

贵州省梵净山的酸雾

张涛 范增华 熊际翎

(贵州省环境保护科学研究所)

张宝珠 赵殿五

(中国科学院生态环境研究中心)

摘 要

通过对贵州省梵净山雾水、雨水的酸度和化学组分的研究,发现雾水的pH值在4.24—5.56之间(均值4.54),比雨水酸度(pH均值为5.69)高十倍以上。此外,雾水中的 Ca^{2+} 和 NH_4^+ 含量也高于雨水。实验结果还表明:梵净山雾水与贵州中部重酸雨区降水一样,关键离子组份是 H^+ 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 和 NH_4^+ 。因此,梵净山的酸雾可能与贵州中部、四川东部等地排放的大气污染物向该地区的中、远距离的传输有关。

目前,酸性湿沉降已成为世界面临的重大空气污染问题。自六十年代以来,在研究酸性降雨的化学组份及酸的来源的同时,开展了对云、雾、露和霜的研究。把云水、雾水和雨水的化学组成进行比较,将增进我们对空气污染物沉降的了解。

1985年10月和1986年6月在贵州省梵净山自然保护区(图1)组织了两次大气和降水背景值的综合考察,关于梵净山大气和降水质量状况详见文献[1]。本文仅就1986年6月梵净山的雾水酸度和化学组份进行了分析,并与当地雨水进行了对比。

1. 雾水和雨水的采集与分析

高山雾水采样选用了两种自制雾水采样器(图2)。1号采样器(被动式)是参照Castillo等人收集雾水的方法制作的^[2],尼龙丝直径0.4mm,长45cm,网面积为 0.18m^2 。网上尼龙丝相互间距离有0.5、1、2、5mm几种规格,可供不同条件时选用。2号采样器(主动式)是参照美国云水研究计划(CWP)^[3]的采样器制作的。箱体中可装入1层或2层尼龙丝收集网。尼龙丝间距为1mm,直径为0.4mm,网面积为 0.2025m^2 。抽气速度为5m/s、7m/s、10m/s三种(实际采样过程中最常用的是5m/s)。该采样器对 $5.2\mu\text{m}$ 直径雾滴的收集效率在50%左右,雾滴碰撞在尼龙丝上凝结后,流入底部V型管内,最后流入样品收集瓶中。以上两种采样器每小时可采集10—100ml雾水。收集速度受雾水含量、气温、风速等因素影响。

雨水采用塑料提水桶收集,降雨前和取样后都用去离子水反复清洗干净。

样品pH值在现场测定,然后将样品装入预先清洗过的聚乙烯塑料瓶中,带回实验室测定其他化学组份,并再次测定样品pH值。样品中的 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 F^- 、 K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 用QIC型离子色谱仪(美国DIONEX公司生产)测定, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 用18080

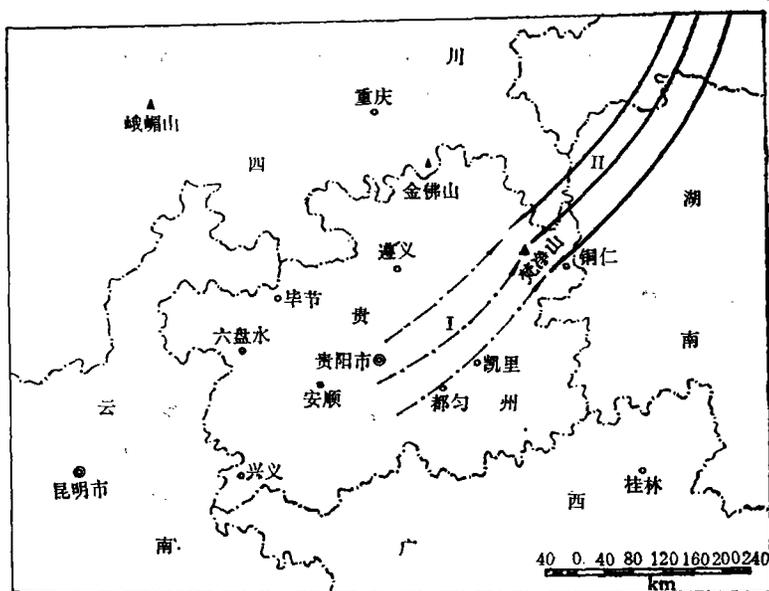


图1 贵州省梵净山地区24小时气团轨迹图
 I. 1986年5月29日08时至5月30日08时, 850mb
 II. 1986年6月2日08时至6月30日08时, 850mb

