

热带西太平洋定点海域降水的 化学特征研究*

宋金明 李鹏程

(中国科学院海洋研究所, 青岛, 266071)

摘 要

对热带西太平洋定点(4 S, 156 E)海域长达4个月的降水化学调查,研究了降水中化学成分的变化特征、连续性与断续性降水过程和西风暴发事件(WWBE)及大风暴降雨过程中降水的化学成分。结果表明:定点海域(4 S, 156 E)纯“海洋性”降水的pH为5.55,其Mn/Fe比值为0.54,Cl⁻与SO₄²⁻是降水中最大量的离子;连续性降水pH呈“ ”型分布,Eh呈“ ”分布,总-2价硫的浓度ΣS(-)呈降低分布,且最后趋于稳定,SO₄²⁻,NH₄⁺,PO₄³⁻等在降雨开始后一段时间出现最大值,呈现与其它组分相反的行为;断续性降水pH,Eh趋于升高。西风暴发事件(WWBE)期间,绝大多数组分在降水中浓度高于WWBE发生前、后的浓度,而NH₄⁺低于WWBE发生前、后的浓度,PO₄³⁻,SiO₃²⁻则是低于WWBE发生前的浓度,而高于发生后的浓度,大风暴降雨Cl⁻,SO₄²⁻的浓度比正常降雨时可高达数倍,说明海上大风暴使大量海水滴被卷入空中,又随降雨落下,这时的降水pH也有显著增高。

关键词: 降水化学,热带西太平洋定点海域(4 S, 156 E), 西风暴发事件(WWBE)。

1 引 言

降水作为全球物质循环研究的重要组成部分,受到各国不同学科众多科学家的重视,其研究报道甚多,从降水前大气气溶胶的形成、碰并、清洗,到降水后对生态环境的影响,可以说是渗透到了多个方面^[1-10],尤其是近30a来,工业的迅速发展,许多地区出现了大面积的酸雨,造成了生态环境的破坏,降水化学研究更加受到人们的重视,而且在研究深度上也有许多突破,随着新技术的应用,各种云下过程,各种雨滴谱的降水化学,酸化的化学动力学过程等都有新进展。降水化学过程作为全球变化研究的重要组成部分,其研究具有重要的科学意义和实际价值。

近年来,降雨化学研究大多集中于陆地降水,随着海洋调查的深入,海洋降水研究也时有报道,特别是近几年中国开展西太平洋科学考察以来,陆续有一些有关西太平洋降水化学的报道^[1],大多是报道西太平洋不同航线或测站上降水中的化学组分,至今还没有见到西太平洋定点长周期降水化学的研究报道,特别是一些特殊气象事件期间降水化学报道更为少见,本文报道了定点(4 S, 156 E)长达4个月的降水化学观测资料,研

* 初稿时间: 1995年8月22日; 修改稿时间: 1996年11月10日。

资助课题: 国际合作TOGA-COARE 资助。

究了定点海洋降水的化学特征和西风暴发事件(WWBE)期间降水中化学组分的变化,这对研究海洋上的降雨过程,化学物质的湿沉降和大气-海洋的物质循环研究有重要的意义。

2 取样与分析

1992年11月“科学一号”调查船到达TOGA-COARE的IOP观测点(4 S, 156 E)并抛锚,在这附近的海域是地球上最大的海洋“暖池”,这里的海-气相互作用异常强烈,是研究大气-海洋物质交换的理想场所,在进行海洋观测的同时,对降雨进行取样观测。每次降雨用硬质聚乙烯材料制成的清洁的塑料盆取样,使用前用蒸馏水冲洗数遍,测定中用同样的蒸馏水作空白对照。收集盆放于船最高层的向风处,以防船上排放废气的污染,而后立即用玻璃电极,铂片电极,Ag-Ag₂S膜电极和饱和甘汞电极测得雨水的pH, Eh, Es,用Es和pH可计算雨水中-2价硫的浓度($\sum S(-)$)^[5],然后用磷钼蓝分光光度法测定PO₄³⁻,硅钼蓝分光光度法测定SiO₃²⁻,磺胺-盐酸萘乙二胺偶氮分光光度法测定NO₂⁻,次溴酸钠氧化偶氮比色法测定NH₄⁺,邻菲罗啉分光光度法测定Fe²⁺,甲醛肟分光光度法测定Mn²⁺,BaCl₂-PVA浊度法测定SO₄²⁻及AgNO₃比浊度法测定Cl⁻,雨量(h, mm/h)用雨量计测得。4个月共收集17次降雨的27个雨水样品,其中1992年11月取4个样品,12月取12个样品,1993年1月取6个样品,2月取5个样品。

