

南岭大瑶山雾区锋面降水的雨水化学成分研究^{*}

吴兑^{1,2}, 邓雪娇¹, 范绍佳², 叶燕翔¹, 毛伟康¹, 黄浩辉¹, 唐浩华²

(1. 中国气象局广州热带海洋气象研究所, 广东 广州 510080;

2. 中山大学环境科学与工程学院大气科学系, 广东 广州 510275)

摘要: 使用1999年1月和2001年2—3月在南岭山地采集的雨水样品资料, 分析了南岭山地雨水的化学组分; 对4次典型锋面过程伴随降水的雨水离子浓度及其可能的来源进行了分析; 发现酸雨的频率达88%, 酸雨的危害十分严重。南岭山地的浓雾伴随的降水, 其雨水中的诸离子浓度远低于雾水中的值, 因而, 雾不但造成视程障碍, 而且是高浓度污染的微粒, 对人体健康十分有害。不同过程雨水的化学特征变化差异明显, 在雨水中浓度最高的阴离子是 SO_4^{2-} , 其次是 Cl^- ; 在阳离子中 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 的浓度最高。雨水比雾水更酸, 说明虽然雾水中的离子浓度较雨水高得多, 但大量的离子成分中存在更多的缓冲物质, 比如说 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 。不同降水过程间雨水离子浓度的富集存在差异, 总体而言南岭山地锋面降水的雨水化学成分主要受大陆环境和人类活动的影响。

关键词: 南岭大瑶山; 锋面降水; 浓雾; 雨水; 化学成分

中图分类号: P426.61.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579(2005)06-0105-05

酸雨问题是当今国际间广泛关注的3大环境问题之一, 近20余年来, 随着环境问题日益引人注目及大气化学学科的进展, 有关雨水酸度及化学组分的研究日趋普遍, 但大量的研究较多地侧重于区域酸雨的分布情况, 及其雨水酸度与化学组分的关联方面, 一般均指整场雨的平均情况而言, 对于典型降水类型的密集取样观测研究相对较少^[1], 尤其在國內。华南地区春季的主要降水系统华南准静止锋, 是该地区春季活动频率最高的天气系统, 常在南岭山地静止, 并随冷空气活动强弱而在沿海地带摆动。该系统除造成低温阴雨天气外, 其降水也是全年中最酸的。我们曾研究过一例较典型华南准静止锋南下出海过程降水的宏微观物理化学特征, 和一次华南准静止锋锋前暖区内降水过程雨水的物理化学特征, 内容涉及雨水酸度及化学组分密集取样观测的时空变化^[2]; 也研究了台风云系与副高西侧锋区内低值系统造成的西、北江流域持续暴雨洪涝灾害期间, 密集取样观测的雨水样品的物理特征与化学性质^[3]; 此外, 还分别对西沙群岛永兴岛西南季风盛行期和东北季风盛行期的阵性降水的雨水样品进行了研究^[4]; 为研究雨水增长过程与酸化机制, 以及云与降水的物理化学模型研究提供了难得的观测实例。

本文利用在南岭大瑶山进行的雨水综合研究的

外场观测资料, 主要是利用收集到的密集取样观测的雨水样品序列, 对发生在南岭山地大瑶山的华南准静止锋降水的化学特征进行了分析、讨论。

1 观测的基本情况与天气背景

外场观测是在粤北乐昌市云岩镇开封桥小学进行的, $25^{\circ}05'N$, $113^{\circ}06'E$, 海拔815 m, 在现场设置了临时气象站, 并进行了多学科的综合探测研究^[5]。第1期外场观测期间, 共观测到锋面活动过程3次, 收集雨水样品25份; 第2期外场观测期间, 共观测到锋面活动过程2次, 收集雨水样品38份。雨水使用经去离子亚沸蒸馏水冲洗3次直径31.5 cm的塑料盆取样, 采样间隔30 min, 现场测定pH值与电导率, 雨水样经现场过滤后装入用去离子水冲洗3次的聚乙烯塑料瓶中。使用PHB-29C型酸度计测定pH值, 由DDS-11A型电导率仪测定电导率; F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 由离子色谱法测定; K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 由原子吸收分光光度法测定, NH_4^+ 由化学法(纳氏试剂比色法)测定。