原子吸收仪(日本日立公司生产)测定,电导率用DDS-II电导仪测定。

由于取样过程中未测定雾的含水量(每立方米空气中所含水滴的质量),pH均值采用下式计算^[2]:

$$\text{pH} = -\lg\left(\frac{1}{n}\sum[\text{H}^+]\right)$$

式中, $[\text{H}^+]$ 为氢离子浓度(mol/l); n 为样品个数。

其他化学组份浓度平均值也按同样方法计算。

雾水样品用1号和2号采样器同时取样。由于1号采样器的收集效率受风速和雾的含水量的影响,只取了十个样品。经化学分析和统计计算,其总结果和2号采样器所获结果一致,故本文只选用2号采样器(抽气速度是固定的)采集的样品来进行讨论。

2. 雾水酸度

本次考察用2号采样器共收集到19个雾水样品,其pH值(用现场的测定值)在4.20—5.56范围,均值为4.54,中值为4.51。pH值最大频率分布范围在4.4—4.6,占42.1%,其次是4.2—4.4,占21%(图3)。梵净山雾水样品的酸度,和美国Whiteface山、加利福尼亚沿岸、科罗拉多东部等地的雾水、云水相比,低一个数量级左右;和国内的福建石塔山相比,高两个数量级(表1)。

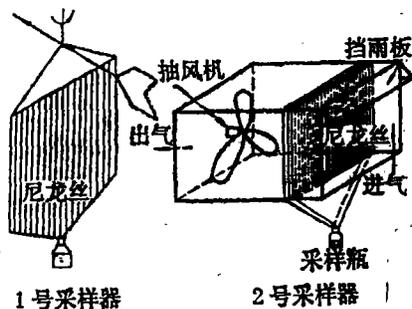


图2 雾水采样器示意图

Hoffmann 在加利福尼亚州南部重工业区和城市污染区测定的雾水酸度,比雨水高近百倍。Mohnen发现Whiteface山雾水比雨水酸度高十倍。Weathers等人在美国东部6个非城区样点测定的雾水,其pH最低值在2.8—3.09之间^[3]。这些结果都说明雾水酸度比雨水强。通过对梵净山1986年5月31日同步采集到的雾水和雨水样品的测定,表明雨水酸度比雾水低一个数量级左右(表2)。

表1 国内外雾水酸度

采样地点	贵州省 梵净山	福建省 石塔山	纽约州 Whiteface山	科罗拉多东部	加利福尼亚南部	苏联 (云水和雾水)
采样时间	1986年 5月~6月	1983年 4月—6月	1983年11月 —1984年3月	1981年1月 —1986年2月	1983年11月 —1984年3月	1961年— 1964年
pH值范围	4.20—5.56	6.20—7.60	3.6—4.7	3.3—5.5	2.15—7.13	4.7—5.3
pH均值	4.54	6.99	3.9	—	3.47 ¹⁾	—
文献		[4]		[6]	[6,9]	[6]

1) 轻雾和雾的平均值。

表2 1986年5月31日梵净山雾水和雨水主要化学组份(μeq/l)

样品编号	采样时间	样品种类	pH	H ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺
F-31-1	30日23:30—31日0:31	雾	4.36	43.6	186	10	151	61.5	44.3
F-31-2	0:35—3:03	雾	5.36	4.36	135	14.5	220	42	27.8
W-31-1	30日23:00—31日2:00	雨	5.26	5.5	61.0	34.5	105	65	33.5
F-31-3	3:05—6:05	雾	4.38	41.7	97.8	12.9	172	55.5	13.0
F-31-4	6:05—7:06	雾	4.51	30.9	243	29.4	253	140	33.9
F-31-5	7:10—9:15	雾	4.51	30.9	202	24.2	245	124	41.7
W-31-2	31日2:00—8:00	雨	5.41	3.9	62.5	34.7	150	68.5	29.6

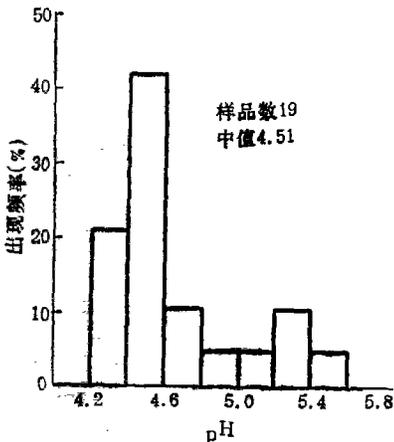


图3 梵净山雾水pH值频率分布

Hoffmann、Waldman 等在研究污染区雾水酸度和雾的含水量之间关系时,发现雾的含水量越高,酸度越低,这一现象他们解释为稀释效应^[6,7]。在梵净山采样时,一般以取到100ml为一个采样周期;雾浓时采样时间短,雾轻时则采样时间长。以样品[H⁺]浓度和采样时间(小时)作相关分析,点据相当散乱(图4)。这说明稀释效应在梵净山并不明显。

