

西南地区云水和雨水化学组成的比较 ——聚类分析法*

沈 济 赵倩雪 张宝珠 佟玉芹

(中国科学院生态环境研究中心)

范增华

(贵州省环境科学研究所)

陈攀江

(四川省环境科学研究监测所)

摘 要

用聚类分析法比较了西南地区云水和雨水的化学组成。组成中若包括如 H_2O_2 , S(IV)等活性组分,云水组成不同于雨水组成,因为云水中 H_2O_2 浓度高。若其中不包括活性组分,云水组成类似于典型农村地区或城市上风点除第一分段雨样外的分段降雨组成。重污染区,如贵阳市区和重庆市区的降雨组成不同于云水组成,云下洗脱对该地区的降雨酸化可能起着重要作用。观察到云水、雨水组成在冷峰过境前后的不同。

降雨酸化很大程度上是通过云中和云下过程完成的。如果是云下过程为主,雨从云底降落到地面所需时间只有几分钟,只有浓度高、溶解度大的污染物和一些快速反应、快速过程在起作用。如果云中过程为主,上升的暖湿气流夹带着污染物成云,云的平均寿命有几小时,一些低浓度的污染物和一些慢反应都会起作用。如果云下过程为主,酸雨波及的范围仅为 SO_2 等的重污染区及其烟羽复盖区。如果云中过程为主,污染物将随云的成雨过程降落到较广的地区。比较空中云水和地面降雨化学组成,可以了解究竟是云中还是云下过程为主。

在模拟计算云下降雨洗脱痕量气体和颗粒物时,要求云底降雨组成的数据^[1];或者假设云水未被污染,用清洁地区采集的降雨组成代替^[2];或者用一次降雨过程中上风向农村点的降雨组成代替^[3]。在模拟云中过程时要求云水组成的数据进行核对。国外研究表明云水组成类似于降水组成^[4]。如果在地面上真的能采集到云水的代替品,就可以积累相当多的资料,以免租用昂贵的飞机采集云水。因此,问题的关键是特定条件下地面采集的降雨是否能真正代表空中的云水,或者近似到什么程度。

1989年9,10月以成都、重庆、贵阳为基地、进行了空中地面降水化学综合观测,用飞机采集了上百个云样,地面上采集了更多的分段降雨组成,从而有可能进行不同地

* 国家自然科学基金资助项目

点、不同条件下采集的降雨组成与空中云水组成的比较,以评价代替品的近似程度,估计云中、云下过程的相对重要性。

本文用所谓“黑盒子”的统计方法——聚类分析法比较云水、雨水的化学组成。

实 验 部 分

1989年9,10月以成都、重庆、贵阳为基地对四川省和贵州省主要地区进行了空中地面降水化学综合观测,空中用双水獭飞机采集云水。当飞机在这三个地方飞行时,地面布点采集分段降雨。

当飞机以成都为基地飞行时,在成都市四川省环保监测所六楼顶、5 km的南郊、峨嵋山顶的干佛顶、沉香阁及夹江北的农村设点采集分段雨样。1989年10月在青藏高原的二郎山采集雪、在海罗沟采集了冰和雪,以代表西南地区的清洁对照点的降水。

重庆位于大巴山之余脉、大娄山之北麓,四川盆地的东南角,长江和嘉陵江的汇合处,地貌呈现东北—西南走向的长条状山脉,高低错落,崎岖不平。根据重庆地形、地貌特点,在市区、重庆北100km外的合川县涪江水文站和重庆南100km的四面山三处设点,以手工采集分段雨样。在重庆市的10—20km的东、南、西、北近郊,长生、人和、白市驿机场和鱼洞设置被动式分段降雨采样器^[5]。

