

峨眉山金顶云水化学性质的研究

王 玮 王文兴 宁 洁 陈延智 齐立文 蔡乙乞 叶 芹 黄星源

(中国环境科学研究院, 北京)

孙文舜

(中国环境监测总站, 北京)

提要 本文对峨眉山金顶云水的化学组成进行了研究, 并对酸性云水在酸性降水形成中的作用进行了初步探讨。观测结果表明峨眉山金顶云水发生了较严重的酸化。按天数计算, 观测期间酸性云水发生频率为88%, 平均pH值为4.64, 最低pH值为3.77。研究结果表明, 云水中主要致酸物质为硫酸, 而硝酸则占次要地位。云水中主要碱性物质为铵和钙的化合物, 但其含量与酸性物质比较相对不足, 因此致使云水的酸化。根据研究结果推测, 云水中酸性物质主要来源于污染物的远距离传输。鉴于云水在降水形成中的作用, 可以认为酸性云水是峨眉山地区发生酸性降水的重要成因之一。

关键词: 云水; pH值; 酸性降水。

1980年以来, 我国四川省峨眉山地区出现了酸性降水, 特别是在金顶(3078m)也观测到很强的酸性降水。为了探明峨眉山酸性降水的来源和成因, 本文研究了金顶云水的化学性质, 以及云水在酸性降水形成中的作用。

一、云水的采集和分析

(一) 采样点的选择

峨眉山位于四川省中西部, 东临四川盆地, 成都市在其东北, 距离约150km, 东部和东南方向还分布着内江市、宜宾市、自贡市、泸州市、重庆市等大、中城市和工业区, 距离分别在150km至300km之间。峨眉山西部和西北部为连绵起伏的山系, 没有强工业污染源。图1为峨眉山周围城市和工业区的简要分布图。



图1 峨眉山周围的环境

峨眉山是一座断块山, 山势陡峭险峻。主峰金顶海拔高度为3078m。峨眉山上常年云雾缭绕, 山顶常年有雾日多达250天。因此, 选择了金顶作为云水观测点, 进行云水的采集和研究。

(二) 云水的采集

国外有多种云水采集方法及装置^[1-5],

但当时国内还没有理想的云水采集装置。为此,采用了以洁净的聚四氟乙烯薄膜收集云水的方法进行采样,即将薄膜挂在迎云面,云中水滴可直接撞击和依附在薄膜上,用聚乙烯瓶收集薄膜上流下来的水滴,即可得到云水样品;冬天则直接用塑料瓶采集挂在薄膜上的云雾淞。

(三) 云水的分析

1. 收集到云水后,立即用 $0.20\mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤,取出一部分样品现场测定pH值。其余样品低温保存,送回实验室待分析。

2. 用美国DIONEX公司2120I型离子色谱仪分析云水中 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 等主要阴阳离子;用日本ICPQ-1000型等离子发射光谱仪分析云水中钙、镁元素,由于云水中Ca、Mg元素基本以离子形式存在,所以钙、镁元素浓度可直接换算为离子浓度。

二、结果和讨论

(一) 云水分析结果

表1给出了各次云水的分析结果。从其中可以清楚地看到,1985年1月和10月云水为酸性,pH均值分别为4.02和4.35,最低pH值分别为3.77和3.78;1984年11月云水呈弱酸性,pH均值为5.22;1985年12月云水则不同,显示出中性,pH均值为6.48。

4次云水采样总天数为17d,按天数计算pH值小于5.00的云水发生频率为76%,pH值在5.00和5.60之间的云水发生频率为12%,pH值大于5.60的云水发生频率为12%。因此,观测期间pH值小于5.60的酸性云水的发生频率为88%。观测期间云水pH总平均值为4.64。

上述4次观测中,1985年10月云水离子浓度最高,主要离子 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 等的浓度均较大,而其它3次云水离子浓度则相差不大。