3 结果与讨论

3.1 定点(4 S, 156 E)降水中的化学组分

3.1.1 降水中的化学组分及其相关分析

表1是(4 S, 156 E)海上降水化学组分的分析结果,从平均结果看,Cl⁻及SO₄²⁻是降水中最大组分的离子。N, P, Si营养组分以NH₄⁺为最高,从月份来看,组分最大值出现的月份不同: Mn²⁺, PO₄³⁻, SiO₃²⁻, SO₄²⁻出现在11月; Fe²⁺, Eh出现在12月; Cl⁻, NO₂⁻出现在1月; NH₄⁺, $\sum S(-)$, pH出现在2月,反映了降水中组分的来源及影响因素的不同。

从表1中数据可得出,在4个月中,降水的Mn/Fe比分别为0.846, 0.306, 0.620, 0.373,平均值为0.536,即在开阔水体中Mn/Fe < 1,这和作者在开阔水体中得到的Mn/Fe比值小于1的结果是一致的^[7]。表2是开阔水体中的Mn/Fe比值。

表3是定点海域(4 S, 156 E)雨水中化学成分的相关分析结果。由表3可见,有些组分间的相关性良好,如Fe²⁺与 $\sum S(-)$ ($\gamma = 0.9911$), Fe²⁺与 $\sum S(-)$ 均为还原性组分,其产生机制相似,其相关性良好; NO₂⁻与NH₄⁺的 $\gamma = -0.9769$,一般认为NO₂⁻由NH₄⁺氧化而成,所以其负相关性良好; PO₄³⁻与SiO₃²⁻的 γ 为0.9469, P, Si作为营养组分,其生物特性相似,正相关明显。降雨强度h的相关分析表明: SO₄²⁻, NH₄⁺, pH, $\sum S(-)$ 等与h有一定的负相关,而其它组分则呈正相关。从Fe²⁺, Mn²⁺与pH, Eh相关的分析可见,Fe²⁺对氧化还原敏感性(Eh)强于Mn²⁺,而Mn²⁺对酸碱性(pH)敏感性强于Fe²⁺,这与作者以前得到的结论是一致的^[5]。

3.1.2 降水的酸度

从表1可知,在4个月中11月份降水的pH最高达6.25,2月份降水pH最低为5.01,4个月中pH算术平均值为5.60,雨量加权平均5.55。(4 S, 156 E)离陆地较远,可认为其上的云很少经过陆地,是较“典型”的“海洋性”降水。肖辉等^[1]研究西太平洋海域“海洋性”降水pH为5.73,显然比定点海域(4 S, 156 E)高,其 $[H^+]$ 可低52%,说明,在观测期间(4 S, 156 E)降水中有更多的致酸组分或碱性组分含量较低。以往西太平洋“海洋性”降水的 SO_4^{2-} 平均为7.34mg/L,而定点海域(4 S, 156 E)的 SO_4^{2-} 平均为16.68mg/L。通常认为硫是湿沉降中最重要的致酸物质^[4],定点海域(4 S, 156 E)降水中高 SO_4^{2-} 可能是造成该海域“海洋性”降水酸度增高的主要原因。

3.2 连续性与断续性降水过程化学成分的变化规律

3.2.1 连续性降水过程

表4是在定点海域(4 S, 156 E)于1997年12月采集的4次连续降雨(取平均值)1h内取三次样的降水化学成分,可以看出降水中绝大多数组分在降雨的初期浓度最高,如 Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cl^- , SiO_3^{2-} , NO_2^- , $\Sigma S(-)$ 等;一些组分在降雨中期浓度最高,如 SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NH_4^+ 。 NH_4^+ , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} 在降雨的第二个20min内浓度比第一个20min增加60.6%, 32.7%, 4.0%,而其它组分则是降低0-22.6%。

