

冬季雨雪的酸度及化学组份的对比

洪盛茂

(浙江省临安大气本底污染监测站 311307)

提 要

分析了1985—1991年冬季雨雪的酸度及化学组份资料。结果表明,降雪的雪酸频率各年均有不同,但都比同季中降雨的酸雨频率低;降雪酸度也比降雨低;降雪中弱酸性的酸雪出现次数最多,占总次数的4成;在酸雪中酸度值与电导率呈现显著的负相关。分析降雪的化学组份发现,降雪中 SO_4^{2-} 含量越来越高, Cl^- 含量呈下降趋势。阳离子中以 NH_4^+ 为主。

关键词: 酸雪 化学组份 酸雨 酸度 电导率

引 言

日前对酸雨的研究进行得比较深入,但这种研究主要在液态降水即通常所说的“雨”,而对“雪”、“霰”等固态降水的酸度研究报道较少。本文对1985—1991年冬季的降雪酸度及化学组份进行研究,并将雪水与同季的雨水进行比较,从而得到一些有意义的结果。

降雪采样和分析与降雨采样分析相同,采样方法、分析手段及计算见文献[1]。

本文中的酸度实际上是降水的氢离子浓度,为方便起见,在表述时仍用“酸度”一词。

1 降雪的酸度变化

1.1 酸雪出现状况

在1985—1991年,共有降雪29次。由于某些降雪连续几天,故按天取样共取得50个雪样,降雪量为402.8mm,其中有酸雪样品31个,酸雪频率为62.0%。酸雪量为268.6mm,占总降雪量的66.7%。降雪的平均值为 $16.218\mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$,最高酸度值比最低酸度值高出3个数级,变化范围为 $0.091 \sim 65.533\mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$,由此可见降雪酸度的变化之大。

各年的降雪酸度和酸雪出现状况见表1。

表1 降雪中酸雪出现状况

年份	雪样总数 /个	降雪总量 /mm	酸度平均 / $\mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$	酸雪出现状况					
				雪样 /个	频率 /%	降雪量 /mm	百分比 /%	酸度 / $\mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$	酸度 比值
1985	18	155.2	7.943	9	50.0	73.7	47.5	16.218	2.04
1986	9	34.9	9.931	5	55.6	14.3	41.0	23.639	2.38
1987	1	27.9	26.916	1	100.0	27.9	100.0	26.915	1.00
1988	4	40.3	3.206	1	25.0	18.2	45.2	6.310	1.97
1989	2	11.6	19.230	2	100.0	11.6	100.0	19.231	1.00
1990	7	46.9	25.704	6	85.7	45.4	96.8	26.424	1.03
1991	9	86.0	30.701	7	77.8	77.5	90.5	34.119	1.11

* 酸度比值指酸雪酸度与总降雪酸度平均值的比值

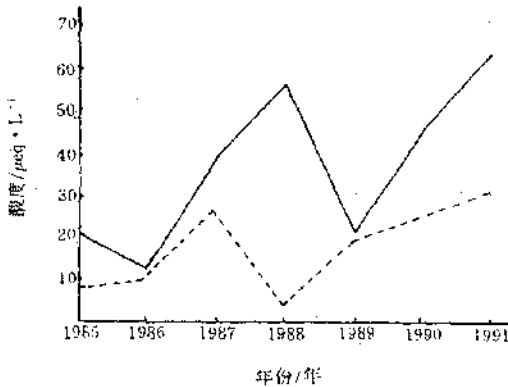
从历年的降雪酸度来看,以1988年的降雪酸度最弱,仅为 $3.206\mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$,与降水酸

度期望值非常接近。除此之外,1985年和1986年的降雪酸度也比较弱。降雪酸度最强

的年份是在1991年,酸度值为 $30.701\mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$,该年的酸雪频率为77.8%。酸雪频率最高的年份为1987年和1989年,均为100.0%,它们的降雪酸度都比较强。

