

## 过冷云及其降雪化学成分观测\*

黄世鸿 莫天麟 王明康

(南京大学大气科学系)

近年来,针对酸雨及其形成机制,我国已进行了许多降水化学的研究工作<sup>[1-4]</sup>,但对云的酸度及化学成分观测和研究甚少。云水的酸度和化学成分对长期生长在高山的珍贵树木和森林有直接影响。云及其降水具有吸收、溶解和冲刷大气物质的能力,同时在液滴中发生化学反应产生有害物质。云乃降水母体,大气物质首先与它发生作用,是形成大气物质湿沉降的主要场所。为此我们分别于 1986 年和 1987 年 1 月在黄山气象站对冷云云系及其降雪进行序列采样并进行化学分析,以了解云中一些离子分布特点及与一些因子的联系。本文叙述测量和分析结果。

### 1. 采样、分析

黄山气象站位于黄山海拔 1840 m 光明顶,1 月平均气温为  $-3.5^{\circ}\text{C}$ 。冬季过境云系云底平均高度为 1000 m,云滴众数半径为  $10\ \mu\text{m}$ 。过冷云滴一旦接触物体,立即冻结成雾凇。

采集过冷云滴的方法是,用直径为 0.4 mm、长为 35 cm 40 根不锈钢丝按间距 1 cm 排列组成捕获器置离地 2 m 迎风处收集云滴。圆柱细丝在正常风速下捕获云滴有较好代表性<sup>[5]</sup>。被捕获的过冷云滴在丝上冻结成雾凇。云中冰晶或雪晶在捕获器上因反跳而不被收集。当丝上雾凇积累到一定数量,用聚四氟乙烯制作的带有锯齿形头部的箱子从丝上刮下样品,样品通过箱底直接注入聚乙烯瓶中。每次收集雾凇量约 25 0ml。每当云系过境,每隔 2—3 h 采样一次(有时因样品量少或夜间天气恶劣无法采集,不得不增加采样间隔)。一旦出现降雪,用经清洗过的聚乙烯薄膜收集雪样。所有样品保持冻结状态,在进行成分分析前才在室温下缓慢融化。

对每个样品除测定 pH 值外,用液相离子色谱仪(Dionex)测定 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 、 $[\text{NO}_3^-]$ 、 $[\text{Cl}^-]$ 、 $[\text{F}^-]$ 和 $[\text{Ca}^{2+}]$ 、 $[\text{Mg}^{2+}]$ 、 $[\text{NH}_4^+]$ 、 $[\text{Na}^+]$ 、 $[\text{K}^+]$ 九种离子成分。

### 2. 结果、讨论

1986 年 1 月 1 日—23 日和 1987 年 1 月 1 日—21 日,共有五个冷云云系过境,其中有两个云系在测站有降雪。冬季天气系统活动较有规律。上述云系中有三个与高空槽相对应,因此系统抵测站时盛行西南风,随之转成西风,云系消散阶段呈西北风和北风。对此我们简称偏西风云系。另外两个云系由高空弱倒槽导致的,因此云中由开始时的东风转成消散时的东北风。对此我们称之偏东风云系。

表 1 列出了五个过冷云中的盛行风向、样品的 pH 值和九种离子浓度。另有两个为黄山局地云海样品。以  $\text{pH}=5.6$  作为酸碱判别标准,表 1 中 I、III 和 IV 偏西风云的雾凇均呈酸性( $\text{pH}=4.7-5.4$ )。雪和黄山局地云均呈碱性( $\text{pH}>7.0$ )。偏东风云系(II 和 V)的雾凇呈酸性( $\text{pH}=5.0$ )或碱性( $\text{pH}=6.7$ )。黄山冬季为旅游淡季,污染物的生活排放微不足道。黄山直径 160 km 范围无重要工业排放源。因此可以认为,云中的酸性物质由黄山以外地区输送而至。