雾水样品的pH值除现场测定外,回实验室后(约半月)又进行了测定。发现pH值普遍回升,其回归方程为:

$$\text{pH (实验室)} = 0.995\text{pH (现场)} + 0.573$$

$$n = 19, r = 0.759$$

回归系数接近 1，说明实验室测定的 pH 值平均升高了 0.57 单位，其相关曲线见图 5。在清洁的边远地区降水研究中，发现雨水因含较多的有机酸，野外的测定值和实验室的测定值会出现较大的差异^[7]。但据国外测定，雾水有机酸含量不高^[3]。梵净山为什么有此现象，是否由于有机酸所致，尚待进一步研究。

3. 雾水的化学组份

由于取样时（1986年5月31日）山顶整天出现雾雨交加的天气，难以将雾和雨两者作严格区分。又由于2号采样器设有挡板不可能采集粒径较大的水滴，因此我们将此样品称为雾水。塑料桶取得的是降雨，严格地说也会受到雾沉降的影响，但主要还是较大的雨滴靠重力作用掉进去的。表2结果表明，除个别情况外，一般雾水中 H^+ 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 浓度明显高于雨水； Na^+ 、 NO_3^- 相差不大，有时雨水反而高一些。

除5月31日外，其他时间收集雾水样品时没有降雨天气出现，取雨水样品时也没有大雾天气出现。因此，可以认为这些样品代表了当地的雾水和雨水的真实情况。将梵净山雾水和雨水的化学组份浓度与美国Sutro山、Whitface山和苏联的云水和雾水的离子组份进行比较（表3），可以看出：

(1) 除 NH_4^+ 外，其他离子浓度同Sutro山、Whiface山的雾水相差不大，但高于苏联的雾和云水。

(2) 雾水酸度比雨水高10倍以上， SO_4^{2-} 比雨水高3倍， NH_4^+ 和 Ca^{2+} 比雨水高1倍至2倍，但 NO_3^- 和雨水接近， Na^+ 也是如此。

国外许多雾水和雨水的对比观测表明，雾水中离子浓度普遍高于水。Castillo和Negamoto等将这种现象解释为^[2,5]：

(1) 云雾是由悬浮在空中的液态气溶胶组成的胶体系统，容易附着各种类型的污染物。

(2) 云雾液滴的粒径较小，总的接触面积较大，并在空中停留的时间长，可以增加离子和气体的吸附、扩散，形成高浓度。

(3) 由于云雾滴的水份含量远远少于雨滴，因而不象雨水那样大量的被稀释。

梵净山雾水 H^+ 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 的浓度明显高于雨水，似乎可用上述原因解

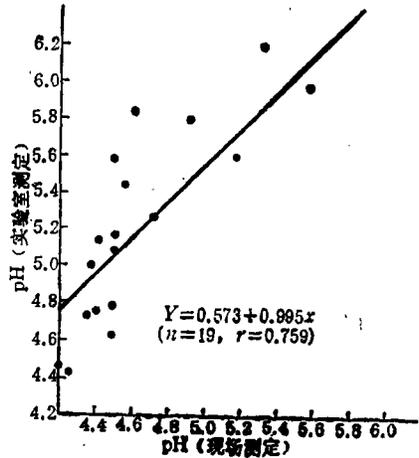


图 4 雾水 $[H^+]$ 和取样时间相关关系

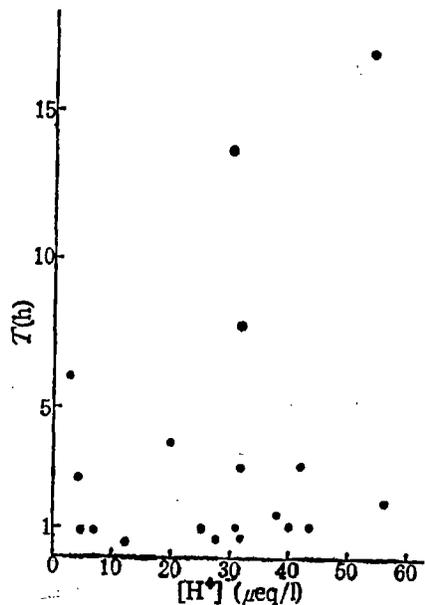


图 5 雾水 pH 值现场测定值和实验室测定值的关系

表 3 梵净山雾水和雨水主要化学组份¹⁾ ($\mu\text{eq/l}$)