观测到的锋面过程大都会出现降水和浓雾, 仅第I次过程未出现降水(表1)。

2 雨水的化学特性

四次锋面过程的雨水化学特征见表2, 可以看

* 收稿日期: 2004-10-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(49975001)

作者简介: 吴兑(1951年生), 男, 研究员; E-mail: wudui@gmcc.gov.cn

表 1 南岭大瑶山锋面过程的背景情况

Tab. 1 The setting of frontal process at Dayaoshan of the Nanling Mountains

锋面过程	I	II	III	IV	V
日期	19981231—19990102	19990111—15	19990118—20	20010224—28	20010307—08
主要影响系统	准静止锋云系	冷锋降水云系	冷锋前暖区降水云系	准静止锋降水云系	冷锋降水云系
降水	无	连续性小雨、毛毛雨、冻雨	间歇性小雨、毛毛雨	间歇性毛毛雨、小雨、阵雨	连续性毛毛雨、小雨
过程降水量/mm	0	23.6	16.7	39.0	13.9

到这些雨水的 pH 值均比较低，尤其是 2001 年的第 V 个过程低至 4.2，远低于目前的酸雨标准（ $\text{pH} < 5.6$ ），最小值为 3.37，最大值为 7.50，在 63 个样品中， $\text{pH} < 5.6$ 的样品占 88%， $\text{pH} < 5.0$ 的也占到 68%，而 $\text{pH} < 4.5$ 的强酸雨还占 49%，这几乎达到了同一季节在珠江三角洲观测的各等级酸雨比例水平^[1-3]，可见南岭地区春季降水造成的酸雨危害也十分严重。电导率平均在 $2 \sim 61 \mu\text{S}/\text{cm}$ 之间，表明雨水中的离子浓度总水平并不高。雨水离子浓度的分布显示过程间的差别比较大，平均来看，在阴离子中 SO_4^{2-} 的浓度最高，其次是 Cl^- ；在阳离子中 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 的浓度最高，其次是 K^+ 、 Na^+ ，而 F^- 、 Mg^{2+} 的浓度很低。上述情况与同时期采集的雾水样品的化学组分有较大差别（表略）。

表 3 比较了华南地区不同地域降水的离子成分，从表 3 来看，华南地区不同地域不同性质降水的雨水离子成分的差别，无论是浓度水平还是优势离子成分，都是比较大的。但明显可以看出，南岭大瑶山雨水是硫酸型的酸雨，而珠江三角洲是硫酸与硝酸综合型酸雨。

不同地域的环境背景差别造成了雨水化学成分乃至 pH 的差异，在海洋地域，雨水中离子含量较高，尤其是与海洋环境密切相关的 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 等，较陆地上的结果高出数倍之多，pH 值接近中性。而华南大陆的雨水样品中离子含量较低，pH 值较低的原因应是环境中缺少碱性气溶胶之故。

表 2 南岭大瑶山雨水的化学特征

Tab. 2 The chemical feature of rain-water at Dayaoshan of the Nanling Mountains $\mu\text{mol/L}$

过程	样本数	pH	电导率 ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	F^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	NH_4^+	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
II	20	4.93	27.39	7.55	31.94	16.81	91.84	58.17	19.35	15.28	41.41	3.69
III	5	6.20	8.00	3.58	4.51	10.84	28.33	6.11	1.48	1.30	11.45	0.74
IV	29	4.61	18.38	0.37	5.76	3.02	44.06	42.32	15.54	13.32	51.21	3.42
V	9	4.23	28.56	0.62	1.28	1.73	53.95	49.51	36.06	26.63	61.06	4.78
平均	63	4.73	22.15	2.98	13.53	7.93	59.48	45.44	18.28	14.49	46.11	3.47

表 3 华南地区不同地域雨水的化学特征

Tab. 3 The chemical feature of rain water at different places in South China $\mu\text{mol/L}$