(二) 云水化学组成

1. 金顶云水与国外云水的比较

图2是峨嵋山云水及降水与美国一些云水及降水测定结果的比较^[6-7]。应当指出,图中各采样点的高度并不完全相同,所以只能定性地进行比较。

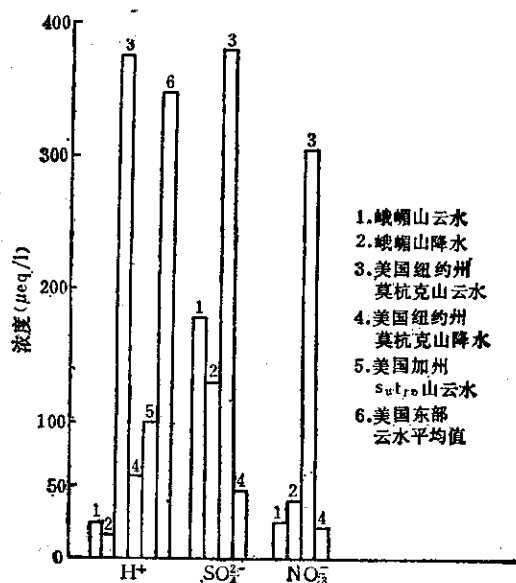


图2 峨嵋山与美国一些地区云水化学成分的比较

通过比较可以发现,美国几个地区云水中 H^+ 都很高,远大于金顶云水;美国纽约州莫杭克山云水中 H^+ 比地面降水高10倍左右,而金顶云水中 H^+ 只略高于地面降水;莫杭克山云水中 SO_4^{2-} 比金顶云水高1倍左右,而云水中 NO_3^- 则远远高于金顶云水,反映出两个地区云水不同的污染特征;另外,美国云水中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 比当地地面降水提高得多,而金顶云水和降水中二者的含量则差别不大。

通过上述比较,可发现金顶云水与美国几个地区云水有所不同。金顶云水酸化和污染程度比美国云水低;云水酸度和污染程度与降水的差别也存在着很大的不同。

2. 云水离子的组成

峨嵋山云水的pH值和离子浓度

离子浓度: $\mu\text{eq/l}$

表 1

采 样 时 间	样品数	指 标	pH值	H ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
1984年11月1~2日	2	平 均 值	5.29	5.13	31.3	99.0	29.2	25.7	10.5
		范 围	5.01~ 5.57	2.70~ 9.77	28.9~ 29.5	87.0~ 110.9	28.9~ 29.5	17.9~ 33.4	7.3~13.6
		σ_n	0.33	3.82	9.6	12.0	0.3	7.8	3.2
1985年1月27~29日	14	平 均 值	4.02	95.11	11.4	92.5	8.8	34.7	11.6
		范 围	3.77~ 4.32	47.9~ 169.8	7.0~ 25.7	58.8~ 144.1	2.0~ 16.6	19.5~ 69.4	6.6~18.1
		σ_n	0.36	28.1	5.6	23.1	4.4	13.7	3.7
1985年10月8~18日 (14日除外)	53	平 均 值	4.35	44.94	67.24	99.46	19.59	85.28	12.29
		范 围	3.78~ 5.59	2.64~ 164.17	17.84~ 147.08	8.00~ 196.65	8.18~ 38.69	21.98~ 181.14	3.25~34.69
		σ_n	0.26	4.28	11.28	64.79	6.44	51.15	1.50
1985年12月27~28日	17	平 均 值	6.48	0.33	62.18	102.24	24.35	27.50	5.72
		范 围	6.06~ 7.50	0.03~ 0.87	32.18~ 83.81	47.00~ 144.93	14.14~ 36.91	17.17~ 38.17	2.47~12.34
		σ_n	0.48	0.20	14.64	28.93	6.48	6.35	8.25