在贵州省的贵阳市区和娄山关设点手工采集分段雨样。

云样和手工采集的分段雨样测定pH,电导, H_2O_2 ,S(IV)和常规离子组成,被动式分段降雨采样器采集的雨样只测定pH,电导和常规离子组成。

聚 类 分 析 法

设 x_{ij} 为变量 i 在 j 次观测中的数值, $i=1\cdots\cdots N$, $j=1\cdots\cdots M$, N 为变量总数, M 为观测的总次数。每一次观测为在 N 维变量构成的多维空间中的一个点,观测点1,2在多维空间的距离为 $D_{1,2}$

$$D_{1,2} = \sqrt{\sum_{i=1}^N (x_{i1} - x_{i2})^2}$$

称点1,2的欧基里德距离。所谓“聚类分析”就是根据多维空间的欧基里德距离将观测进行分类(依聚类分析不同算法,可以取欧基里德距离平方等等)。欧基里德距离小的分为一组,组内平均,再计算组间的欧基里德距离,循环下去直至将所有的观测都进行分类。本文用SPSSPC统计程序包中欧基里德距离平方的经典算法进行计算的^[6],在绘制聚类分析树形图时程序包又自动重新标度各观测值之间及各组之间的距离。

聚类分析之前首先将数据标准化,当云水、雨水中离子浓度低于最低检测限时,用最低检测限的二分之一代替,然后将数据取对数,作为数据表代入统计程序包进行计算。

进行聚类分析时一次观测中如有一个变量漏测,就不统计这次观测(称LISTWISE)。计算中包括的变量越多,刻画的事件越真实,但由于缺少数据,被拒绝进行统计的观测

次数就越多。另一方面，计算时又要尽可能多的观测次数以表达更多的环境变化情况。折衷方案是一个数据表分两组进行计算，一组变量为 H_2O_2 , $S(IV)$, 电导, H^+ , F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 浓度以代表包括更多的变量，简称包括 H_2O_2 的一组，另一组变量为 H^+ , F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , K^+ , Na^+ 浓度，以代表包括更多的观测次数，简称不包括 H_2O_2 的一组。

有时云水的样品数加上雨水的样品数已很大，在聚类分析时使工作容量超过程序包允许容量，致使计算中断。另一方面，一些样品组成相近，没有必要分那么细，例如，如果分段的时间间隔很小，分段降雨组成非常接近，完全是人为的。显然，聚类分析时欧基里德距离很小，归于一小小组，再与其他观测组合。如果人为的少分几段，可以得到基本结构相同的更简洁的聚类分析树形图。这样，将这些分段雨样雨量加权平均也应得到基本结构相同且更简洁的树形图。

因此，首先将云水、雨水的数据库分别标准化。进行聚类分析，找出欧基里德距离小的观测，在这些观测中根据采样时间、采样地点的不同，再分成小小组，在小小组内如果是雨水，进行雨量加权平均，如果是云水，就进行简单的平均。然后云水、雨水数据库合并、标准化、进行聚类分析。就这样，得到的聚类分析树形图仍很繁杂。简明起见，本文的聚类分析树形图只给出主框架，变量元只给出小小组内一次观测的编号以代表该小小组。101—148为成都地区上空采集的云样，201—239为重庆地区云样，301—342为贵阳地区云样。401—430为贵阳地区地面采集的分段雨样，511—532为成都地区的分段雨样，601—730为重庆地区采集雨样。

结 果 与 讨 论

成都地区上空采集的云样中含有相当量的 H_2O_2 ，地面采集的降雨中 H_2O_2 浓度都在最低检测限以下，包括 H_2O_2 的云水、雨水聚类分析树形图（图略）非常明显的分为两类，互不相混。

重庆地区云样，雨样包括 H_2O_2 的聚类分析树形图如图 1。分两大类，从 623 至 601 为重庆市区采集的雨样， H_2O_2 浓度低于或接近最低检测限。另一类从 674 至 203 是郊区、农村地区采集的雨样和重庆地区上空采集的云样，包括重庆市区上空、农村、郊区上空。没有发现云样、雨样同时分在欧基里德距离比较近的小小组内。

图 2 是贵阳地区包括 H_2O_2 的云水、雨水聚类分析树形图，从 404 至 426 全部是分段雨样，从 333 至 308 全部是云样。显然，云水和雨水非常明显地分为两大类，互不相混。