我们根据每个云系雾凇样品离子成分资料分析 pH 值与这些成分浓度的关系,发现 pH 值主要取决

\* 本文于 1987 年 4 月 25 日收到,1987 年 8 月 10 日收到修改稿。

表 1 黄山冷云云系雾凇和雪的pH值和离子成分

云序 系号	样品	样品持续时间	风向	pH, 离子浓度( $10^{-10}$ J/L)										样品数
				pH	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
I	雾凇	1986.1.14 15:30-15日7:00	SW W NW	5.4	114.5	12.5	—	4.9	19.6	1.6	20.6	57.1	274.0	5
II	雾凇	1986.1.18 16:30-19日1:30	E NE	5.0	54.5	3.4	—	1.8	30.0	0	25.4	22.2	106.4	2
III	雾凇	1986.1.20 17:00-22日5:00	NW NNW	4.7	71.0	13.4	—	2.6	17.0	0	25.1	63.2	281.7	10
IV	雾凇	1987.1.11 12:00-20:00	NW	5.0	208.5	26.6	217.2	32.1	18.3	7.9	19.7	75.2	381.3	3
	雪	1987.1.11 8:30-14:30	NW	7.2	66.0	50.7	40.6	3.8	11.7	0	22.0	3.4	29.7	2
V	雾凇	1987.1.18 20:00-19日3:00	E NE	6.7	143.0	4.2	54.4	15.1	33.0	8.4	45.4	18.7	82.1	3
	雪	1987.1.18 20:00-19日3:00	E ME	7.4	99.0	5.0	53.3	44.4	18.7	3.2	19.1	2.4	12.3	3
VI*	雾凇	1986.1.3 16:00-18:00		7.8										1
VII*	雾凇	1986.1.4 16:00-18:00		7.7										1

\* 黄山局地云海

于[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]。图1为I、III、IV和V号云系[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]随时间变化趋势(II号云系因序列样品短未列入)。图中取初始采样时刻为0。图2是对应的pH值随时间变化曲线。由图可见[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]在云中首先随时间降低,然后升高。pH则呈相反趋势,即首先随时间升高,然后降低。最低[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]对应于最大pH值。对其它离子也作了同样分析,未曾发现它们与pH值有上述好的对应关系。另外,众所周知,大气水成物主要的酸性成分是H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和HNO<sub>3</sub>,据表1每一云系的[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]和[NO<sub>3</sub><sup>-</sup>], [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]/[NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]值介于4.6—8.5之间。因此可以认为,这些云的酸度主要受[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]影响。

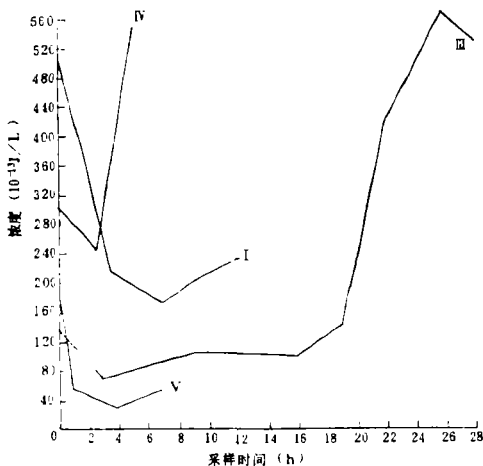
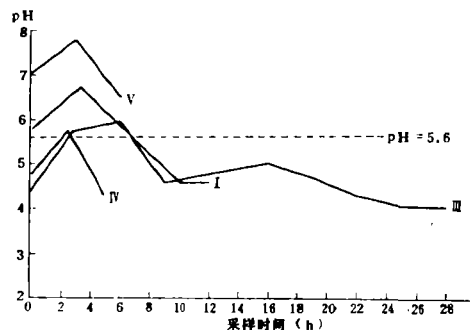
图 1 云中[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]随时间变化