降水类型	样品数	pH	电导率 ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	F^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	NH_4^+	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
南岭锋面云系	63	4.7	22	3	14	8	60	45	18	15	46	4
广州锋面云系 ^[2]	26	4.8	45	15	22	35	23	126	18	23	4	1
广州锋前暖区 ^[3]	58	4.4	58	12	42	49	20	129	25	35	11	2
广州台风降水 ^[3]	53	5.0	27	29	37	18	34	43	9	22	15	4
广州混合云降水 ^[3]	47	5.0	17	12	15	11	28	28	4	8	11	4
广州雷阵雨 ^[3]	63	4.4	36	9	19	20	40	24	5	11	10	3
广州小阵雨 ^[3]	46	4.4	41	12	18	26	51	42	7	8	16	2
广州稳定性降水 ^[3]	13	4.9	15	6	12	14	16	18	4	6	9	1
西沙雷阵雨 ^[4]	5	6.7	540	0	111	17	25	6	10	145	101	19
西沙小阵雨 ^[4]	8	6.4	513	61	3518	23	230	117	133	2073	213	360

3 锋面过程中的雨水化学组分变化

结合表 3 和图 1—3, 分析其中 3 个锋面过程雨水中离子成分的特征。第 II 个锋面过程发生于 1999 年 1 月 11—14 日, 降水从 11 日 17 时开始先持续了 15.5 h, 而后中间有 40 h 未降水, 从 14 日 02 时又开始降水, 持续时间为 22 h, 期间大雾弥漫, 雨强较小且起伏也不大。所测雨水阴阳离子平均当量比为 1.07。降水开始时, pH 值比较低, 离子浓度高, 前期降水接近尾声时, pH 值升至较高水平, 伴随出现低离子浓度时段, 后期降水开始时 pH 值起伏上升, 而后持续下降, 降水结束前离子浓度明显增大, 与蒸发浓缩过程有关^[7] 整个过程中, pH 值与电导率呈现明显的反相关关系, 说明高浓度离子起致酸作用。在诸离子中, SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 的浓度很高, 而且变化趋势较为类似; Cl^- 、 NO_3^- 、 Na^+ 、 K^+ 的浓度较高, 也有类似的变化趋势; F^- 和 Mg^{2+} 的含量很低。

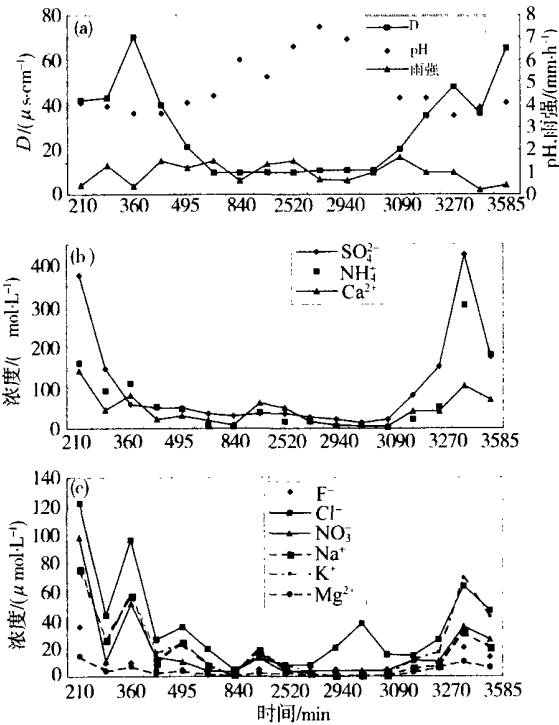


图 1 1999 年 1 月 11—14 日南岭雨水的化学特征
Fig. 1 The chemical features of Nanling rain water on January 11—14, 1999

第 IV 个锋面过程发生于 2001 年 2 月 24—28 日, 降水自 2 月 24 日 13 时后开始, 断续持续了 93 h, 雨强起伏明显。所测雨水阴阳离子平均当量比为 0.42, 明显缺测有机酸。与前一过程的离子浓度演变特征有明显差异, 降水开始时, pH 值先降, 离子浓度很高, 而后出现多次起伏, 高浓度时段均能持