表4 连续性降雨过程中化学成分的变化

降雨采样时间段	pH	Eh	Fe^{2+}	Mn^{2+}	SO_4^{2-}	Cl^-	$\Sigma S(-)$	PO_4^{3-}	SiO_3^{2-}	NO_2^-	NH_4^+
0-20min	5.37	408	0.021	0.0062	11.37	68.10	12.30	0.550	1.123	0.221	2.946
20-40min	5.33	421	0.021	0.0056	15.09	65.36	11.44	0.572	0.967	0.171	4.731
40-60min	5.59	402	0.012	0.0005	6.92	11.26	10.79	0.531	0.612	0.163	3.319

基于实测数据的分析,元素最易出现在开始降水中的顺序是 NO_2^- (22.6%) SiO_3^{2-} (13.9%) Mn^{2+} (9.7%) $S(-)$ (7.0%) Cl^- (4.2%) Fe^{2+} (0%) (括号内的百分数为降雨开始20min后比刚开始降雨时浓度降低的数值),最难出现在降水中顺序是 PO_4^{3-} (4.0%) SO_4^{2-} (32.7%) NH_4^+ (60.6%) (括号内的数值为第二个20min内降雨比刚开始降雨时浓度增加的百分数)。

3.2.2 断续性降水化学成分的变化

断续性降水指两次降雨时间不超过一昼夜的两次降雨,1992年12月9—10日两天内观测了3次降雨,研究了其中某些组分的变化特征。图1是3次降雨过程中pH, Eh, $S(-)$ 的变化图。可见对每一次连续降雨,pH呈“V”型分布,这和陆地降水得到的“V”分布是相似的。Eh基本是降雨开始较低,而后升高,再又降低,呈“”分布。 $S(-)$ 在断续降雨中,开始时浓度最高,而后降低,并趋于稳定($9.60 \pm 0.50 \mu mol/L$)。图2是3次降雨pH, Eh的分布。可见,在断续性降雨中,pH呈增加趋势到后来趋于稳定,Eh呈升高趋势,Eh与 $S(-)$ 呈相反分布,正说明了 $S(-)$ 在还原环境下产生的机理。