酸度比值是降雪中酸雪酸度与总降雪酸度的比值,此值越大,说明降雪中酸雪酸度相对总降雪来说较高。从表1中看到1986年的比值最大,为2.38,1985年的比值次之,为2.04,而1988年的比值也较大,为1.97。它们对应的酸雪频率中,则以1988年的频率最低,为25.0%,1985年和1986年则在50%左右。因此在分析酸雪时除需分析酸度、酸雪频率外,尚需分析此比值,因为此比值在一定程度上反映非酸雪的状况,当比值为1时,则无非酸雪出现。

这几年的降雪酸度变化趋势从附图可看出。前3年的降雪酸度呈上升趋势,到1988年,由于降雪前有较长时间、大量的降雨,大气中的污染物被冲刷干净,降雪的酸度值较低。此后3年的降雪酸度也呈上升趋势。



附图 冬季降雪(虚线)、降雨(实线)酸度年变化

1.2 降雪的酸沉降量

降雪的酸沉降量是表示其危害程度的一种量度。当某年的降雪量较大,而降雪酸度又较强时,该年降雪的酸沉降量就大,对地面的危害相对来说就要严重些。如1985年,该年降雪酸度较弱,但由于该年降雪量大,降雪带给地面的酸沉降量也较大,为1232.75

$\mu\text{eq} \cdot \text{m}^{-2}$,仅次于酸度最强的1991年的酸沉降量。反之,如1987年,降雪酸度较强,但由于降雪量小,带到地面的酸沉降量却较低,仅为 $750.96\mu\text{eq} \cdot \text{m}^{-2}$ 。当然,当降雪酸度较强时,由于降雪中酸含量较高,对地表面的短时危害可能较高,但因降雪量较小,降雪在地面上的积雪滞留时间较短,很快被融化,其总体危害将有所减低。

1.3 各酸性级别的降雪状况

将降雪按不同的pH值参照酸雪标准($\text{pH}=5.6$)划分为酸雪和非酸雪两大类。其中酸雪中又可分成酸性较强的强酸性降雪($\text{pH}<4.5$)和酸性较弱的弱酸性降雪($4.5\leq\text{pH}<5.6$)两类,非酸雪也可分成碱性较弱的弱碱性降雪($5.6\leq\text{pH}<6.5$)和碱性较强的强碱性降雪($\text{pH}\geq 6.5$)两类。从1985年至1991年各级别降雪的出现状况见表2。

表2 不同级别的降雪状况

pH 范围	酸 雪		碱 雪	
	强酸性	弱酸性	弱碱性	强碱性
pH 范围	$\text{pH}<4.5$	$4.5\leq\text{pH}<5.6$	$5.6\leq\text{pH}<6.5$	$\text{pH}\geq 6.5$
样品数/个	11	20	10	9
百分比*/%	22.0	40.0	20.0	18.0
降雪量/mm	78.5	190.1	70.4	63.8
电导率/ $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	23.454	10.497	27.597	21.448
酸度/ $\mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$	53.000	12.388	1.138	0.175

* 百分比指某级别的降雪采样次数在总降雪次数中所占的百分含量

在这些降雪中,以弱酸性降雪出现最多,出现次数占总降雪次数的40.0%,该级别的降雪量最大,占总降雪量的47.2%,它相应的电导率最低。其次是酸性较强的强酸性降雪的出现次数较多,占总降雪次数的22.0%,该级别的降雪量也较多,电导率较高。

在非酸雪中弱碱性降雪的出现次数比强碱性降雪略多,占总降雪次数的20.0%。该级别的降雪量也比强碱性降雪的降雪量略多,电导率也是后者略高。

1.4 降雪中各相关量的研究

在统计降雪酸度资料时发现某些因子间存在较好的相关关系。通过相关分析表明酸

雪中降雪量与电导率、酸度与电导率间存在显著的相关性。它们的相关状况见表3。

表3 降雪中某些量值的相关性

相关因子	相关系数	回归方程	显著性检验		样本数 n	统计量 F	备注
			显著性水平 α	相应的临界值 r_α			
降雪量(X)~电导率(Y)	-0.2311	$Y=27.22-0.06\times X$	0.1	0.2354	50	2.686	总降雪中
降雪量(X)~电导率(Y)	-0.3927	$Y=28.15-0.09\times X$	0.05	0.3670	31	5.280	酸雪中
电导率(X)~酸度(Y)	0.4363	$Y=0.71\times X$	0.02	0.4165	31	6.803	酸雪中
电导率(X)~总酸度(Y)	0.7603	$Y=53.70+3.09\times X$	0.001	0.6524	22	27.396	酸雪中

