略小于我们的观测值，但其pH值观测结果正好和我们相反。

3. 云雾水与地面雨水

云雾水和地面雨水也有明显的区别。表4列出了观测期间三组同时段观测到的电视台云雾水和观音桥地面雨水中离子成份的平均值。显而易见云雾水的pH值比地面雨水大一些，这个原因应该和前述的云雾水比同时段同一地点采集的雨水pH值大是相同的。F⁻，NO₃⁻，SO₄⁻，NH₄⁺，Ca⁺⁺，Mg⁺⁺等浓度云雾水中都比地面雨水中的高。

表4 电视台云雾水与同时段观音桥地面雨水的化学组分

	pH	F ⁻	CL ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺
云雾水	5.26	2.57	8.46	21.69	110.88	74.51	11.46	4.23	60.95	6.74
雨水	4.95	1.05	14.29	11.11	42.89	61.51	34.11	7.86	21.52	2.47
云雾水/雨水		2.45	0.59	1.95	2.59	1.21	0.34	0.54	2.83	2.73 (μeq/l)

表5 云雾水与地面雨水平均化学组分对照

	pH	F ⁻	CL ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺
电视台云雾水	5.36	9.10	25.61	73.48	439.79	323.07	14.45	18.90	212.89	25.16
观音桥雨水	4.94	0.94	11.62	11.70	46.25	66.93	19.78	4.40	21.30	2.79
云雾水/雨水		9.68	2.20	6.28	9.51	4.83	0.73	4.30	9.99	9.02 (μeq/l)

从表4可以看出对于SO₄⁻和Ca⁺⁺离子电视台云雾水中与同时段地面雨水中的比值>2.5，NO₃⁻近似2，NH₄⁺为1.21。电视台云雾水中SO₄⁻在阴离子占的比例接近80%，而雨水中仅大于60%，但是NO₃⁻两者比例近似，所以SO₄⁻/NO₃⁻在云雾水中要比雨水中大。云雾水中SO₄⁻+NO₃⁻，NH₄⁺+Ca⁺⁺比雨水中分别多14.4%，23%（见图3）。由此可

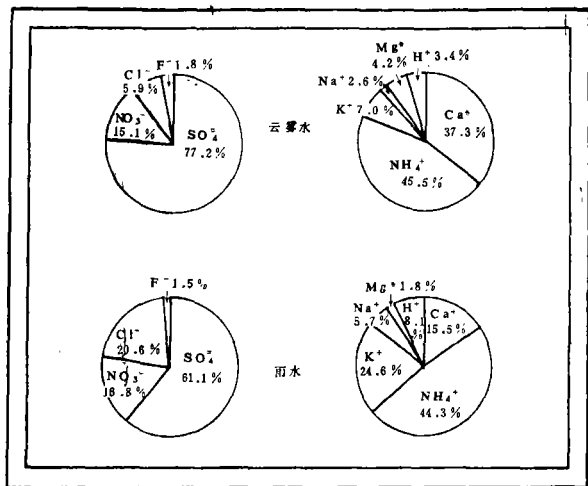


图 3 电视台云雾水与同时段观音桥地面雨水中各种离子在阴阳离子中所占的百分比

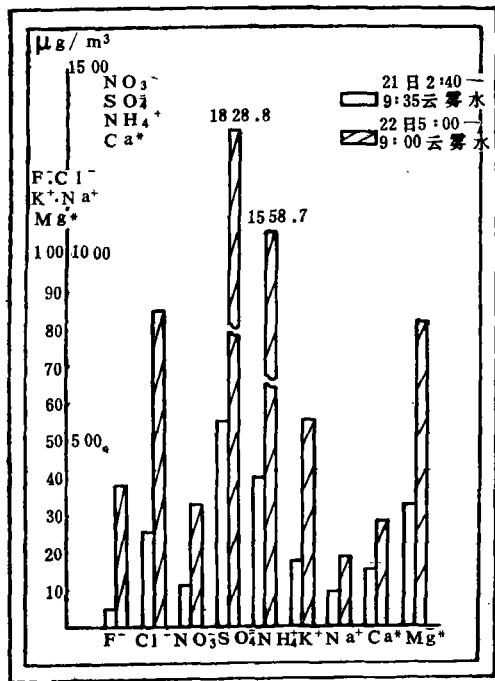


图 4 不同气流来向下的云雾水化学组分

见 SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, Ca⁺⁺这四个离子在云雾水中所占的比重比地面雨水中的更大些。

整个观测期间电视台云雾水和地面雨水中 pH 值和离子浓度的平均观测值列在表 5, 结果在云雾水中的 F⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺, Ca⁺⁺和 Mg⁺⁺等离子浓度不仅大于地面雨水中的, 而且其比值还大于表 4。

表 3 与表 4 结果相比较, 对于同一离子电视台云雾水与同时段地面雨水离子浓度比值小于电视台云雾水与同一时段同一地点雨水浓度比值。这是因为观音桥测点观测到的降水, 它除了电视台以上云层的淋洗过程外, 还包括电视台以下云层淋洗过程以及云底下冲刷过程, 这就必然使观音桥测点采集的雨水样中离子浓度较高。