因此，若考虑云水、雨水内活性组分 H_2O_2 , $S(IV)$ 等，雨水组成不同于云水组成，不能用地面采集的雨水简单地代替云水组成。

贵阳地区不包括 H_2O_2 的云水、雨水聚类分析树形图如图 3。分两大类，一类从 404 至 401 代表在贵阳市区采集的雨样。404, 414 和 413 共代表在贵阳市区采集的第一分段雨样后的 10 个分段雨样，401 代表两个第一分段雨样。显然，第一分段降雨组成不同于其后的分段降雨组成。

另一类从 338 至 329 为娄山关采集的雨样和贵阳地区采集的云样。在这一类中有些云

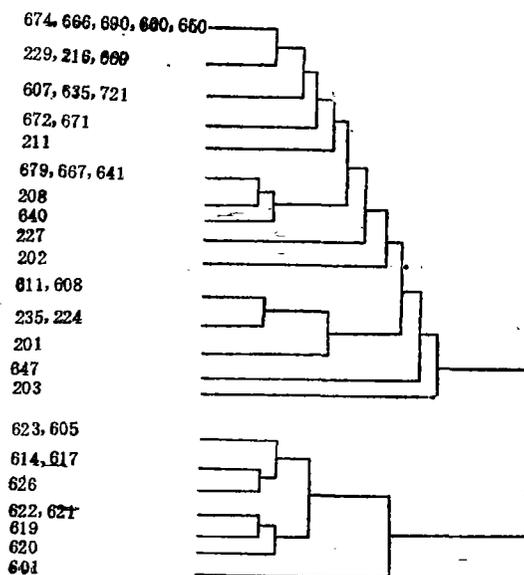


图 1 重庆地区包括 H_2O_2 的云水、雨水组成聚类分析树形图

Fig. 1 The Cluster Analysis Dendrogram of cloud water and rain water composition in Chongqing area, H_2O_2 included

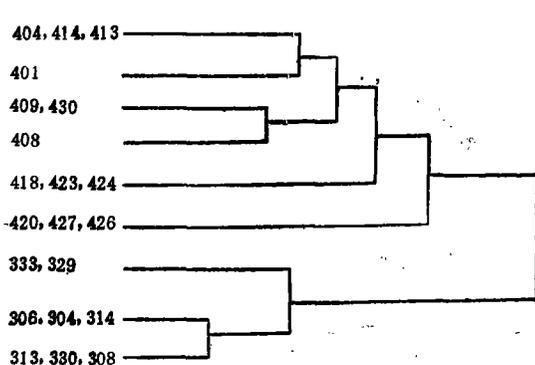


图 2 贵阳地区包括 H_2O_2 的云水、雨水组成聚类分析树形图

Fig. 2 The Cluster Analysis Dendrogram of cloud water and rain water composition in Guiyang area, H_2O_2 included

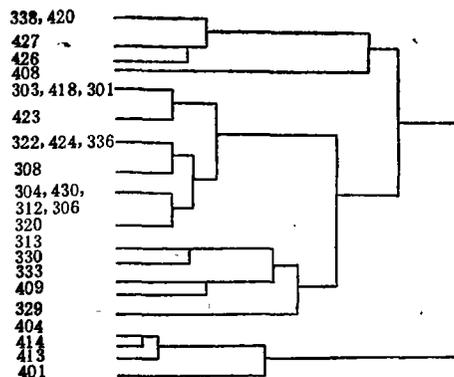


图 3 贵阳地区不包括 H_2O_2 的云水、雨水组成聚类分析树形图

Fig. 3 The Cluster Analysis Dendrogram of cloud water and rain water composition in Guiyang area, H_2O_2 not included

样和雨样间的欧基里德距离相当小，被分在一个小小组。

338, 420分在一小小组，338为10月17日9:55在贵阳上空2400—3000m采集的云样，420代表10月15日在娄山关采集的第一分段外的六个分段雨样，都是偏中性、各离子组分浓度不高、比较清洁的云水、雨水。