采 样 时 间	样品数	指 标	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Σ 阴	Σ 阳
1984年11月1~2日	2	平 均 值	2.9	28.7	7.5	135.4	174.4	200.68
		范 围	2.6~3.2	22.3~35.0	5.6~9.4	124.5~ 146.2	168.3~ 180.5	188.8~ 214.2
		σ_n	0.3	6.4	1.9	10.9	6.1	12.7
1985年1月27~29日	14	平 均 值	0.5	14.5	15.2	181.6	211.2	254.1
		范 围	0.2~1.0	8.2~25.7	11.1~18.1	156.3~ 248.0	164.9~ 292.0	198.9~ 324.5
		σ_n	0.4	5.0	3.1	34.3	38.2	35.5
1985年10月8~18日 (14日除外)	53	平 均 值	1.27	50.12	31.85	201.41	284.64	328.80
		范 围	0.16~6.84	19.75~ 105.37	9.74~ 70.02	43.72~ 404.65	78.44~ 510.80	77.28~ 576.44
		σ_n	1.55	22.56	14.35	109.00	126.17	163.49
1985年12月27~28日	17	平 均 值	0.57	61.67	22.02	116.36	200.61	222.33
		范 围	0.16~1.88	43.12~ 73.82	12.58~ 37.25	56.01~ 171.18	113.00~ 273.52	134.14~ 311.28
		σ_n	0.63	9.05	7.17	36.95	47.11	508.4

表 2 列出了云水主要离子在总阴阳离子中的比例。由表 2 可看到, 云水中 SO_4^{2-} 浓度约占 Σ 阴的 70%, 最高达 86%, 说明 SO_4^{2-} 在阴离子中地位极为显著; NH_4^+ 和 Ca^{2+} 的浓度之和亦可占 Σ 阳的 50% 以上, 因而二者也是影响云水性质的主要因素。同时, 当云水 pH 值降低时, H^+ 在阳离子中比例也加大, 说明其作用和影响加大, 这显然是符合规律的。

主要离子在总阴、阳离子中比例

表 2

时 间	$\frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{\Sigma \text{阴}}$	$\frac{[\text{H}^+]}{\Sigma \text{阳}}$	$\frac{[\text{NH}_4^+]}{\Sigma \text{阳}}$	$\frac{[\text{Ca}^{2+}]}{\Sigma \text{阳}}$
1984.11	0.78	0.03	0.49	0.13
1985.1	0.86	0.37	0.36	0.14
1985.10	0.67	0.12	0.26	0.26
1985.12	0.57	<0.01	0.45	0.13

根据以上讨论, 可以认为决定云水酸碱性质的主要无机物质是 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 离子。而当云水中 来源于碱性物质的 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 相对少于 来源于酸性物质的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 时, 云水将呈酸性; 即使二者含量大体相当, 亦即 $\frac{[\text{NH}_4^+] + [\text{Ca}^{2+}]}{[\text{NO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}]}$ 接近 1, 由于铵盐为弱碱盐, 因此如 NH_4^+ 为云水中主要阳离子, Ca^{2+} 和其它强碱性阳离子含量相对较低, 云水仍会偏酸性。从表 3 可看到 1985 年 1 月和 10 月云水 $\frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{SO}_4^{2-}]}$ 、 $\frac{[\text{Ca}^{2+}]}{[\text{SO}_4^{2-}]}$ 、 $\frac{[\text{NH}_4^+] + [\text{Ca}^{2+}]}{[\text{NO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}]}$ 都较低, 说明云水中主要致酸物质相对较多, 由此云水呈酸化, 这与上面的分析及 pH 值的结果相一致。上述分析也表明中离子组成关系可以很好地反映云水的性质。

