

大气降水化学组分及其制约因素(I)^①

王 剑 刘敏光 王俊鹤 张 经

(青岛海洋大学海洋化学系, 266003)

收稿日期 1992年3月19日

关键词 降水, 化学组分, 制约因素, 陆源物质, 人为污染物, 模拟雨水

提要 对西太平洋、中太平洋、委内瑞拉、科西嘉、青岛等5个地区降水中化学组分进行了相对分析和描述。认识到: 各种化学组分因其在整个地球水循环中的行为和来源不同而影响其在降水中的浓度, 其中Ca在降水中的浓度很大程度上受陆源物质影响; NaCl主要来自海洋, 即其含量主要决定于降水对海盐气溶胶冲刷程度; SO_4^{2-} 含量的增高是由于人为污染物质及火山喷发等的贡献; NO_3^- 主要来源于天然及人为污染物中的 NO_x , H_2SO_4 及 HNO_3 的存在是产生酸雨的主要因素, 而 CaCO_3 - CO_3^{2-} 体系对酸雨有缓冲能力, 可使pH升高, NH_3 的加入有利于缓解酸雨。

1 问题的提出

在向海洋传输物质中, 大气起了极其重要的作用。最近的研究表明, 各种陆源物质通过干、湿沉降对海洋生产力有显著的影响, 其中又以湿沉降为主要因素^[1]。通过研究海洋上空降水中各化学组分特点可获得关于大气中各种化学要素的来源、输送机制及通量的信息。

海洋表面的蒸发及波浪破碎是向大气物质输送的重要过程, 它们制约着全球的水循环、气候及化学因素的界面行为, 例如在海-气界面间形成的海盐气溶胶, 其化学组成与那些来自工业化地区的气溶胶在成分上有显著的差别。我们想了解降水中到底有多少组分量属于陆源物质, 这些组分的行为机制是什么, 同时也包括在海-陆交互系统的不同来源的物质的各自特征和判别标志, 以及陆架区大气降水的化学组成与都市工业化的程度关联。基于这些目的, 我们在现场观测的基础上设计了海水蒸发及海盐气溶胶生成的室内模拟实验, 并分析了模拟雨水

中主要阴、阳离子(Cl^- , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+)的含量及pH, Eh值, 并且对黄海上空降水的化学成分与世界上几个典型地区, 例如西太平洋、中太平洋、委内瑞拉、科西嘉等地的降水资料进行了分析对比^[2,4,9,11]。

2 数据来源及方法

2.1 数据来源

于1988年10月~1991年6月进行野外观测, 采样点设在青岛海洋大学气象站楼顶平台上(海拔约95m)。采用聚乙烯采雨器收集雨水(雨加雪), 使用前用1:3的盐酸浸泡, 然后用二次蒸馏水冲洗干净。

每次降水后在洁净工作台对雨水进行减压过滤, 过滤使用预先用酸清洗过的孔径为

① 本项工作属国家青年科学基金(No. 49000061)及国家教委博士点基金资助项目。工作中得到黄薇文、刘素美、王菊英及于庆、崔俊芝等老师和同学的帮助, 作者亦受益于顾宏堪老师的指点、帮助, 在此表示感谢。

0.45 μ m 的醋酸纤维膜,测滤液 pH 值,然后低温保存以备测定 Na, Ca, Mg, K, Cl 及营养元素 (N, P, Si), SO_4^{2-} 等。

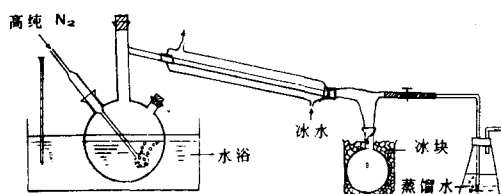


图 1 室内模拟系统

Fig. 1 Schematic of alaboratory simulating system it was designed to obtain natural rain water

