

# 大气降水中化学组分及其制约因素(Ⅱ)

王 剑 刘敏光 王俊鹤 张 经

(青岛海洋大学海洋化学系, 266003)

## 4 讨论

### 4.1 相关处理

使用这种处理方法(图 2)可以帮助我们对比青岛等 5 个地区降水的化学组成受海洋和陆地

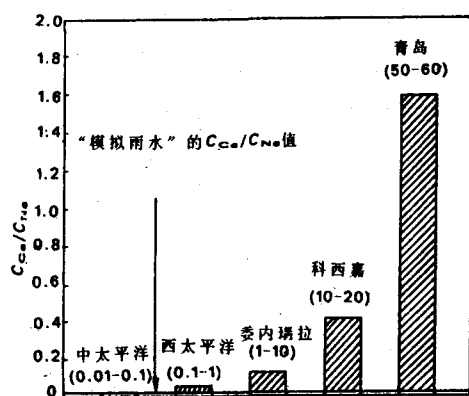


图 2 不同地区降水的化学组分的相关分析

Fig. 2 Statistical treatment showing the correlations of major element compositions between Qingdao and other regions on the world

影响的综合效果有个总体认识。

从图 2 可以看出西、中太平洋两处相关性很好,且从  $C_{Ca}/C_{Na}$  和  $E_{Ca}$  值来看与模拟雨水很相近(表 3,图 3),因此可以将这两处看作完全受海洋系统控制。委内瑞拉受大西洋影响,但由于海拔高,海盐气溶胶淋洗贡献较小,且其位于  $10^{\circ}N$  的大西洋西岸,气候受东北信风控制,陆源物质贡献不大;青岛位于黄海岸边,降水受西南季风影响,但春、冬季受西北季风影响,陆源物质影响显著。 $Na^{+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^{+}$ ,  $Mg^{2+}$  含量的变化季节性明显,以  $Ca^{2+}$  最为突出。科西嘉位于地中

海,北有欧洲大陆,南有撒哈拉沙漠,特殊的地理位置使得陆源物质影响很强,且降水的化学

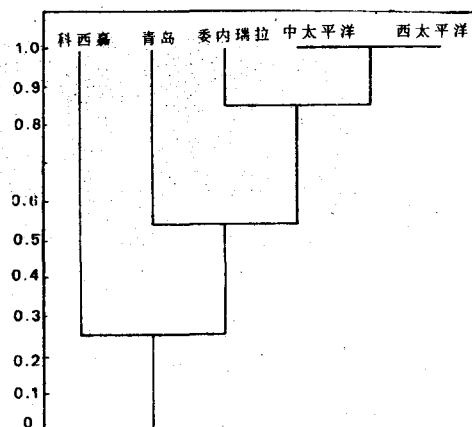


图 3 不同地区降水中  $C_{Ca}/C_{Na}$  对比

(直方图上部的阴影区表示非海源物质的贡献,括号中的数字为该地区大气飘尘的沉降通量( $g/m^2 \cdot a$ ))

Fig. 3 Comparison of  $C_{Ca}/C_{Na}$  ratios between Qingdao and other regions on the world

(The shadowed areas in the figure show the contributions of nonmarine sources data in the parathesis indicate dust flux( $g/m^2 \cdot a$ ))

组分季节性变化不明显。

由于这些气候、地理因素的制约,使得委内瑞拉、青岛、科西嘉与太平洋在图中差异显著,而且彼此又各不相同。

### 4.2 $P_e$ -pH 图

图 4 表明降水的  $P_e$ -pH 关系,其中图 4-A 为  $CH_4$ - $CO_2$ - $HCO_3^-$ - $CO_3^{2-}$  系统,图 4-B 为  $H_2S$ - $HS^-$ - $S$ - $H_2SO_4$ - $SO_4^{2-}$  系统,图 4-C 为  $NH_4^+$ - $NH_3$ - $NO_2^-$ - $NO_3^-$  系统。有关常数取自 Aquatec Chemistry<sup>[12]</sup>。