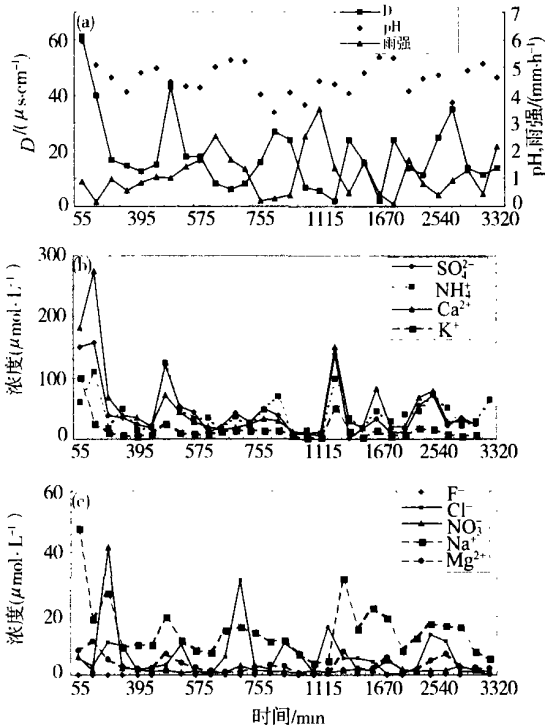


图 2 2001 年 2 月 24—28 日南岭雨水的化学特征
Fig. 2 The chemical features of Nanling rain water on February 24—28, 2001

续 1014 h, pH 值可降至相当低的水平, 最低达 3.37, 而后 pH 值起伏上升, 离子浓度也时有起伏, 与前期变化差异明显。其中 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 K^+ 的浓度很高, 而且变化趋势相似; NO_3^- 与 Na^+ 的浓度较高, 也有相似的变化趋势; F^- 、 Cl^- 和 Mg^{2+} 的含量很低。

第 V 个锋面过程发生于 2001 年 3 月 7—8 日, 降水持续时间为 35 h。所测雨水阴阳离子当量比为 0.32, 说明雨水中可能存在较多未测的有机酸。与前两个例子有显著不同, 降水开始时, pH 值较低, 离子浓度非常高; 而后 pH 值略有升高后维持在较低水平, 离子浓度下降, 并长期维持在较低水平, 此时降水强度比较大; 降水停止前, 离子浓度快速上升, pH 值也明显上升, 说明这段时间加入雨水中的离子成分对酸雨起缓冲作用。在诸离子中, SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 的浓度很高, 变化趋势较为类似; F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 Mg^{2+} 的浓度不高, 而且变化趋势相近。

这 3 个例子说明不同过程其雨水的化学特征差异明显, 与降水和云的形成机制与环境因子都有关系, 降水云层内大气边界层的结构变化对雨水的化学成分也有一定的影响。

为了研究气溶胶中水溶性物质的可能来源, 需

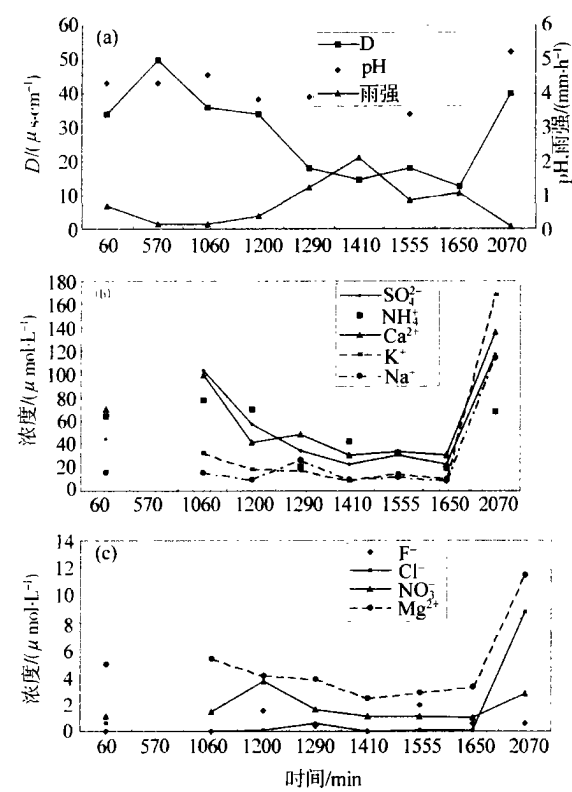


图 3 2001 年 3 月 7—8 日南岭雨水的化学特征
Fig. 3 The chemical features of Nanling rain water
on March 7—8, 2001