模拟实验使用了一套玻璃蒸馏装置(图 1),水浴温度控制在 25~30℃,为提高效率在海水中通高纯 N_2 模拟风浪,同时 N_2 也作保护气,冷凝管中通冰水,收集瓶外包以冰块。使用的海水于 1991 年 9 月 23 日取自胶州湾大公岛附近 21m 层,盐度为 32, pH 为 8.10,现场温度为 23.85℃。模拟雨水的 pH 值使用精密试纸测定。

Na, Ca, Mg, K 测定使用 WXF-1A 型火焰原子吸收, Cl 测定使用比色法, SO_4^{2-} 用比浊分光光度法, NO_3^- 用比色法^[1]。

其它数据来源见表 1。

表 1 文中涉及数据(除青岛外)来源

Tab. 1 Sampling lications and observations periods of wet depositions study

采样时间	采样地点
1986. 11. 15~12. 22	西太平洋 [2]
1987. 01. 12~02. 24	航行观测(20°N~30°S, 115°E~165°E)
1980~1985	锚泊定点观测(11.5°S, 139°E)
1985	科西嘉(地中海)Bavella Pass [11] (41°50'N, 9°10'E)
1979	委内瑞拉(南美) [4] La Paragua
	中太平洋 Enewetak Atoll [9](11°N, 162°E)

2.2 数据处理方法

2.2.1 降水中 Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 的浓度单位全部换算成 $\mu\text{mol/L}$, 然后使用公式计算元素的富集因子:

$$F_M = \frac{\left(\frac{C_M}{C_{Na}}\right)_R}{\left(\frac{C_M}{C_{Na}}\right)_S} - 1 = \frac{C_{MR}}{C_{MS}} \cdot \frac{C_{Na}}{C_{NaR}} - 1$$

$$E_N = \frac{\left(\frac{C_N}{C_{Cl}}\right)_R}{\left(\frac{C_N}{C_{Cl}}\right)_S} - 1 = \frac{C_{NR}}{C_{NS}} \cdot \frac{C_{as}}{C_{clR}} - 1$$

其中 E 为富集因子, M 为金属离子, N 为非金属离子, C 为浓度, R 代表雨水, S 代表天然海水。为了便于对比,我们采用了一个天然海水数据组^[13]

2.2.2 分别对各地区的每种离子的 E 值、

pH 值及 Na^+ , Cl^- 的绝对浓度值分成等间隔的区间,求每个区间中所含样品频数,然后将频数与对应的区间作直方图。

2.2.3 找出每组浓度值、 E 值及 pH 的最大值、最小值及中间值,中间值的计算方法如下:

$$\text{中间值} = D_{\frac{n}{2}} \quad (n \text{ 为偶数})$$

$$\text{或} = \frac{(D_{\frac{n-1}{2}} + D_{\frac{n+1}{2}})}{2} \quad (n \text{ 为奇数})$$

其中 D 为数据值, n 为每种样品中各离子的数据个数。

2.2.4 相关处理:将每个地区作为 n 维空间的矢量点 $X_i(X_{i1}, X_{i2}, \dots, X_{in})$, 将各地区降水的各种化学组分作为矢量投影坐标,求出任意两点间距离:

$$d = \sqrt{\sum_{i=1, j>i}^5 (x_{ia} - x_{ja})^2} \quad (n = 1, 2, 3)$$

然后用下式求出任意两点间的相关值,并作出这 5 个地区的树状判别图: $S = 1 - \frac{d}{d_{\max}}$

其中 $d_{\max}$ 是任意两点间距离的最大值。

3 结果

3.1 各地区降水化学组分特点

表 2 归纳了黄海北部大气降水的主要化学组分,并与地中海、委内瑞拉和中-西太平洋的湿沉降成分作了对比,结果表明大气降水的化学成分表现出较大的离散性,通常不具有正态分布的特点,因而采用最大、最小及中间值来描述降水的成分特征。海水中的主要离子(如 Na^+ , Cl^-)通常在中-西太平洋的湿沉降中浓度较