测定模拟雨水的  $E_h$  值后,使用公式:

$$P_e = \frac{F}{R \cdot T \cdot 2.303} \cdot E_h^{[12]}$$

将 Eh 换算成  $P_e$ , 式中  $F$  为法拉第常量,  $R$  为气体常数,  $T$  为绝对温度。算得模拟雨水  $P_e$  为 9.5, 但考虑到此雨水来自海水, 且实验过程和测定引起的误差  $< 10 \sim 20\%$ , 因此可将模拟雨水的  $P_e$  上限定为误差校正后的 11.2, 下限为海水的  $P_e \sim 8.5$ 。

#### 4.2.1 $\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-HCO}_3^-\text{-CO}_3^{2-}$ 系统 模拟

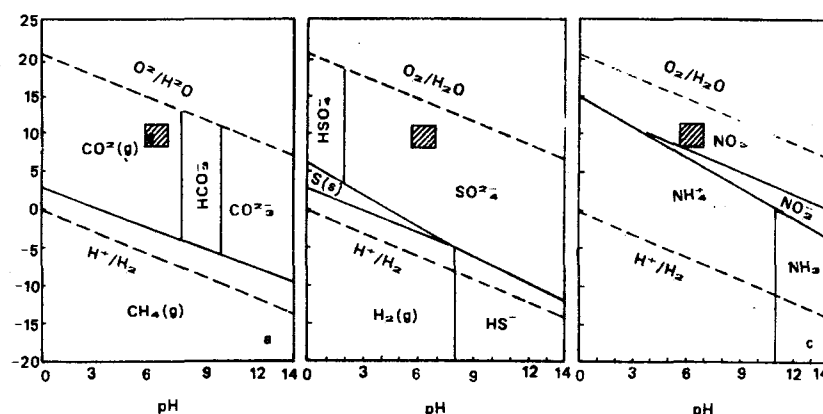


图 4  $P_e$ -pH 图

(图中阴影区为实验室模拟的  $P_e$ -pH 条件)

Fig. 4  $P_e$ -pH graph

(The shadowed areas in the figure indicate the value of simulated rainwater in the laboratory)

4.2.2  $\text{H}_2\text{S-HS}^-\text{-S-H}_2\text{SO}_4\text{-SO}_4^{2-}$  系统 由图中可看出在实验条件下 ( $\text{pH} < 8$ ), 雨水中硫一般以  $\text{SO}_4^{2-}$  形式稳定存在, 这与实际测定的结果是一致的。

4.2.3  $\text{NH}_4^+\text{-NH}_3\text{-NO}_2^-\text{-NO}_3^-$  系统 图 4 指出, 氮元素在模拟雨水以  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  形式存在, 哪一种形式更稳定受  $P_e$ -pH 控制, 一般  $\text{pH} < 5.6$  的还原状态以  $\text{NH}_4^+$  较稳定,  $\text{pH} > 5.6$  时以  $\text{NO}_3^-$  较稳定。

## 5 小结

对本研究涉及的 5 个地区进行了降水中主要化学因素的相对分析和描述之后, 对化学要素在陆缘海和开阔海洋降水中的行为及影响机制获取了以下认识:

5.1 Ca 在降水中的浓度很大程度上受陆源物质影响, 大气环流在经过多沙地区时会携带大量颗粒物, 其中可能含有相当的  $\text{CaCO}_3$ , 使

雨水的 pH 值在实验进行中约为 6.5~7.0, 实验结束 12h 后测为 5.5 左右。这是由于在实验进行中体系处于高纯  $\text{N}_2$  的保护状态,  $P_{\text{CO}_2}$  很低, 由反应:  $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$  可看出体系中  $\text{H}^+$  浓度较小, 即 pH 较高; 实验结束后停止通  $\text{N}_2$ , 在开放条件下,  $P_{\text{CO}_2}$  升高, 使得 pH 下降, 直至达到热力学平衡时可计算其 pH 约为 5.6。

得受风沙影响的地区降水中  $\text{Ca}^{2+}$  含量将增高, 特别在我们的工作中, 各地区降水中  $C_{\text{Ca}}/C_{\text{Na}}$  随大气飘尘的沉降量的增加而增大 (图 3)。