从表3看出,在总降雪中,降雪量与电导率之间的相关系数 $r=-0.2311$,当显著性水平 $\alpha=0.05$ 时, $r_{0.05}=0.3670$,二者的相关性不能通过显著性检验,表明二者之间没有显著的相关性。但若取显著性水平 $\alpha=0.1$ 时, $r_{0.1}=0.2354$,二者间的相关系数 r 的绝对值与 $r_{0.1}$ 相当,表明二者在一定程度上呈负相关关系。

从表3还看到,酸雪中降雪量与电导率间的相关系数 $r=-0.3927$,能通过显著性水平 $\alpha=0.05$ 的检验,呈现出显著的负相关,其回归方程为 $Y=28.15-0.09\times X$,式中 Y 为降雪电导率, X 为降雪量。酸雪中的这种相关性与总降雪相比明显增强。

酸雪中电导率与酸度间的相关系数 $r=0.4363$,能通过显著性水平 $\alpha=0.05$ 的检验,呈现出显著的正相关。当显著性水平提高到 $\alpha=0.02$ 时,这种相关性仍能通过检验,表明二者间确实存在相当显著的正相关。而在总降雪中由于非酸雪内的碱物质较多,这种相关性不存在。

同样,酸雪中电导率与总酸度的相关系数 $r=0.7603$,不仅可以通过 $\alpha=0.05$ 的显著性检验,而且当显著性水平提高到 $\alpha=0.001$ 时,这种相关性仍能通过检验,表明二者间存在高度显著的正相关。

在比较酸雪中电导率与总酸度的相关性

和电导率与酸度的相关性时,作了 F 检验,前者的 $F=27.396$,而后者 $F=6.803$,二者相比,前者是后者的4倍。

2 降雪和冬季降雨的化学组份变化

2.1 降雪化学组份变化

在降雪化学组份中,阴离子以 SO_4^{2-} 和 Cl^- 居多,它们的离子平均浓度为 $121.243\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $62.200\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$,占阴离子总浓度的52.5%和27.0%,二者共占79.5%。而在阳离子中则以 NH_4^+ 居多,离子平均浓度为 $32.451\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$,其次是 Ca^{2+} ,它的离子平均浓度为 $18.238\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$,二者共占阳离子总浓度的64.0%。其它离子的平均浓度及在阴(阳)离子总浓度中所占的百分比见表4。

从表4中看到,阴离子和阳离子的总浓度相差较大,平衡性不佳。降雪中阴离子总浓度为 $230.750\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$,而阳离子总浓度为 $110.447\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$,前者是后者的2.09倍,二者极不平衡,离子浓度相差 $120.303\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$ 。估计是降雪中有某些重要的重金属离子(如铁、锰等)未分析之故。在降雪中也有许多样品的阴阳离子浓度相当,平衡性较好,这说明这些雪样中重金属离子含量少。但也有少数雪样中有反常现象,其中的阳离子总浓度大大高于阴离子总浓度。在这类雪样中,阳离子中的 NH_4^+ 比平常高出许多,估计这类