高,成为最丰富的组分。相反,那些影响降水的酸碱平衡的成分如 Ca^{2+} , SO_4^{2-} , NO_3^- 在受陆地影响显著的地区含量明显增加,成为降水中主要的阳、阴离子。这些地区的常量组分的差异对降水的酸碱度产生重要影响,例如西太平洋超过 70% 的降水数据的 pH 为 5.5~6.0,而青岛和委内瑞拉的样品 60% 以上 pH 为 4.0~5.5,表现出明显的酸性沉降物的特征。显然这些差别与陆架区和开阔海洋区降水中物质的来源和云系的运移轨迹之间存在着直接的联系。已有的研究表明由于工业与其它活动排放的有害物质,使得中国上空大气环境的质量急剧恶化,就全国范围而言 SO_2 向大气的排放量可达 $2.2 \times 10^9 \text{ t/a}$,在许多地区酸雨出现的频率可达 50~70%^[6]。

表 2 青岛、科西嘉、委内瑞拉及太平洋上空的大气降水中主要化学组分浓度及 pH

Tab. 2 Major components and pH of wet depositions from Qingdao, Corsica, Venezuelan and Pacific Ocean

采样地点															
青 岛			西太平洋			中太平洋			委 内 瑞 拉			科 西 嘉			
浓 度 (μmol/L)															
元 素	最大 值	中间 值	最小 值	最大 值	中间 值	最小 值	最大 值	中间 值	最小 值	最大 值	中间 值	最小 值	最大 值	中间 值	最小 值
Na	1348	200	35.2	174	43.3	15.2	89.0	4.22	1.78	397	37.8	4.35	2610	31.3	3.25
Ca	70.4	7.10	1.92	3.37	1.16	0.61	20.1	0.52	0.20	212	15.5	2.74	2620	49.9	4.70
K	32.4	6.96	1.69	3.84	0.94	0.43	55.6	2.08	0.36	116	7.67	4.09	158	9.21	1.53
Mg	146	22.5	3.33	22.4	6.15	2.43	8.55	0.58	0.20	43.2	6.58	1.64	115	12.3	1.28
Cl	433	231	39.5	542	62.0	21.7	93.0	11.9	4.65	528	45.1	13.5	601	89.0	4.23
SO ₄ ²⁻	78.7	17.0	2.50	/	/	/	14.6	33.38	1.04	113	45.8	18.1	325	115	33.3
NO ₃	41.4	4.84	0.64	/	/	/	14.9	3.71	1.86	131	21.4	10.2	461	107	12.2
pH	6.25	5.68	4.68	/	/	/	5.60	4.67	4.03	/	/	/	6.68	4.72	3.69

模拟雨水的分析结果指出,其常量离子的浓度较天然海水大约低 3 个数量级,但元素间浓度的相对比值(例如 $C_{\text{Ca}}/C_{\text{Na}}$)与太平洋上空的降水极为相似,模拟雨水的 pH(6.5~7.0)亦在正常降水的范围(表 3)。

3.2 各地区元素 E 值, pH 值的差别

为了认识各地区大气沉降的物质来源、地

理、气候特点及人文活动对降水化学组分的制约,本文采用相对分析的方法(E_M, E_N)来描绘非海源物质对降水中化学组分的贡献。这种方法假设海洋上空由于蒸发、波浪破碎等作用最初形成的云系中阴、阳离子与 Cl^- , Na^+ 的浓度比值与海水相似,如果雨水中的成分基本来自于海盐,则 E_M, E_N 接近于零,当其它物源对降水有