3.3 西风暴事件(WWBE)期间降水的化学特征

3.3.1 西风暴事件期间的降水

在赤道太平洋附近是所谓的“无风带”,即年平均风速很小,但在每年的11月份至次年

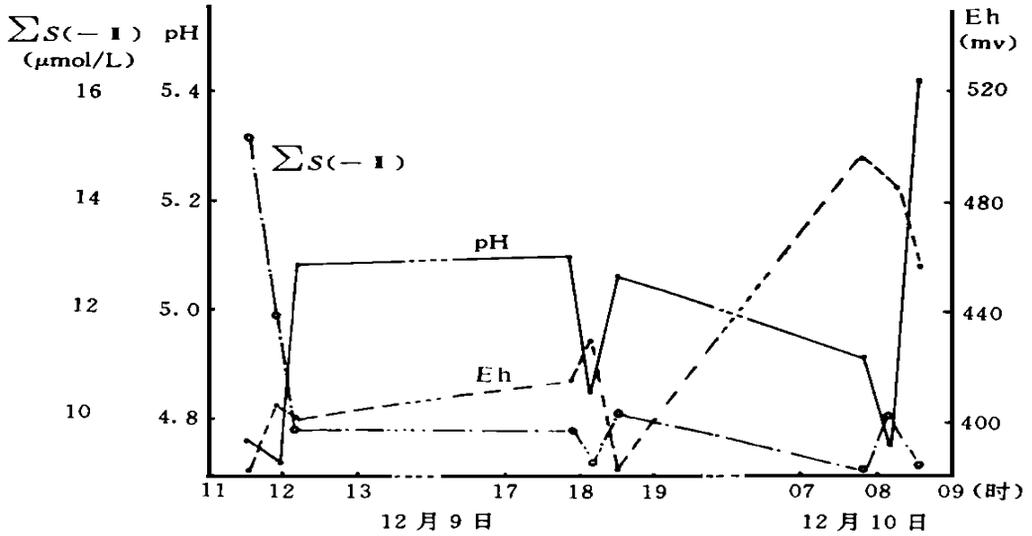


图1 3次断续性降水过程中pH值、氧化还原电位值Eh及总-2价硫浓度 $S(-II)$ 随时间的变化

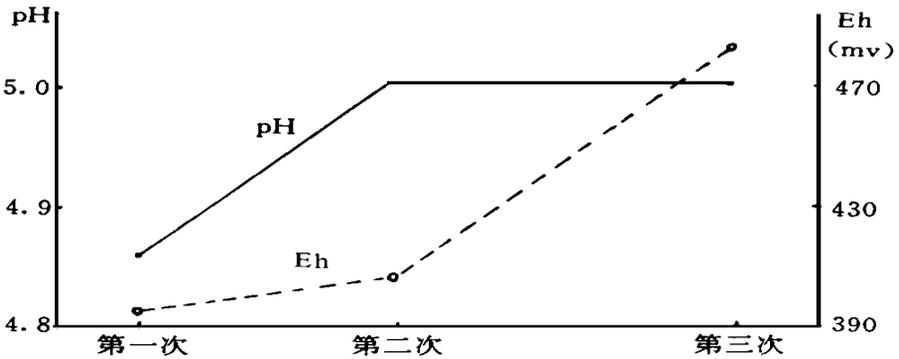


图2 两天内3次降水 pH 值与氧化还原电位 Eh 的变化趋势

的2月期间,常会出现连续反常高频的强西风,每年持续天数不一,在165°E赤道附近的北半球约为半个月,南半球有时可达3个月,这就是“西风暴发事件(Westerly-Wind Burst Event)”。1992年12月20日,WWBE开始,1993年1月4日晨结束,历时15d,这时的气象特征是多日维持低气压,连续阴雨,多日强西风,西风最大瞬时风速达26m/s,海面浪高4—5m,这期间取得4次降水的6个样品。表5是WWBE开始前后及发生期间的化学成分变化。由表5可见大部分组分在WWBE期间降水中浓度最高,只有 NH_4^+ 低于发生前后, PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} 则是低于发生前,而高于发生后的浓度,这和连续性降水 NH_4^+ , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} 的反常表现类似。

表5 WWBE 发生前后及期间降水化学成分和变化

成分和成分变化	样品数	pH	Eh	Fe ²⁺	Mn ²⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	PO ₄ ³⁻	SiO ₃ ²⁻	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺	S(-)
WWBE 发生前	13	5.36	410.6	0.014	0.0067	15.49	29.81	0.573	0.904	0.187	3.847	11.22
WWBE 发生期间	6	6.21	388.8	0.020	0.0091	19.66	113.73	0.501	0.724	0.349	2.983	14.30
WWBE 发生后	8	5.32	399.5	0.013	0.0057	11.38	73.30	0.348	0.052	0.222	3.928	13.08
比发生前的 成分变化(%)		15.9	-5.3	42.9	50.7	26.9	291.3	-12.6	-19.9	86.6	-22.5	27.5
比发生后的 成分变化(%)		16.7	-2.7	53.8	77.2	72.8	55.2	44.0	1292.3	57.2	-24.1	9.3

3.3.2 反常的风暴对降水组成的影响

降水观测表明,反常的大风暴对降水的化学成分影响甚大。1992年12月22日的大风暴降雨中的 Cl⁻ 达107.70 mg/L,比正常降水中的25.58 mg/L 增加了3.2倍;SO₄²⁻ 为22.00 mg/L,比6.75 mg/L 增加了2.3倍;pH 达6.82,比前次降雨5.10增加了1.72个 pH 单位。1993年1月3日大风降雨 Cl⁻,SO₄²⁻ 分别为188.68 mg/L 和41.28 mg/L,比正常降水分别增加6.4倍与5.1倍,这可能是大风暴携带起大量的海水滴卷向空中,又随降雨落下,使降水中 Cl⁻,SO₄²⁻ 成倍增加,pH 也有显著增加,其它组分变化不大。

4 结 语

定点(4 S, 156 E)海上降水化学成分研究表明:

1. Cl⁻,SO₄²⁻ 是降水中最大量的离子,Fe²⁺ 与 S(-),PO₄³⁻ 与 SiO₃²⁻ 呈正相关,NO₂⁻ 与 NH₄⁺ 呈负相关,SO₄²⁻,NH₄⁺,SO₄²⁻, S(-) 与降水强度有一定的负相关,而其它组分呈正相关。对 Fe²⁺ 而言,与 Eh 相关性好于 pH,而 Mn²⁺ 与 pH 相关性好于 Eh,说明 Fe²⁺ 的存在更依赖于 Eh,Mn²⁺ 的存在更依赖于 pH。降水中 Mn/Fe 比为0.54,作为纯“海洋性”降水 pH 为5.55。