上海气象科研所等单位 1986 年 7 月 4—8 日高空飞机探测云水结果表明¹⁾: 500 m 高度云水中离子浓度一般为地面雨水中的离子浓度的 1—4 倍, pH 值观测结果也和我们的十分接近。

4. 不同气流来向下的云雾水

不同气流来向条件下的云雾水有其突出特点。本文选择了电视台 21 日 2 时 40 分—9 时 35 分及 22 日 5—9 时一组样品加以对照(图 4)。

从图中可以看出后者多数为前者的 2—3 倍。其中阴离子主要为 SO₄²⁻, NO₃⁻, 阳离子主要为 NH₄⁺, Ca⁺⁺。

NO₃⁻ + SO₄²⁻, NH₄⁺ + Ca⁺⁺在阴阳离子中所占的百分比比较稳定分别为 95%、90%。SO₄²⁻/NO₃⁻大约为 5.5%左右。

1) 张维等人“层状云云水和雨水的酸度及化学组成”, 引自“上海地区酸性降水与气象条件的相关分析”课题报告 1986。

为什么相距很近采集的两组样品化学组分有如此大的差别？从天气图分析可以得知在这前后两个过程中庐山地区分别位于SW, NW气流控制下（其中包括地面及高空）。考虑到庐山周围污染源分布特点，庐山SW方向是相对比较洁净地区。由此可见不同气流来向是造成前后两次云雾水样品化学组分明显差异的主要原因。

云雾水组分由气流来向产生的差异，可以追溯到不同来向的气溶胶化学组分的不同。表6是植物园测点和云雾水同一天采集的气溶胶样品中的 SO_4^{2-} 的含量。可见前后两天气溶胶中 SO_4^{2-} 的含量差异是十分明显的，其平均值的比为1.99。

气流的不同来向对云雾水化学组分有明显的影响，瑞典的J. Ogren和H. Rodhe^[5]也有类似报道。

表6 植物园不同气流来向气溶胶中 SO_4^{2-} 浓度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

日期 \ 时间	9—12时	15—18时	平均	风向
5月21日	4.87	7.17	6.02	SW
5月22日	12.02	11.93	11.98	NW
22日平均/21日平均			1.99	

5. 云雾水随时间变化特征

从20日6时15分到21日9时35分共27个多小时，我们在电视台曾获得连续13个云雾水样品。图5分别列出了这些样品中 SO_4^{2-} , NO_3^- , Ca^{++} , NH_4^+ 离子的含量。在整个采样过程中分为两种情况，第一种情况为有雨时段，即从开始到20日19时20分，第二种情况为无雨时段，即从19时20分到终止。在有雨的情况下云雾水中 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 开始浓度比较高，大概将近2个半小时之后浓度便骤降，此后就十分缓慢地减少一直到降水终止。降水终止之后这两个离子浓度在云雾水中逐渐增加，最后近四个小时采集的样品（21时5时40分—9时35分）浓度显著地增加，几乎是前一个样品浓度的两倍。 Ca^{++} 的规律和 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 十分相仿，仅浓度的减少相当于 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的和。 NH_4^+ 的浓度十分地低。为此pH值没有明显的变化。在无雨情况下采集到的云雾水 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 浓度随时间的推移比较快地增加，尽管 NH_4^+ 、 Ca^{++} 也有类似的趋势，然而因为增加的相对慢一些，因此相应地pH值就呈减小趋势。

在植物园也有一次较长的连续云雾水观测记录，历时约19小时，共连续采集11个样品。在有雨情况下云雾水中 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 仍有随时间演变迅速减小的特点，但其比电视台显得相对慢一些。 Ca^{++} 同电视台十分相似。唯独不同的是 NH_4^+ 不甚规则略呈鞍型。

Falconer(1980)^[6]等在美国东北部白面山发现降水云的云水和非降水云的云水pH值有明显的差别，后者的pH值偏低。我们观测结果和其结论是一致的。

1976年7—8月纽约州立大学大气科学研究中心Castillo(1977)^[8]所作的云水观测结果表明，除了 Cl^- 之外，无降水层状云水中的其它离子浓度都大于有降水的层状云水，pH值结果和Falconer的相同。