4 次云水中 SO_4^{2-} 浓度远超过 NO_3^- , 与图 2 中美国的结果有很大的不同, 这一点和我国目前大气污染主要是由于燃煤排放的

云 水 离 子 特 征 表 3

时 间	1984.11	1985.1	1985.10	1985.12
$\frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{SO}_4^{2-}]}$	0.73	0.51	0.44	0.89
$\frac{[\text{Ca}^{2+}]}{[\text{SO}_4^{2-}]}$	0.19	0.19	0.44	0.25
$\frac{[\text{NH}_4^+] + [\text{Ca}^{2+}]}{[\text{NO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}]}$	0.87	0.65	0.75	0.96
$\frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{SO}_4^{2-}]}$	0.06	0.08	0.19	0.20
$\frac{\Sigma \text{阴}}{\Sigma \text{阳}}$	1.16	1.20	1.12	1.11

SO_2 所引起, 即大气污染是以煤烟型污染为主的结论相一致。

(三) 云水离子组成的相关分析

1. 一元相关分析

一元相关分析的结果中, Cl^- 和 Na^+ 的相关性较好, r 均大于 0.80, 同时 Cl^- 和 Na^+ 的含量也很接近, 说明二者来源大致相同; 1985 年 1 月、10 月和 12 月云水 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 的相关系数为 0.90、0.93、0.90, 呈现出很好的正相关, 由于可认为二者来源相近。可以认为 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 是以 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2(\text{SO}_4)_2$ 的形式存在于气溶胶, 特别是作为凝结核的细粒子中, 它们进入云水后形成了 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} , 另外, 气态 SO_2 和 NH_3 进入云水后, 也能生成 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 。

通过上面的分析可知, 云水的酸度将主要取决于酸性物质 SO_2 转化生成的 H_2SO_4 与碱性物质 NH_3 和碱性钙化合物的相对浓度。当人为排放的大量 SO_2 及转化产物进入云水时, 云水中原有及吸收的 NH_3 等碱性物质不能有效地缓冲这些酸, 就会造成云水的酸化。

2. 多元相关分析

以 H^+ 为因变量进行了多元相关分析, 结果如下:

1985 年 1 月, 样本数 $n = 14$,

$$[H^+] = 180.31 + 12.39[F^-] - 15.95[Cl^-] + \\ + 6.19[NO_3^-] + 0.95[SO_4^{2-}] - \\ - 2.10[Na^+] - 0.17[NH_4^+] + \\ + 0.27[K^+] - 1.17[Ca^{2+}] - \\ - 2.92[Mg^{2+}]$$

$$R = 0.80;$$

1985年10月, $n = 53$,

$$[H^+] = 6.06 + 0.56[F^-] - 0.34[Cl^-] + \\ + 0.66[NO_3^-] + 0.21[SO_4^{2-}] - \\ - 0.24[Na^+] + 0.37[NH_4^+] + \\ + 0.32[K^+] - 0.13[Ca^{2+}] - \\ - 1.41[Mg^{2+}]$$

$$R = 0.87;$$

1985年12月, $n = 17$,

$$[H^+] = -2.01 - 2.45[F^-] + 0.23[Cl^-] + \\ + 0.21[NO_3^-] + 0.5[SO_4^{2-}] - \\ - 0.15[Na^+] - 0.21[NH_4^+] - \\ - 0.15[K^+] - 0.10[Ca^{2+}] - \\ - 0.42[Mg^{2+}]$$

$$R = 0.78.$$

通过对方程的分析, 可看到1985年1月和10月云水离子的多元回归方程中除去不重要的离子, H^+ 与 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 呈正相关, 与 Ca^{2+} 呈负相关。1月的 H^+ 与 NH_4^+ 呈负相关, 均符合规律。但10月的 H^+ 与 NH_4^+ 呈正相关, 这可能是由于 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 相关关系好, 二者来源相同所致。

1985年12月的方程中除 F^- 外, H^+ 与所有的阴离子呈正相关, 与所有的阳离子呈负相关, 显示出良好的相关关系。

三、云水酸化原因

由以上讨论可知, 云水 SO_4^{2-} 浓度比 NO_3^- 高5至15倍, 与峨嵋山降水观能及我国其它地区降水观测的情况相似, 这也是我国大气污染状况的反映。因此, 可以确认 H_2SO_4 是云水中主要酸性物质, 它是 SO_2 转化而来, 其它无机酸性物质显然处于次要地