样品中很有可能有许多弱酸或有机酸存在而未对之分析之故。

表4 冬季降雪和降雨的化学组份

	离子种类	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	H ⁺
降雪	离子浓度 μeq · L ⁻¹	25.933	62.200	21.374	121.243	52.451	7.201	9.882	18.238	4.247	18.428
	百分比·%	11.2	27.0	9.3	52.5	47.5	6.5	8.9	16.5	3.8	16.7
	变化范围 μeq · L ⁻¹	1.579 - 2.571	7.143	23.125	10.714	2.051	2.609	5.500	1.500	0.107	-
		45.789	134.857	33.571	377.500	242.143	12.821	27.826	37.000	9.667	45.499
降雨	离子浓度 μeq · L ⁻¹	17.936	42.668	20.807	115.667	68.661	8.329	9.168	19.225	4.390	24.712
	百分比·%	9.1	21.6	10.6	58.7	51.1	6.2	6.8	14.3	3.3	18.4
	变化范围 μeq · L ⁻¹	0.526 - 2.571	2.857	11.250	7.143	1.282	0.870	3.500	0.500	0.247	-
		40.000	81.429	36.429	351.250	357.857	22.308	26.522	53.000	7.833	111.944

注:百分比指某阴(或阳)离子的离子浓度在阴(或阳)离子总浓度中所占百分含量。

从各离子的变化来看,离子浓度变化最大的离子是 SO_4^{2-} , 它的变化范围为 $23.125 \sim 377.500 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$, 相差 $354.375 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ 。其次是 NH_4^+ , 它的变化范围为 $10.714 \sim 242.143 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$, 相差 $231.429 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.2 冬季降雨的化学组份变化

冬季降雨中,阴离子仍以 SO_4^{2-} 的离子平均浓度最高,为 $115.677 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$, 占阴离子总浓度的 58.7%; 其次是 Cl^- 。阳离子也以 NH_4^+ 离子平均浓度最高,为 $68.661 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$, 占阳离子总浓度的 51.1%。阴阳离子总浓度的比值为 1.47, 二者平衡性较差, 但比降雪中的平衡性略好, 估计冬季降雨中未分析的重金属离子比降雪中要少。

冬季降雨中离子浓度变化最大的离子有二个,一是 SO_4^{2-} , 它的变化幅度为 $240.000 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$, 二是 NH_4^+ , 它的变化幅度为 $350.714 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ 。它们在各年的平均浓度变化也很大, 1989 年冬季, 它们的最大浓度 SO_4^{2-} 为 $30.547 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 NH_4^+ 为 $118.946 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$, 而到 1991 年冬季, 则分别变化 $275.023 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $82.865 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ 。这二年相比, SO_4^{2-} 离子浓度增加了 $244.476 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$, 而 NH_4^+ 离子浓度却下降了 $36.081 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ 。阴阳离子总浓度的比值也有很大的变化, 变化范围为 0.28—3.43。

2.3 冬季雨雪的化学组份对比

降雪和冬季降雨的各主要离子的比值见表 5。

表5 冬季降雪和降雨中主要离子比值的年变化

年份	$\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$		$\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$		$\text{SO}_4^{2-}/\text{NH}_4^+$		Cl^-/Na^+		$\Sigma(-)/\Sigma(+)$	
	降雪	降雨	降雪	降雨	降雪	降雨	降雪	降雨	降雪	降雨
1989	1.135	0.892	3.531	5.280	0.292	0.257	17.907	51.817	0.589	0.522
1990	8.810	14.880	3.641	4.149	1.418	1.782	0.297	0.598	1.005	1.841
1991	26.387	17.717	11.139	10.185	4.350	3.319	1.663	1.289	2.909	3.000

从表 5 看到, 冬季雨雪中 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ 的比值都有增高的趋势, 二者中降雪的提高幅度增大。具有增高趋势的离子浓度比还有 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{NH}_4^+$ 及阴阳离子总浓度比 $\Sigma(-)/\Sigma(+)$ 。

离子浓度变化比较特殊的是 Na^+ 。在一般的酸雨研究中, 常以 Cl^-/Na^+ 的比值作为大气是否受到氯化物污染的标志。通常以海

水中 Cl^-/Na^+ 的比值(1.6 左右)为标准。若比值远远大于 1.6, 则表明大气已受到氯化物的污染, 反之则未受到氯化物的污染。1989 年冬季雨雪中该比值分别为 31.817 和 17.907, 表明大气受到的氯污染比较严重。而 1990 年冬季雨雪中该比值分别为 0.598 和 0.297, 这表明大气中 Na^+ 的富集程度较高。从 1989 年的一年降水采样的化学组份分析