显著的贡献或物质从液相向固相迁移时, E_M, E_N 将产生正或负的变化(表 4)。

表 3 天然海水与模拟雨水的化学组分对比

Tab. 3 Comparison of major elements between simulated rain and sea water

元素	天然海水		模拟雨水		
	浓度 ($\mu\text{mol/L}$)	C_M / C_{Na}	浓度 ($\mu\text{mol/L}$)	C_M/C_{Na}	E_M
Na	4.685×10^5	/	565	/	/
Ca	10 279	0.022	15	0.026	0.21
Mg	53 064	0.113	82	0.145	0.28
K	9 719	0.021	84*	0.149	6.2
Cl	5.501×10^5	/	1 775	/	/

*测定时仪器误差大

3.2.1 青岛和科西嘉雨水 40% 的样品的

E_{Ca} 集中在 0~25, 委内瑞拉近 60% 的样品在 0~10, 而在西、中太平洋有 50~60% 样品在 0~0.5, 其中间值比青岛和科西嘉的中间值小 2~3 个数量级。

3.2.2 青岛和委内瑞拉均有 60% 样品 E_K 值在 6~18, 科西嘉有近 70% 集中在 0~12, 且这三个地区中间值比较相近, 而西、中太平洋 E_K 值基本集中于 0~0.4, 中间值比其它三个地区低 1~2 个数量级。

3.2.3 青岛有近 60% 样品的 E_{Mg} 集中在 0~3.0, 科西嘉近 50% 样品在 0~1.5, 这两个地区中间值比较相近, 委内瑞拉近 70% 在 -0.2~0.4, 西太平洋近 70% 在 -0.06~0.06, 中太平洋近 70% 在 0.12~0.42。

表 4 各地区降水中元素的 E 值

Tab. 4 Enrichment factors (E) of major elements in rain water

元素	采样地点														
	青岛			西太平洋			中太平洋			委内瑞拉			科西嘉		
	最大 值	中间 值	最小 值	最大 值	中间 值	最小 值	最大 值	中间 值	最小 值	最大 值	中间 值	最小 值	最大 值	中间 值	最小 值
E_{Ca}	10.3	0.49	-0.071	0.98	0.31	-0.066	25.6	7.40	1.10	214	103	1.15	241	51.3	4.00
E_K	34.5	0.39	0.13	0.38	0.12	-0.11	38.6	13.9	5.82	61.3	12.7	3.36	55.7	7.34	-0.78
E_{Mg}	0.19	-0.0013	-0.16	0.41	0.19	-0.26	1.12	0.12	-0.31	3.17	0.80	-0.42	13.6	1.63	-0.87
$E_{SO_4^{2-}}$	1.62	0.32	-0.052	/	/	/	8.93	4.56	0.97	32.9	15.7	3.21	120	13.8	5.96
$E_{NO_3^-}$	62.7	9.61	2.55	/	/	/	439	224	43.2	730	339	150	1947	1202	320

3.2.4 青岛的样品近 60% 其 $E_{SO_4^{2-}}$ 在 5~15, 科西嘉和委内瑞拉数据分布无明显的趋势, 西太平洋有 90% 的样品在 -0.10~0.7, 并且有很好的正态分布, 其峰值约在 0.20~0.4 从中间值看, 青岛和科西嘉最高, 委内瑞拉次之, 西太平洋最低。

3.2.5 青岛和科西嘉 $E_{NO_3^-}$ 值分布无明显趋势, 委内瑞拉有 55% 在 0~240, 西太平洋有 50% 在 6~12, 从中间值看, 青岛高达 1 202, 委内瑞拉和科西嘉在 200~400, 西太平洋最低, 比青岛低两个数量级。

3.2.6 青岛地区雨水 pH 在 3.5~7.0, 近 60% 样品在 4.0~5.5, 委内瑞拉亦有超过 60% 集中在 4.0~5.5, 西太平洋有 75% 在 5.5~