5.2 Na, Cl 主要来自海洋。降水中 Na, Cl 含量主要决定于降水对海盐气溶胶的冲刷程度, 而冲刷程度又受到高度和大气环流的影响。

5.3  $\text{SO}_4^{2-}$  除了海洋之外, 局部地区的人为污染物及火山喷发物等中的  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  对降水中的  $\text{SO}_4^{2-}$  有显著的贡献。当  $\text{Ca}^{2+}$  含量也很高时,  $\text{SO}_4^{2-}$  会受到  $\text{Ca}^{2+}$  的限制:

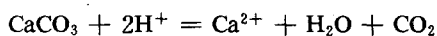


表 2 指出, 来自工业发达或人口集中地区的降水通常含有较高的  $\text{SO}_4^{2-}$ 。

5.4  $\text{NO}_3^-$  主要来源于天然及人为污染物中的  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ), 这中间包括细菌的作用及人类活动向大气的排放, 其次海水中  $\text{NO}_2^-$  的光解可产生  $\text{NO}$  并氧化成  $\text{HNO}_3$ , 雷电也可产生  $\text{NO}_x$  并最终生成  $\text{HNO}_3$ 。

#### 5.5 pH 的影响因素

5.5.1  $\text{CaCO}_3\text{-CO}_3^{2-}$ 体系的存在使雨水有一定缓冲能力,在酸性环境中,



可使雨水的 pH 增高;同样  $\text{NH}_3$ 也具有类似的作用;

5.5.2  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 和  $\text{HNO}_3$ 的存在是产生酸雨的主要因素,从  $\text{SO}_4^{2-}$ 与  $\text{NO}_3^-$ 的摩尔比来看,西太平洋为 4:1,科西嘉为 2:1,青岛为 1:1,因此青岛和科西嘉两地区  $\text{NO}_3^-$ 的酸化作用更强。

### 参考文献

- [1] 符基荫等,1991. 海洋学报 13(2):192~199.
- [2] Eugenio Sanhueza *et al.*, 1989. *Tellus* 418:170-176.
- [3] H. Rodhe, 1989. *AMBIO* 18:155-160.
- [4] Huang Y. J. and Zhao Z. X., 1987. *AMBIO* 17:257-261.
- [5] J. N. Galloway, 1989. *AMBIO* 18:161-166.
- [6] J. Zhang *et al.*, 1992. *Tellus* in press.
- [7] M. D. Løye-pilot *et al.*, 1985. *J. Aerosol Sci.* 19(5):577-585.
- [8] M. D. Løye-Pilot *et al.*, 1986. *Nature* 321(6068):427-428.
- [9] R. Arimoto and R. A. Duce *et al.*, 1985. *Journal of Geophysical Research* 90(D1):2 391-2 408.
- [10] R. J. Charlson *et al.*, 1982. *Nature* 295(25):683-685.
- [11] U. K. Open University, 1989. *Seawater: It's composition properties and behaviour*. Pergamon Press plc., Oxford, England, 165.
- [12] W. Stumm and J. J. Morgan, 1981. *A Wiley Interscience Publ.*, John Wiley & Sons, New York, 780.

## CHEMICAL COMPOSITIONS AND RESTRICT FACTORS OF WET DEPOSITIONS

Wang Jian, Liu Minguang, Wang Junhe and Zhang Jing

(Department of Marine Chemistry, Ocean University of Qingdao, 266003)

Received: Mar 19, 1992

**Key Words:** Wet deposition, Chemical composition, Restrict factor, Continental material, Man-made pollution, Simulated rain water

### Abstract

Based on the data of wet depositions from the west Pacific, middle Pacific, Venezualan, Corsica and Qingdao. This study reveals major factors/processes influence the chemical compositions of rain water in these regions. Concentration of Ca in rain water is greatly affected by the continental materials. Na and Cl mainly come from the sea salt, i. e., they are contributed through washing sea salt aerosol in atmosphere. Elevated value of  $\text{SO}_4^{2-}$  is considered from the contribution of man-made pollution and volcanic events etc. Whereas  $\text{NO}_2$  is mainly supplied from  $\text{NO}_x$  that are both natural and man-made pollutions. Consequently  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and  $\text{HNO}_3$  are the major causes of acid rain,  $\text{CaCO}_3\text{-CO}_3^{2-}$  system (calcite dissolution) could buffer rain acidity and increase pH.