图 2 云中pH值随时间变化

图1和2也反应了 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 和pH值在云系中的水平分布特点。在云系前部和后部有较高的 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 和较低的pH值, $[\text{SO}_4^{2-}]$ 最小值和pH最大值出现在云的中部。I、III和IV号云系前部和后部呈酸性,中部为碱性和中性。导致这一现象的原因可能是多方面的。一是空气中酸性物质因在云系前部受冲刷而含量减少,而在云系后部因蒸发使云滴浓缩。二是可能和云中含水量分布有关。冷锋云系的中部为含水量最大区<sup>[6]</sup>。含水量增加导致云滴稀释。可以认为,当大气化学环境一定时,单位体积空气中凝结出的水量越多,则溶液浓度自然要低。

云系中的离子含量与盛行风向有关。取表1中偏西风云系的 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 和 $[\text{NO}_3^-]$ 与偏东风云系中它们的值作相互比较, $[\text{SO}_4^{2-}]$ 西风/ $[\text{SO}_4^{2-}]$ 东风和 $[\text{NO}_3^-]$ 西风/ $[\text{NO}_3^-]$ 东风最小值为2.5。偏西风云系中的 $[\text{Mg}^{2+}]$ 也普遍高于偏东风云系中的值,但雾凇中的 $[\text{Na}^+]$ 和 $[\text{Cl}^-]$ 普遍低于偏东风云系,这与它们的主要源地——海洋相一致。

IV和V号云有降雪,同步采集了雾凇和雪样。比较雪和雾凇样品pH值和离子含量的差别,不难发现雪样中的pH值总高于对应雾凇中的值,而雪中的多数离子,如 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 、 $[\text{Ca}^{2+}]$ 、 $[\text{NH}_4^+]$ 、 $[\text{NO}_3^-]$ 、 $[\text{F}^-]$ 和 $[\text{Na}^+]$ 一般都低于雾凇中的值,这与Whiteface山云化学观测站观测结果完全一致<sup>[7]</sup>。在那里八个冷云系统雪和雾凇中的离子含量,除个别离子成分外都显示雪中的浓度小于雾凇。为进一步表明这一现象,表2

表2 冷云雾凇和雪序列样品pH和主要离子浓度比较

时间风向	样品	采样时间	pH、离子浓度( $10^{-13}\text{J/L}$ )					平均离子浓度比(雾凇/雪)			
			pH	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{NH}_4^+$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{NH}_4^+$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$
1987年1月11日 (NW)	雪	8:45—11:45	7.4	94.5	40.6	7.8	27.3	1.7	5.3	7.2	19.4
		12:00—14:30	7.0	34.5	40.6	2.3	31.0				
	雾凇	12:00—14:30	4.7	178.0	162.8	45.2	314.0				
		14:30—17:00	5.8	143.0	171.1	50.8	250.6				
		17:00—20:00	4.4	305.0	317.0	13.0	580.6				
1987年1月18日 (E,NE)	雪	20:00—21:00	7.4	77.0	82.8	2.4	10.2	1.4	1.1	1.5	3.0
		21:00—24:00	7.5	110.5	25.0	2.4	16.7				
		0:00—3:00	7.4	109.5	48.3	2.3	10.0				
	雾凇	21:00—24:00	6.6	223.0	33.0	5.8	50.2				
		0:00—3:00	7.2	114.5	88.9	2.3	31.5				
		3:00—8:00	6.6	92.0	40.6	3.4	55.2				

列出了所有雪和雾凇序列样品的pH值和 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 、 $[\text{NO}_3^-]$ 、 $[\text{Ca}^{2+}]$ 、 $[\text{NH}_4^+]$ 。由表可见,雪和雾凇之间这种离子浓度规律性差别对所有样品都无一例外。雪源于过冷云体,但它的物质浓度一般低于其母体。云水和雨水之间并没有观测到这一现象。观测和实验已证明,冷云中发生的冰晶效应(Bergeron-Findeison过程)是导致雪和雾凇中物质浓度差别的重要原因之一<sup>[7]</sup>。冷云中的冰晶通过水汽凝华增长,环境空气中气态物质不可能通过溶解过程进入冰晶,凝华增长部分的冰中是比较“纯”的,因此通过冰晶效应使原来冰晶中的物质稀释。