303, 418, 301小小组分别代表10月13日、14日、17日在贵阳、贵阳机场、六桶镇上空采集的中性、微酸性 ($\text{pH} = 5-6$) 四个云水样, 和10月15、16日在娄山关采集的中性、微酸性四个分段雨样。离子组分浓度略高于420组。

322, 424, 336小小组分别为10月15日、17日在贵阳—贵阳机场上空采集的三个酸性云样, 及10月15日在娄山关采集的一个酸性分段雨样, 而离子组分浓度并不高。

304, 430, 312, 306小小组分别代表10月14日至17日在贵阳地区上空采集的14个中性、微酸性云样, 和10月16日在娄山关采集的一个微酸性 ($\text{pH} = 4.7$) 的分段雨样, 各离子组分浓度都不高。

由以上结果看出: 贵阳市区采集的分段降雨组成不同于娄山关等农村的分段降雨组成, 也不同于云水的组成。贵阳市区的第一分段降雨组成不同于其后的分段降雨组成。不包括 H_2O_2 在内, 各种程度污染的云水组成可以在娄山关等农村地区找到相对应组成的分段降雨。但是, 包括 H_2O_2 在内, 云水组成不同于地面分段降雨组成。因为云水中含有更多的 H_2O_2 , 降雨中含 H_2O_2 少, 有时还含有 $\text{S}(\text{IV})$ 。因此, 可以推论, 降雨酸化重要氧化剂 H_2O_2 可能主要来自云水。重污染区贵阳市区的降雨酸化可能云下过程起着很大作用, 云下过程对第一分段降雨起着更重要的作用。

图4是成都地区不包括 H_2O_2 的云水、雨水聚类分析树形图。除个别例外, 云水、雨水各自形成自己的欧基里德距离小的小小组, 然后云水、雨水再组合成组。

总的来说, 图4分两大类, 一类是污染严重的, 另一类是相对清洁的。在污染严重的一类内又可以再分两组, 每组又可以分成两小小组, 在清洁的一类内可以分成三组。

101至111为污染严重的一小组, 代表9月22日、23日飞机在成都地区双流、广汉、彭县、夹江等上空采集的10个云样, 9月26日在夹江采集的三个雨样, SO_4^{2-} , Cl^- , NH_4^+ 浓度都在百 $\mu\text{mol}/\text{l}$ 以上的量级, NO_3^- , K^+ , Na^+ 浓度都在几十 $\mu\text{mol}/\text{l}$ 的量级, 云水呈酸性, pH 为3点几, 雨水中由于碱性物质多, 呈中性。

另一组污染严重的从139至516代表9月24日在彭山—夹江上空, 9月29日在双流—益宁上空采集的三个云样, 9月24日、9月27日、9月30日在成都市区、9月24日在夹江采集的雨样, SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , Na^+ 浓度都在百 $\mu\text{mol}/\text{l}$ 以上量级, K^+ , Na^+ 浓度都在几十 $\mu\text{mol}/\text{l}$ 量级, 呈酸性 pH 为4左右, 有些雨水样品中由于碱性物质多, 呈中性。

113—122为一组污染云, 代表9月23日至29日在成都地区上空, 采集的19个云样, SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 分别平均为73, 13, 30 $\mu\text{mol}/\text{l}$, H^+ , NH_4^+ , K^+ , Na^+ 分别平均为71, 29, 27, 41 $\mu\text{mol}/\text{l}$ 。

520—519为一组污染雨, 代表9月26日在夹江采集的五个分段雨样, SO_4^{2-} , NH_4^+ 在几百 $\mu\text{mol}/\text{l}$ 量级, 大部份样品呈酸性。

525—513为非常清洁的降水, 分别代表9月26日在夹江采集的最后一个分段雨样, 9月26日在峨嵋山沉香阁采集的雨样, 和10月21日在海螺沟采集的冰冻, SO_4^{2-} 等离子浓度都在几 $\mu\text{mol}/\text{l}$ 或个别离子为几十 $\mu\text{mol}/\text{l}$ 的量级。