位。

1985年1月和10月云水呈酸性, 且含有较多污染离子。但是, 峨嵋山金顶属于清洁地区, 山区本身不可能提供大量的污染物, 并且峨嵋山周围近距离内大的工业污染源也较少, 因而可以认为云水中酸的来源应与传输有关, 主要不是局地污染的结果。有关污染物传输途径及其与气象条件的关系, 将在另文中讨论。

酸性云水是形成酸性降水的重要基础。云水呈酸性, 降落冲刷时如继续汇入酸性物质, 则发生协同效应, 降水会更酸; 即使云水下落时通过冲刷汇入碱性物质, 还要看降水中酸碱作用的最后结果。如酸性物质多, 降水仍会呈酸性, 只有碱性物质足以中和掉云中原有和冲刷时汇入的酸, 降水才不致呈酸性。

在峨嵋山的降水数据中, 虽然各高度的采样点降水的pH值均低于5.60, 但金顶1985年降水平均pH值为4.69, 低于其它各点。这说明降水下落过程中, 得到了碱性物质的部分补充, 有酸性下降的趋势。而这些碱性物质来源于气溶胶和 NH_3 。

四、结 论

(一) 综合云水观测结果表明, 峨嵋山金顶云水呈酸性。观测期间云水pH值小于5.00的占76%, 在5.00—5.60之间的占12%, 云水平均pH值为4.64, 最低pH值为3.77。

(二) 离子组成分析和相关分析表明, 云水中主要致酸物质为硫酸, 其余的无机酸显然处于次要地位。云水中来源于碱性物质的 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 浓度之和与来源于酸性物质的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度之和的比值为0.65—0.96, 阳离子相对不足, 这是云水酸化的重要原因之一。

(三) 峨嵋山地区酸性降水的产生与高空酸性云水的产生密切相关。由于云水中的

酸与大气污染物的传输有关, 所以也可以认为峨嵋山地区的酸性降水与污染物的传输有关。

参 考 文 献

- [1] Brewer R.L., et al., Atmospheric Environment. 17, 2267—2270(1983).
- [2] Falconer R.E., et al., Determination of cloud water acidity at a mountain observatory in the Adirondack mountains of New York, State, J. geophys. Res. 85, 7465—7470 (1980).
- [3] Waldman J.M., et al., Science Wash 218, 677—680(1982).
- [4] Mohnen V.A. et al., Environment Science and Technology, 17(3), 117A(1983).
- [5] Wenthers K.C., et al., Nature, 319 (6055), 657—658(1986).
- [6] Jacob D. J. et al., Environment Science and Technology, 19(8), 730 (1985).
- [7] Gene E. Likens, 赵殿五译, 酸雨起因、后果和控制, 大气环境和酸雨, 1(1), 33—39(1986).

CHEMICAL PROPERTIES OF CLOUD WATER IN JINDING, ERMEI MOUNTAIN

Wang Wei Wang Wenxing Ning Jie Chen Yanzhi Qi Liwen Cai Yiqi
Ye Qin Huang Xingyuan

(Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing)

Sun Wenshun

(Chinese Environmental Monitoring Centre, Beijing)

Abstract

The chemical properties of cloud water sampled in Jinding, the top of Ermei Mountain, were observed and the action of acid cloud water in acid rain formation was discussed in this paper. The results showed that the cloud water in this area was polluted and acidified seriously. During these observation days, the frequency of acid cloud reached 80%, average pH value was 4.64, and the lowest pH value was 3.77. The major acid material in cloud water was sulfate, and was nitrate. The alkaline materials in cloud water, ammonium and calcium, were not as much as sulfate and nitrate. That is why the cloud water is acidified. It is expected that the acid materials in the cloud water came from long distance transfer. The conclusion is that the acid cloud water is one of the important ways to form acid rain in this area.

Key words, Cloud water, pH, Acid rain.