地 点	时 间	样 品	n	H ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Na ⁺	Ca ²⁺	NH ₄ ⁺	文献
梵净山	1986年5—6月	雾水	19	2.3—6.31 (28.5)	98—945 (256)	10—212 (34.4)	13—236 (66.7)	42—1064 (171)	151—430 (234)	
梵净山	1986年5—6月	雨水	7	0.49—5.5 (2.04)	33—99 (60)	7—67 (34)	10—127 (51)	6—133 (55)	60—150 (107)	
加利福尼亚 Sutro山	1982年8月13日	雾水	1	102	319	87	648	92	183	(9)
纽约州 Whiteface山	1980年7—8月	雾水		63—630	40—800	7—190	1—55		4—310	(6)
苏联的雾 和云水	1961年—1964年	云水 和雾水		5—20	13—185	2—13	30—104	20—50	33—100	(6)

1) 圆括号内数据为平均值

释。但是NO₃⁻和Na⁺在雨水中和雾水中的浓度相近，并且雾水酸度和离子组份与雾水含水量之间又不存在明显的相关关系。从这些结果看，稀释效应不太明显，原因可能在于雨水和雾水本身形成的环境条件上的差异。

据报导⁽⁸⁾，在贵州省中部重酸雨区，降水中酸和关键性离子组份(NH₄⁺、Ca²⁺、SO₄²⁻)主要来源于降水对云下污染层大气中气态和颗粒态污染物的洗脱。梵净山雾水采样点在海拔二千米左右，虽然远离工矿、城市，但从采样期间的气团运动轨迹来看(图1)，其周围各大城市所排放的污染物对该山大气质量势必会产生一定的影响。雾水中引入这些经远距离输送来的污染物，离子浓度将会上升。然而，梵净山顶取得的雨水可能是更高的云层中形成的，从而造成了雨水离子含量比雾水低的现象。梵净山雨水和雾水间主要的差异是，酸度和NH₄⁺、Ca²⁺、SO₄²⁻浓度，而NO₃⁻和Na⁺浓度则相差不大。贵州中部、四川东部等地对降水酸度起主要影响的也是NH₄⁺、Ca²⁺、SO₄²⁻这三种离子，而NO₃⁻和Na⁺的含量很低。由此推论，梵净山是受到了贵州省中部或周围各大城市大气污染的影响。

参 考 文 献

- (1) 熊际朝等, 1987. 贵州省梵净山大气和降水背景考察. 2(1):23—28
- (2) Castillo R A et al., 1983. The pH and Ionic Compositions of Stratiform Cloud Water. *Atmospheric Environment*, 17(8):1497—1505
- (3) Weathers K-C et al., 1986. A Regional Acidic Cloud/Fog Water Event in the Eastern United States. *Nature*, 319(6055):657—658
- (4) 邓家铨等, 1985. 高山云雾水及降水pH值初步考察. 环境科学, 6(1): 6—10
- (5) Nagamoto C T et al., 1985. 科罗拉多东部云和降水的酸度分析. 酸雨, (2):10
- (6) 王著国编译, 1984. 酸雾. 酸雨, (4): 18
- (7) Bette H et al., 1983. Acid Fog. *ES&T*, 17(3):117A
- (8) 赵殿五等, 1986. 我国西南地区酸雨形成探索. 大气环境和酸雨, (1): 41
- (9) Jacob D J et al., 1985. Chemical Composition of Fogwater Collected Along the California Coast. *ES&T*, 19(8):730

1986年11月17日收到。

ACIDITY AND IONIC COMPOSITION OF FOGWATER IN FANJIN MOUNTAIN IN GUIZHOU PROVINCE

Zhang Tao Fan Zenghua Xiong Jiling
(Guizhou Institute of Environmental Science)

Zhang Baozhu Zhao Dianwu
(Research Center For Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica)

ABSTRACT

Fogwater samples were collected in Fanjin Mountain, a natural reserve in northeastern Guizhou several hundred kilometers away from major emission areas. The pH values of fogwater were found to be in the range of 4.20 to 5.56 with a mean value of 4.54 while the average pH of rainwater at the same site was notably higher (5.69). The average concentrations of SO_4^{2-} , NH_4^+ and Ca^{2+} in fogwater reached 256, 234 and 171 $\mu\text{eq/l}$, respectively, about two to three times higher than those in rainwater. The fact that these three ions are the main ionic species in both fogwater and rainwater, and the air in Fanjin mountain is rather clean, it is suggested that there exists long range transport of air pollutants from central Guizhou or Hunan Province to this area.