515—141为另一组比较清洁的云、雨样, 分别为成都市区省环保所9月24日夜间采集的第二分段雨样, 9月26日峨嵋山气象台的雨样, 9月26日夹江采集的后面几个分段雨样, 9月29日在安岳上空采集的云样,

115—528为又一组比较清洁的云、雨样,为9月25日至29日在成都地区上空采集的10个云样,9月26日在峨嵋山干佛顶采集的雨样, SO_4^{2-} 等离子浓度为十几 $\mu\text{mol}/\text{l}$ 量级。

9月25日前成都地区有一次冷峰过境过程,聚类分析将9月25日前污染严重的云样、分段雨样分别污染严重的一类,将9月25日后的云样、雨样分到比较清洁的一类,说明污染云、雨主要发生在冷峰过程前。

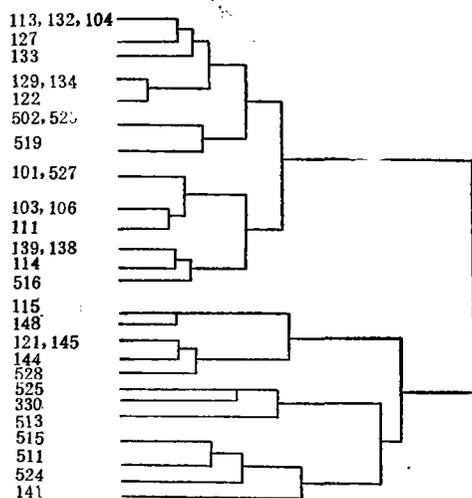


图 4 成都地区不包括 H_2O_2 的云水、雨水组成聚类分析树形图

Fig. 4 The Cluster Analysis Dendrogram of cloud water and rain water composition in Chengdu area, H_2O_2 not included

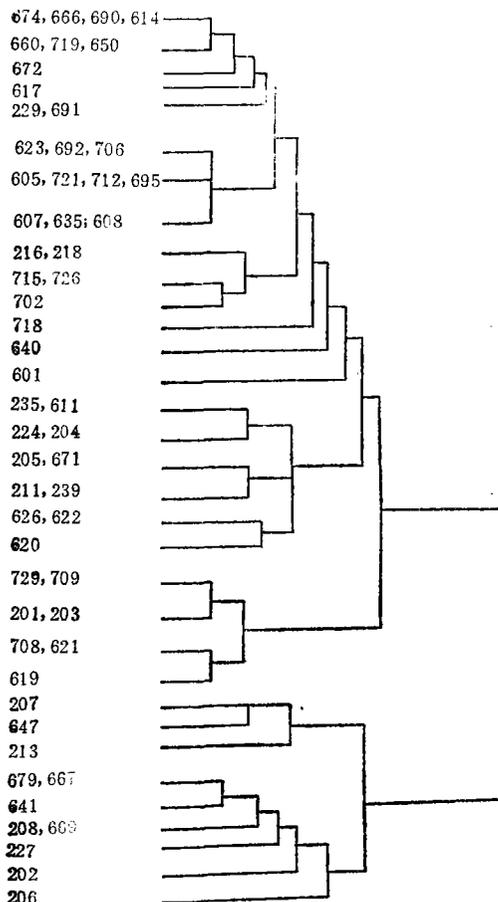


图 5 重庆地区不包括 H_2O_2 的云水、雨水组成聚类分析树形图

Fig. 5 The Cluster Analysis Dendrogram of cloud water and rain water composition in Chongqing area, H_2O_2 not included