6.0, 从中间值看, 西太平洋为 5.68, 青岛和委内瑞拉在 4.7 左右。

通常被大气中的 CO_2 所饱和的雨水其 pH 在 5.6 左右。当降水中溶解了大量的酸性物质 (SO_2, NO_x) 时 pH 则降至 <5.6 , 出现酸雨; 相反当过量 NH_4^+ 及 $CaCO_3$ 存在时又使 $pH >$, 降雨呈碱性。但是酸雨的出现并非意味着完全由于污染造成, 在缺少碱性组分时天然系统中 S 与 N 的循环可使降水的 pH 为 4.5~5.6^[12]。

3.3 制约大气降水中化学组分的因素

3.3.1 西、中太平洋的 E_M, E_N 值普遍很低, Na^+, Cl^- 浓度却很高, 且西太平洋 pH 值正常, 主要原因是, 这两个采样点远离大陆, 陆源物质贡献较小, 海盐气溶胶支配着降水的酸度

和化学组成^[2]。

西、中太平洋 Na^+ , Cl^- 浓度相差较大,西太平洋要高一些,这可能受到采样高度的影响,西太平洋的采样是在船上进行^[2],而中太平洋是在 Bokandretok 岛海边的一座 18m 高的塔上进行^[11],由于离海面近,则海盐气溶胶含量高,因此西太平洋样品中 Na^+ , Cl^- 浓度较高。

3.3.2 委内瑞拉同青岛、科西嘉等处采样点都是设在海岸线附近或内海,但委内瑞拉降水的化学组分含量显著低于这两个地区,这可能因为委内瑞拉的采样点海拔高度一般在几百米至数千米,而且远离工业区、居民区,基本不受大气环境污染影响的缘故。

3.3.3 青岛和科西嘉阳离子浓度均比较高,这是由于受陆源物质输送的影响。青岛,春夏季西北季风强烈,风挟带的西伯利亚和蒙古高原的尘沙传至 5 000~10 000km 外的北太平洋^[8];科西嘉则受撒哈拉沙漠尘埃影响很大^[10]。此外由于干旱等气候条件,这两个地区的风沙

中无机盐类及碳酸盐的含量可达 10~20%^[8],它们溶于雨水显著地增加了雨水中的离子浓度及 pH。

青岛和科西嘉两地区 SO_4^{2-} , NO_3^- 含量较高,除了天然的因素外,尚与这两个地区所处的地理位置有关,地中海北面是欧洲重要的工业及居民区,大气污染严重,类似的情况亦发生在中国北部,随着国民经济发展的加速,我们对大气环境的冲击愈来愈大。据估计,到下世纪中叶,就大气环境污染而言中国可能居世界之首^[5,7]。

3.3.4 青岛和委内瑞拉绝大部分雨水 pH 值小于 5.6,这可能与 SO_4^{2-} , NO_3^- 含量较高有关。但这两个地区 SO_4^{2-} , NO_3^- 含量相差较大,青岛雨水的 $E_{\text{SO}_4^{2-}}$, $E_{\text{NO}_3^-}$ 是委内瑞拉的 3~5 倍,可是两地区 pH 值相差不大,这主要是因为青岛地区降水中 CaCO_3 量较高, CaCO_3 系统对酸度起一定的中和作用。

(未完待续)

黄海北部降水中氟的浓度变化^①

董 峻 王 剑 吕 翔 张 经

(青岛海洋大学海洋化学系, 266003)

收稿日期 1992 年 4 月 29 日

关键词 大气降水, 氟, 黄海

提要 1988~1992 年连续采集了黄海西北部的大气降水,分析样品中的氟而得到的 80 多个数据显示出大气降水中氟的平均浓度低于中国北方主要河流的氟平均浓度。在冬季,氟的浓度较其他季节高,这可能和降雨量减少以及人为因素等密切相关。目前还难以估算出人为因素对氟在降水中化学行为的影响程度,但数据显示出人口密集地区降水中氟的浓度明显高于人口稀疏的自然地带。

氟是地球表面分布最为广泛的 20 种元素之一,由于其特殊的化学和对动植物生理影响的特性,长期以来,氟在环境中的行为一直为人们所重视。众所周知,氟能被动植物吸收和储