要计算气溶胶中各离子成分的富集度因子，可以选择土壤、海水、气溶胶为参比系统，以研究雨水中离子成分与何种环境背景有关，我们分别选取华南

代表性土壤离子成分和气溶胶离子成分为参比系统，计算了雨水的富集度因子，计算方法和定义与我们过去使用的相同^[3]。

表 4 是以华南赤红壤表层土壤为参照系的富集度因子^[8]，我们看到，相对于当地土壤而言，在第 II 个锋面过程雨水中被富集的主要是 NH_4^+ ；在第 III 个锋面过程雨水中没有离子成分被富集；在第 IV 个锋面过程雨水中 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 都有明显的富集， SO_4^{2-} 也有微弱的富集；第 V 个锋面过程雨水中 NH_4^+ 、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 有明显的富集； SO_4^{2-} 有一定的富集现象。说明降水的不同过程间离子浓度的富集存在差异。

表 5 是以华南地区陆地环境的背景气溶胶为参照系的富集度因子^[8]，我们看到，相对于当地背景气溶胶而言，在第 II 个锋面过程雨水中被富集的主要是 NH_4^+ 、 K^+ 和 NO_3^- ；在第 III 个锋面过程雨水中仅有 NO_3^- 有一定富集；在第 IV 个锋面过程雨水中 K^+ 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Ca^{2+} 都有明显的富集；第 V 个锋面过程雨水中 K^+ 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 有明显的富集； Ca^{2+} 、 NO_3^- 有一定的富集现象。说明不但降水的不同过程间离子浓度的富集存在差异，而且相对于不同的参照系也有差异，值得注意的是，无论相对于当地土壤和背景气溶胶，第 III 个锋面降水过程雨水中均没有离子成分被明显富集，可以代表南岭锋面降水化学成分的背景个例。

表 4 南岭雨水中离子成分的富集度因子（相对于土壤）

Tah 4 The enrichment factor (compared to soil) of ion constitutes of Nanling rain-water

过程	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	NH_4^+	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
II	0.76	0.58	0.85	4.68	1.32	0.93	0.94	0.76
III	0.23	0.79	0.55	1.04	0.21	0.17	0.55	0.32
IV	2.84	2.16	8.42	70.14	21.88	16.77	23.86	14.44
V	0.37	0.74	6.11	48.65	30.10	19.87	16.87	11.98

表 5 南岭雨水中离子成分的富集度因子（相对于气溶胶）

Tah 5 The enrichment factor (compared to aerosol) of ion constitutes of Nanling rain water

过程	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	NH_4^+	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
II	0.72	3.42	1.56	5.19	9.82	1.19	0.39	0.10
III	0.22	4.65	1.01	1.15	1.59	0.21	0.23	0.04
IV	2.69	12.66	15.40	77.85	162.54	21.29	9.96	1.97
V	0.35	4.31	11.17	54.00	223.61	25.23	7.04	1.63

讨论某种物质的海盐成分与非海盐成分，可以帮助我们判断其来源，即雨水中的离子成分来自海洋环境影响的可能性，计算方法和定义与我们过去的做法一致^[4]。

从表 6 看到，通过非海盐成分的分析，发现南岭锋面降水过程雨水中几乎 100% 的 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 F^- ，超过 98% 的 Ca^{2+} ，超过 95% 的 K^+ 和 SO_4^{2-} 均不是来自于海洋环境，但是有 22%~67% 的 Mg^{2+} 有

表 6 南岭雨水中的非海盐成分所占比重

Tab 6 The ratio (nss/total) of non-sea salt constitutes of Nanling rain water

过程	F^{-}	NO_3^{-}	SO_4^{2-}	NH_4^{+}	K^{+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}
II	99.97	99.99	98.61	100.00	97.16	98.60	50.10
III	100.00	100.00	99.61	100.00	96.84	99.57	78.70
IV	99.52	99.96	97.47	100.00	96.92	99.01	53.08
V	99.43	99.87	95.87	100.00	97.34	98.35	32.97