图 5 是重庆地区不包括 H_2O_2 的云水、雨水组成聚类分析树形图。分两大类,在第一类中分两组,207—213称11组, SO_4^{2-} , H^+ 浓度为二三十 $\mu\text{mol}/\text{l}$ 量级, NO_3^- 浓度低于最低检测限,其他离子浓度为几个 $\mu\text{mol}/\text{l}$ 的量级。679—206称12组, SO_4^{2-} 在二十几 $\mu\text{mol}/\text{l}$ 量级, Na^+ 在十几 $\mu\text{mol}/\text{l}$ 量级,其他离子在几 $\mu\text{mol}/\text{l}$ 量级,为微酸性、偏中性的云样、雨样。在第二类中分五小组和三个独立观测,674—691成一组称21组, SO_4^{2-} 浓度从20 $\mu\text{mol}/\text{l}$ 至百 $\mu\text{mol}/\text{l}$, H^+ 浓度从20 $\mu\text{mol}/\text{l}$ 至百 $\mu\text{mol}/\text{l}$,其他离子浓度为二三十 $\mu\text{mol}/\text{l}$ 量级。623—608称22组, SO_4^{2-} 浓度在一百至二百 $\mu\text{mol}/\text{l}$ 量级, NH_4^+ 在几十至一百多 $\mu\text{mol}/\text{l}$ 量级,

H^+ 浓度在几十至一百 $\mu\text{mol}/\text{l}$ 量级，其他离子浓度在几十 $\mu\text{mol}/\text{l}$ 量级。216—702称23组， SO_4^{2-} 在二三十 $\mu\text{mol}/\text{l}$ 量级， H^+ 浓度在二三十 $\mu\text{mol}/\text{l}$ 量级，其他离子浓度在十几 $\mu\text{mol}/\text{l}$ 以下量级。235—620称24组， SO_4^{2-} ， NO_3^- ， NH_4^+ ， H^+ 等离子浓度在百 $\mu\text{mol}/\text{l}$ 以上量级，其他离子浓度在几十 $\mu\text{mol}/\text{l}$ 量级。729—619称25组， SO_4^{2-} ， NH_4^+ 在百 $\mu\text{mol}/\text{l}$ 量级， H^+ 浓度在二三十 $\mu\text{mol}/\text{l}$ 量级，其他离子浓度在几十 $\mu\text{mol}/\text{l}$ 量级。21组与22组组合在一起再与23组组合，分别与718，640，601一层一层组合后，再与24组组合，最后与25组组合构成第二类。

在重庆市市区采集的分段降雨中，10月5日、7日、8日、9日的五个雨样被分到21组，九个雨样被分类到22组，是雨强较大的几场大雨的后部的分段降雨，相对而言，22组污染重。雨强较小或一场降雨的第一、第二分段降雨的五个样品被分到污染更重的24组和25组。

在合川采集的分段雨样中，10月7日采集的除第一、第二分段雨样外的其他分段七个雨样被分类到12组，另两个被分类到11组，这两组是相当清洁的。10月7日采集的后分段雨样和10月9日采集的部分雨样、共七个雨样，被分类到21组。10月6日、7日的第一、第二分段雨样和10月4日除第一分段雨样外的分段雨样，共八个雨样，被分类到22组。22组各离子浓度都高于12组，而10月4日第一分段雨样落到污染更重的24组。由合川采集的分段降雨化学组成的聚类分析看出，10月7日降雨相当清洁，10月4日降雨污染相当重，9日降雨介于两者之间。第一分段降雨（有时包括第二分段降雨）要比以后的分段降雨污染更重些，要升到更加污染的一类。

在四面山上采集的分段降雨中，六个被分到12组， $\text{pH}4.5$ 左右，其他离子浓度很低。十七个被分到21组，21组比12组离子浓度要高些。只有一个雨样被分到污染较重的24组，其他组很少出现四面山的雨样。

在重庆市的近郊有四个采样点，分类到相对清洁的21组、23组分别为三个和四个雨样，分类到污染较重的22组、25组分别为23个和10个雨样。相对清洁的雨样皆为第一分段以后的分段雨样。因此，重庆郊区降雨污染相当严重，重庆市区、近郊区的降雨酸化过程中云下降雨洗脱过程要重要得多。