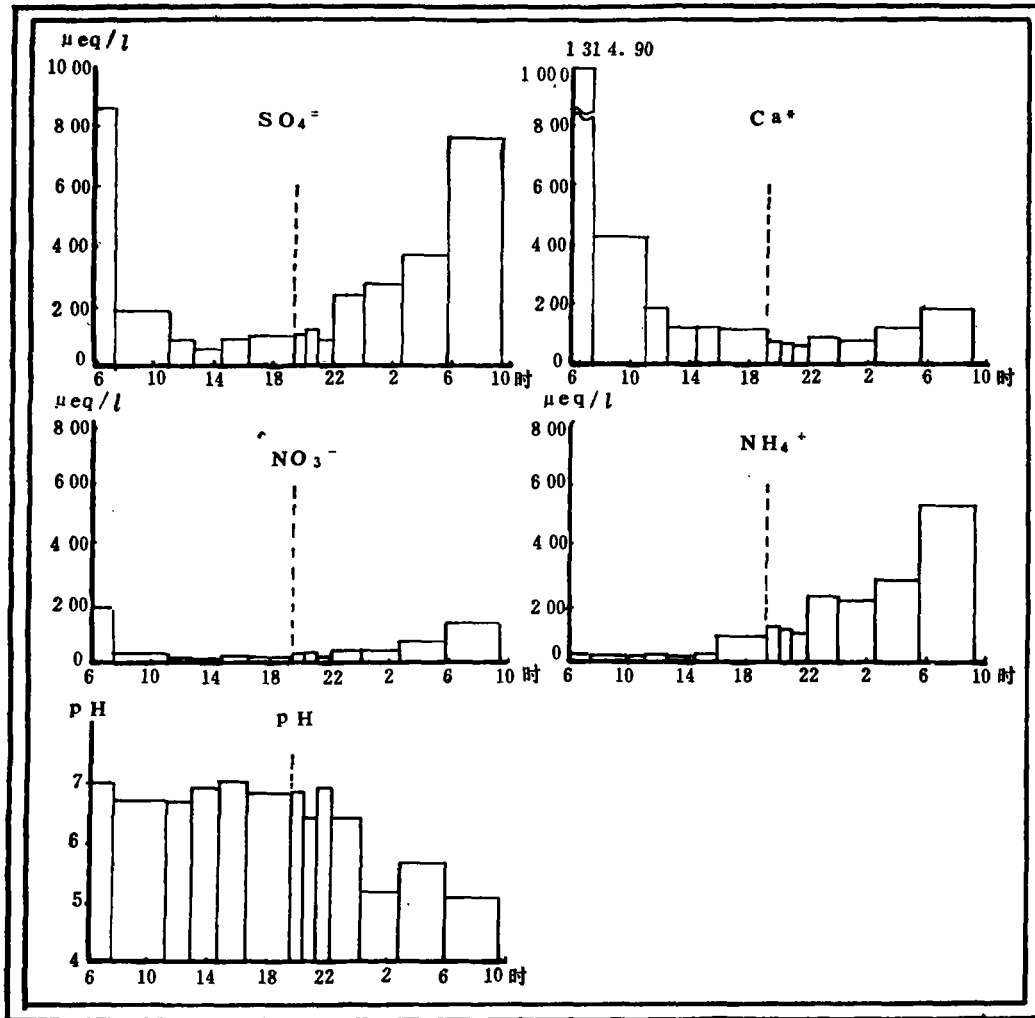


图5 电视台5月20日6时15分—21日9时35分连续云雾水样品中 NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ 和 Ca^{2+} 浓度变化

四、小 结

1. 比较云雾水和同一地点同一时段采集的雨水化学组分,以及比较云雾水和同一时段采集的地面雨水的化学组分。二者都有主要离子浓度高,主要离子在阴阳离子中占的比例较大,以及 pH 值较高的特点。但后者比值较小。

2. 云雾水中离子浓度和上风向污染源有直接联系,其污染源主要通过气溶胶的输送影响云雾水的成份。

3. 有雨情况下云雾水中主要离子浓度随时间推移逐渐减小。

参 考 文 献

- [1] Ten Brink, H. M., 2nd symposium composition of non urban troposphere 356-363, American Meteorological Society, 1982.
- [2] Gervat, G. P., et al, Physical-chemical behaviours of atmospheric Pollutants, 506-514, D. REIDEL Publishing Company, 1984.
- [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] Raymond, A., Castillo et al, The pH and ionic composition of stratiform cloud water, *Atm.Env.*, 17, 8, 1490-1505, 1983.
- [5] Ogren J., and H. Rodhe, Measurements of the chemical composition of cloudwater at a clean air site in Central Scandinavia, *Tellus* 388, Numbers 3-4, July-September, 190-196, 1986.
- [6] Falconer R. E., et al, Determination of cloudwater acidity at a mountain Observatory in the Adirondack Mountain of New York state, *J. Geo. Res.*, 85, C12, 7465-7490, 1980.

CHARACTERS OF CLOUD-FOG WATER IN LU SHAN MOUNTAIN

Ding Guoan Ji Xiangming Fang Xiumei Fu Jimeng Wu Fan

(Academy of Meteorological Science, State Meteorological Academy)

Su Weihai Song Wenzhi Li Wei

(Research center for Eco-Environment, Academia Sinica)

Yu xiangren Jiang Zufan Xu Daoguo

(Lu Shan Cloud-Fog Station Academy of Meteorological Science,
State Meteorological Academy)

Abstract

Ion concentrations without Cl^- and pH value in cloud-fog water collected at TV station in Lu Shan mountain were higher than in the rain water collected in same site during similar period. For comparison it with rain water on ground during similar period, the character of NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , Ca^{++} , F^- and Mg^{++} were same to above. But the ratio values of cloud-fog water with rain water for former were higher than for later. The ion concentration of cloud-fog water was closely related to up-wind pollution source. The source influences the constituent of cloud-fog water mainly through transport of aerosol. The ion concentration of cloud-fog water with time gradually decreases in raining.