冷云中从过冷云滴变成雪比云滴变成雨滴要经历较为复杂的物理过程,这些过程会影响冷云降水的化学状态。这些过程除冰晶效应以外还包括过冷云滴冻结过程。当云滴冻结时,释放出的潜热使云滴温度升高,溶解在云滴中的部分气体物质迅速释放,因而改变原有云滴中的化学组成。气体释放量的估计涉及气体在过冷云滴中的溶解度问题,即Henry定律是否在负温区成立。此外冰晶中是否发生化学反应和如何反应至今研究甚少。这些基本问题对研究冷云降水化学是十分重要的。

### 3. 结束语

通过在黄山对过境冷云的云和雪的成分初步分析,增加了如下几点认识:

1) 黄山冬季偏西风云均呈酸性,平均  $\text{pH}=5.0$ ;偏东风云呈酸性或碱性;局地云和雪的  $\text{pH}>7.0$ 。 $\text{pH}$ 最大值和 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 最小值对应地出现在云的中部。影响  $\text{pH}$  值最主要的离子成分是  $\text{SO}_4^{2-}$ 。

2) 偏西风云的 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 、 $[\text{NO}_3^-]$ 和 $[\text{Mg}^{++}]$ 都高于偏东风云,而 $[\text{Na}^+]$ 和 $[\text{Cl}^-]$ 后者高于前者。这与这些物质的源地有关。

3) 雪和云的化学物质浓度存在规律性差别。雪中的  $\text{pH}$  值高于云,而离子浓度一般都低于云。由过冷云滴形成雪所经历的微物理过程是导致这种差别的重要原因之一。

限于观测手段,我们未曾对气体物质和气溶胶成分进行收集和分析,也鉴于测量过冷云含水量有一定困难,缺少含水量资料,该工作有待进一步深入。

致谢:在黄山采样期间承黄山气象站同志大力支持,在此深表谢意。

### 参 考 文 献

- [1] 李洪珍等,我国降水酸度的初步研究,气象学报,42,3,332—339,1984。
- [2] 熊际翎等,贵阳市化学组分及其分布规律的研究,中国环境科学,4,3,31—35,1984。
- [3] 王明星,北京地区非酸性降水和气溶胶,气象学报,43,1,45—53,1985。
- [4] 莫天麟等,降水酸度的初步观测,气象学报,42,3,364—369,1984。
- [5] Ranz, W. E., et al., Inspection of dust and smoke particulates on surface and body Collectors, *Ind. Engrg. Chem., Ind. Edn.*, 44,1371,1952。
- [6] 顾震潮等,云雾降水物理基础,科学出版社,25,1980。
- [7] 黄世鸿,K. A. Casttillo, V. A. Monhnen, 雾淞、雪的  $\text{pH}$  和离子成分和 Bergeron-Findeison 过程的冲谈作用,气象科学 1985,1—6。

## OBSERVATION ON CHEMICAL COMPOSITION OF SUPERCOOLED CLOUD AND SNOW

Huang Shihong    Mo Tianlin    Wang Mingkang  
(*Department of Atmospheric Sciences, Nanjing University*)

### Abstract

The results of analyses of chemical composition for supercooled cloud and snow collected at Yellow Mountain have shown that the clouds prevailing wind SW, W, NW have a  $\text{pH}$  of less than 5.6 while snow and local clouds have a  $\text{pH}$  of larger than 7.0. The maximum of  $\text{pH}$  and the minimum of  $[\text{SO}_4^{2-}]$  appear at the middle position of the clouds. Comparing to supercooled cloud, snow has a characteristic of a larger  $\text{pH}$  and lower ions concentration.