在重庆地区采集的云样没有一个被分类到22组，该组主要是重庆市区、重庆市近郊区采集的雨样和合川采集的第一、第二分段雨样。因此，在重污染地区云下过程起重要作用。

除22组外其他各组中都有云样，虽然，在一组中采集云样的时间、地点不同于采集雨样的时间、地点，但是，云样和雨样都有各种程度的污染组成。因此，总的来看，重庆地区云水的酸化对降水酸化起着重要作用。

结 语

将西南地区空中地面降水化学综合观测的云水、雨水组成数据代入“黑盒子”的聚类分析统计程序包，得到很多统计信息，本文主要根据聚类分析树型图，结合降水化学讨论云水、雨水组成的比较及其酸化过程。由于云水中 H_2O_2 浓度高，云水组成明显区别

雨水组成, 如果考虑 H_2O_2 , S(IV)等活性组分, 不能用地面上采集的降雨组成代替云水组成。不包括 H_2O_2 等活性组分时, 贵阳地区上空的云水组成接近典型农村地区娄山关的后分段降雨组成。而对成都地区和重庆地区, 虽然有各种程度的污染(酸化)的云水、雨水, 但是, 云水组成和雨水组成尚有差别。因此, 考虑到云水中可能会有更多 H_2O_2 , 可以用典型农村或城市上风向的后分段降雨组成粗略地近似云水组成。在重污染的贵阳、重庆等市区, 由于云下降雨洗脱过程起重要作用, 使得这些地区的降雨组成比云水和典型农村地区的降水有明显的污染(酸化)。聚类分析也从另一个侧面看到, 成都地区降雨污染(酸化)主要发生在冷峰过境前; 云下过程对第一分段降雨组成的影响比较大。

参 考 文 献

- [1] 沈济, 赵倩雪, 赵殿五, 1989. 云下降雨洗脱痕量气体时S(IV)的液相氧化过程. 环境科学学报, 9(1): 11-19
- [2] 熊际翎, 史润选, 赵殿五, 1987. 云下二氧化硫洗脱与贵阳市降水中酸的来源. 中国环境科学, 7(3): 36-42
- [3] 沈济, 赵倩雪, 张晓山等, 1990. 贵阳地区二氧化硫与过氧化氢的关系和对降水的酸化——事件研究. 环境科学学报(英文版), 待出版
- [4] Daum P H, Kelly T J, Schwartz S E et al., 1984. Measurements of the Chemical Composition of Stratiform Clouds. *Atmos. Environ.*, 18 (12): 2671-2684
- [5] 沈济, 金云龙, 赵倩雪等, 1990. 被动式分段降雨采样器的结构、运行与应用. 大气环境, 5(4): 9
- [6] Norusis J M, 1983. SPSS/PC for the IBM PC/XT/AT, SPSS Inc.

1990年8月31日收到。

COMPARISON OF CHEMICAL COMPOSITION OF CLOUD-WATER AND RAINWATER OF SOUTHWESTERN CHINA—CLUSTER ANALYSIS APPROACH

Shen Ji Zhao Qianxue Zhang baozhu Tong Yuqin

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica)

Fan Zenghua

(Guizhou Institute of Environmental Sciences)

Chen Panjiang

(Sichuan Institute of Environmental Research and Monitoring)

ABSTRACT

The chemical composition of cloud-water and rainwater of Southwestern China is compared by Cluster Analysis Approach. If active components, such as H_2O_2 , S (IV), were included, the rainwater composition was very different from that of cloud-water, because of high level of H_2O_2 in cloud-water. If active components were not included the composition of cloud-water was similar to that of sequential rainwater samples, except the first one, collected at typical rural sites or suburb of upwind. The rainwater composition of heavy polluted region, for example Guiyang City and Chongqing City, was very different from that of cloud-water, the below-cloud scavenging might play an important role for the acidification of rain in the region. The difference of chemical composition of rainwater or cloud-water before and after a cold front was also observed.