资料中看出,自9月下旬起,由于天气比较干旱,降水较少,土壤中的大量 K^+ 、 Na^+ 等离子随风沙、扬尘进入大气。当降水冲刷后它们在降水中的含量就较高。 Cl^-/Na^+ 的比值最小仅为0.132。整个秋季降水较少,干旱持续时间较长,直到1990年1月,情况才有所好转,但 Cl^-/Na^+ 比值与海水相比仍然较小。而1990年各季节由于降水比较丰富,到该年冬季降雪和降雨时,其中的 Cl^-/Na^+ 比值均接近海水中的比值。

冬季降雪和降雨的化学组份中,最大的特点是 SO_4^{2-} 的含量增高迅速。这是因为冬季耗煤量大,大气比较稳定,常出现逆温层且厚度较厚,厂矿排放的污染物不易被扩散和稀释,一旦出现降水,污染物尤其是 SO_4^{2-} 在降水中的浓度较高。再说冬季的降水量较少,降水的冲刷作用为主,稀释作用很弱,有时稀释作用尚未出现降水即已结束^[2]。

冬季雨雪中,阳离子以 NH_4^+ 的离子浓度变化最大。在某些年份, NH_4^+ 的离子浓度居阴阳各离子之首,远远超出 SO_4^{2-} 、 Cl^- 等次多离子浓度。如1989年初,降雪中的 NH_4^+ 离子浓度高达 $242.143\mu eq \cdot L^{-1}$,占总离子浓度($\Sigma(-) + \Sigma(+)$)的57.7%。而同时期的降雨中, NH_4^+ 离子浓度更高,达 $357.857\mu eq \cdot L^{-1}$,占总离子浓度的59.0%。一般说来,降水中的 NH_4^+ 主要来自大气中的气态氨,

也有小部分来自形成水滴的云中。大气中的气态氨主要来自于土壤中的生物过程、氮肥的挥发和牲畜的排泄物。煤等矿物燃料的大量燃烧也为大气提供一定的气态氨。1988年下半年,天气比较干旱,降水量少,来自地面源和人为源的气态氨在大气中积聚,一有降雨或降雪,便出现高离子浓度。到1989年春雨后,雨水中的 NH_4^+ 浓度大幅度下降至 $80\mu eq \cdot L^{-1}$ 左右。

3 小结

3.1 降雪酸度变化具有明显的逐年增加趋势,而冬季降雨的酸度增加趋势高于降雪,其酸度和酸雨频率均高于降雪。

3.2 不同级别的降雪中,弱酸性降雪出现最多,强酸性降雪出现也较多,二者共占总降雪次数的62.0%。

3.3 降雪和降雨中均以 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NH_4^+ 三者居多。其中 SO_4^{2-} 的离子浓度随年份增加的幅度最大,而 Cl^- 的离子浓度则随年份递增而降低,而 NH_4^+ 的离子浓度受秋季的降水多少的影响较大,它在大气中被降水冲刷而清除。

参考文献

- 1 洪盛茂. 梅雨期间大气本底污染状况初探. 酸雨文集. 北京: 中国环境科学出版社: 116-122.
- 2 洪盛茂. 华东地区大气本底污染的降水酸度及其化学组份的分析. 气象, 1989, 15(9): 42-47.

A Comparison of the Acidity of Rain and Snow with Chemical Components in Winter

Hong Shengmao

(Linen Atmospheric Background Pollution Monitoring Station, Zhejiang Province, 311307)

Abstract

The data of the rain and snow acidity and the chemical components in winter from 1985 to 1991 are analysed. The results show that the frequency of acid snow is different every year, but it is lower than that of the acid rain in the same season. The snow acidity is less than that of the rain. The negative relationship between the snow acidity and the conductivity is very clear. The analysis of the chemical components of snow suggest that the SO_4^{2-} content is becoming more and more the Cl^- level tends to decrease, the NH_4^+ is of mainly positive ions.

Key Words: acid snow chemical component acid rain acidity conductivity