可能与海洋环境有关。说明南岭山地的锋面降水过程的雨水化学成分主要受大陆环境和人类活动的影响。

4 小 结

通过分析, 南岭大瑶山锋面降水过程的雨水的化学特征主要是:

- (1) 酸雨的频率达 88%, 酸雨的危害非常严重。
- (2) 在雨水中浓度最高的阴离子是 SO_4^{2-} , 其次是 Cl^{-} ; 在阳离子中 Ca^{2+} 、 NH_4^{+} 的浓度最高。
- (3) 雨水中的离子浓度远低于雾水中的浓度。雨水比雾水更酸, 说明虽然雾水中的离子浓度较雨水高得多, 但大量的离子成分中存在更多的缓冲物质, 比如说 NH_4^{+} 和 Ca^{2+} 。
- (4) 不同降水过程雨水的化学特征变化差异明显, 与降水云层结构、形成机制与环境因子都有关系。
- (5) 不同降水过程间雨水离子浓度的富集存在差异, 总体而言南岭山地锋面降水的雨水化学成分

主要受大陆环境和人类活动的影响。

参考文献:

[1] 苏力萍, 刘林勤, 任阵海, 等. 广州地区降水物理化学变化及其相互间的关系[J]. 中国环境科学, 1993, 13 (6): 414—419.

[2] 吴兑, 游积平, 陈位超, 等. 广州春季锋面降水的物理化学特征[J]. 气象学报, 1996, 54(2): 175—184.

[3] 吴兑, 邓雪娇, 黄浩辉. 广州地区 1994 年 6 月洪涝期间降水的物理化学特征[J]. 大气科学, 1998, 22(2): 228—234.

[4] 吴兑, 项培英, 常业谛, 等. 西沙永兴岛降水的酸度及其化学组成[J]. 气象学报, 1989, 47(3): 381—384.

[5] 邓雪娇, 吴兑, 叶燕翔. 南岭山地浓雾的物理特征[J]. 热带气象学报, 2002, 18(3): 227—236.

[6] 丁国安, 纪湘明, 房秀梅, 等. 庐山云雾水化学组分的某些特征[J]. 气象学报, 1991, 49(2): 190—197.

[7] 吴兑. 关于雨滴在云下蒸发的数值试验[J]. 气象学报, 1991, 49(1): 114—121.

[8] 吴兑. 南海北部大气气溶胶水溶性成分谱分布特征[J]. 大气科学, 1995, 19(5): 615—622.

Rain-Water Chemical Composition of Frontal Rainfall in Fog-Sector at Dayaoshan of the Nanling Mountains

WU Dui^{1,2}, DENG Xue jiao¹, FAN Shao jia², YE Yan xiang¹, MAO Wei kang¹, HUANG Hao hui¹, TANG Hao hua²

(1. Institute of Tropical and Marine Meteorology, CMA, Guangzhou 510080, China;
2. Department of Atmospheric Science, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Based on the rain water data of January 1999, and February & March, 2001, the chemical compositions of rain water in frontal processes have been analyzed to assess the ion concentrations of rain water and sources in four typical frontal rainfall processes. The analyses show that the frequency of acid rain reaches 88%, and the harms caused by acid rain should be paid attention. All ion concentrations of fog water in heavy fog processes are much higher than those in rain water. Therefore, fogs not only cause bad visibility, but also do harm to people's health due to its highly polluted particles. When fogs occur, the high concentration polluted ion compositions will stimulate mucous membrane of respiratory tract, causing respiratory disease. The chemical features are obviously different between various rainfall processes. The highest negative ion concentration in rain water is SO_4^{2-} , followed by Cl^{-} , while the Ca^{2+} and NH_4^{+} are the highest positive ion concentrations. Rain water is more acid than fog water, suggesting that there are more cushioning substances in the large ion compositions like NH_4^{+} and Ca^{2+} although ion concentrations of fog water are much higher than those in rain water of fog water. The NH_4^{+} , Ca^{2+} , and K^{+} are obviously enriched. The rain water in the Nanling mountains is mainly influenced by mainland environment and human activities.

Key words: Nanling mountains; frontal rainfall; heavy fog; rain water; chemical composition