2. 连续降水观测表明,绝大多数物质在降雨开始时浓度最高,但 NH₄⁺,SO₄²⁻,PO₄³⁻ 是在降雨开始后一段时间浓度最高,表明这些组分的产生、清洗的最大量是在降雨开始后。连续降雨 pH 呈“V”型分布,Eh 呈“”分布,S(-) 则随着降雨时间加长,浓度降低,且最后趋于稳定;对断续性降水 pH,Eh 呈增加趋势,且最后较稳定。

3. 西风暴事件(WWBE)期间大部分组分浓度高于 WWBE 发生前后的浓度,只有 NH₄⁺,在 WWBE 期间降雨中低。大风暴降雨,由于海水滴随风进入空中又落于地面上,使得 Cl⁻,SO₄²⁻ 成倍地增加,pH 也有显著地提高。

参考文献

- [1] 肖辉,沈志来,黄美元. 陆上物质的远距离输送对西太平洋热带海域降水化学组成的影响. 环境科学学报, 1995, 15(1): 16-22.
- [2] 彭红,秦瑜. 降水对气溶胶离子消除的参数化. 大气科学, 1992, 16(5): 622-630.
- [3] 宋金明,李鹏程等. 大气污染物 SO₂对雾水酸度的控制作用. 海洋科学, 1994, (5): 50-58.
- [4] 宋金明,詹滨秋等. 中国酸性沉降物致酸机理的研究. 中国科协首届青年学术年会论文集(理科分册). 北京: 中国科技出版社, 1992. 600-610.

- [5] 宋金明. 海底铁锰氧化还原过程的模拟研究. 环境化学, 1991, 12(1): 29- 35.
- [6] 张维, 邵德民, 沈爱华. 层状云云水和雨水的酸度及化学组成. 酸雨与农业. 北京: 中国林业出版社, 1989. 49- 54.
- [7] Song Jinming. Thermodynamic behaviour and enrichment characteristic of Fe and Mn in sediment interstitial waters of the East China Sea. Proceeding of the 2nd International Symposium on Marine Sciences of the Yellow Sea. Qingdao: Qingdao Ocean University Press. 1992. 103- 113.
- [8] Millero F J. The physical chemistry of natural waters. Pure Appl Chem, 1985, 57: 1015- 1029.
- [9] Gradel T E. Chemical in sights into the interactions of the atmosphere with metals. Mar Chem, 1990, 30: 123 - 146.
- [10] Charlson R J, Rodhe H. Factors controlling the acidity of natural rainwater. Nature, 1982, 295: 683- 685.

CHEMICAL CHARACTERISTICS OF RAINWATER IN THE TROPICAL WEST PACIFIC (4 S, 156 E)

Song Jinming Li Pengcheng

(Institute of Oceanology, Academia Sinica, Qingdao, 266071)

Abstract

This paper deals with the characteristics of rainwater chemical composition including continuous and intermittent rainwater, raindrop processes in Westerly-Wind Burst Event (WWBE) and in strong windstorm at the point of tropical west Pacific (4 S, 156° E) from Nov. 1992 to Feb. 1993. The results show that the pH value of pure "marine" rainwater is 5.55 and its Mn/Fe ratio is 0.54 at 4 S, 156 E. Cl⁻ and SO₄²⁻ are the main ions in rainwaters. The distribution of pH is the shape of "V" and Eh " ". S(-) has a decrease tendency with time and it tends to constant at last in continuous raindrop process. The pH and Eh have an increase tendency in intermittent raindrop process. The maximums of SO₄²⁻, NH₄⁺, PO₄³⁻ et al. occur after raindrop and maybe they are sub-products in raindrop process. The inverse behaviour of NH₄⁺, PO₄³⁻, et al. to the other ions demonstrate that the mechanism of NH₄⁺, PO₄³⁻, SO₄²⁻, SiO₃²⁻, S(-) produce and wash is different from the other ions in rainwaters. The concentrations of most components during WWBE are higher than those of raindrop occurred before and after WWBE, but NH₄⁺ is different. The concentrations of Cl⁻ and SO₄²⁻ in strong windstorm raindrop process are several times normal raindrop, and the pH value has a distinct increase. This proved that seawater was carried by strong windstorm to air and dropped with raindrop.

Key words: Rainwater chemistry, The point at tropical west Pacific (4 S, 156 E), Westerly-Wind Burst Event (WWBE).