

广元地区降水化学事件研究

沈 济 赵倩雪 佟玉芹 王德春 杨淑兰

(中国科学院生态环境研究中心)

陈攀江

(四川省环境科学研究监测所)

摘 要

本文报道1987年7月在四川省北部广元地区降水化学事件研究的结果,当一场大雨由北向南推进时,在广元地区观测到硫酸型酸雨,从降水化学特征推论,外地输送来的 SO_2 在云中和 H_2O_2 反应生成硫酸降落到该地区,在广元市区云下降雨洗脱 SO_2 使降雨进一步酸化,在郊区云下洗脱 NH_3 和颗粒物部分中和了降雨的酸度,然而,这次降雨事件中无论是酸沉降或是硫沉降主要来自降雨云。

广元市是位于四川省北部南北交通要道上的重镇,嘉陵江由北向南流过,江两岸分别为宝成铁路和川陕公路。1985年建市以来,工农业蓬勃发展,是一个有发展前途的重镇。

过去西南地区酸雨形成的研究重点在重污染的大城市^[1],对中小城市的研究较少。本工作的目的是在过去认为比较清洁的地区研究中等城市及其郊区酸雨形成的过程。另一方面,从科学上看,夏季当北方冷空气与南方暖气流汇合形成降雨时,大多数情况下降雨先从广元地区开始,由北向南扩展到整个四川盆地,在广元地区研究酸雨形成大气化学过程,有可能得到致酸物质有关输送和对广元地区降水的影响的基本数据,由此可分析云中、云下等成酸过程的相对重要性。

实 验 部 分

1987年6月7日至12日在四川省广元地区进行了野外降水化学综合观测,在广元市区居民区设点(点1),在广元市西北郊的郊区公园山顶上设点(点2),在东南方大约8 km的郊区设点(点3),另一点设在广元市北方大约24 km的嘉陵江畔(点4)。

在聚乙烯盆上复盖一张聚乙烯薄膜进行手工分段采集雨样,采样前用蒸馏水充分洗涤聚乙烯膜。在城区采样器放在高建筑物的屋顶上,在郊区放在远离建筑物、树木、植物的开阔地,置于板凳上,以避免不必要的沾污。用具塞聚乙烯瓶储存雨样,以供化学分析。

酶催化荧光法测定雨样中总过氧化物浓度^[2], West-Gaeke法测定雨样中 $\text{S}(\text{IV})$, pH计测量pH, 换算成 H^+ 离子浓度,用离子色谱法、原子吸收法测定 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- ,

K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} 和 Mg^{2+} .

SO_2 用四氯汞钾液吸收,用West-Gaeke法测定,每日四次,每次采样半小时,开始时间分别为07:00, 11:00, 15:00和19:00.

结 果 与 讨 论

1987年5、6月份广元地区干旱,7月8日到10日在广元地区降了一场大雨.由天气预报这次降雨过程是经西安、汉中、广元、四川盆地的一场跨几个省的大雨,是解除该地区初夏干旱的很重要的一场雨.观测期间主导风向为北风.在这期间有专人在采样点负责采集分段雨样,从一下雨就开始,因此,从各采样点开始降雨时间的先后也看出这场降雨是由北向南推进的.根据以上分析,采样点4对广元市而言是这场降雨的上风点.三天内在点2上采集的降雨量达90mm,使嘉陵江新店子水文站的水位上涨10m.因此,在工业尚未发达的地区研究一场大雨的降雨化学是有价值的.

SO_2 的观测是借助于四川省广元市环境保护监测站的常规监测.在点4上,5天20次观测中只观测到两次 $0.01mg/m^3$ (3ppbv),其他18次均低于最低检测限.在点2,3上,有过半数的样品低于最低检测限,最大值分别为15, 12ppbv,平均值都在 3 ± 3 ppbv的水平.在广元市区点1上, SO_2 浓度也不高,最大值为62ppbv,最小值为未检出,平均值为 18 ± 17 ppbv.总的看来,广元地区夏季 SO_2 污染不重,特别是在采样点4的山区,空气是非常清洁的.

表1—4列出四个采样点上分段降雨样的降雨量、化学组成及其雨量加权平均值.这次观测的绝大多数样品中 F^- , NO_3^- , $S(IV)$ 浓度低于最低检测限,未列出.其他离子组分浓度低于最低检测限时表示为NA,空白表示漏测数据.综合表1—4数据可以看出如下特点:

1. 在各采样点上都可以看出,第一分段降雨中的各离子组分浓度往往高于以后分段降雨中的各离子组分浓度.这可能是降雨洗脱痕量气体和碰并颗粒物所致.降雨不可逆洗脱痕量气体时大部分被洗脱在前期的降雨中^[3].降雨碰并大颗粒物的俘获系数大,大颗粒物的质量浓度高,大颗粒物中可溶性离子组分溶入雨水等过程也主要发生在降雨过程的前期.

2. 几乎所有雨样中都检出过氧化氢,最高值为 $35\mu mol/L$.点2和点4上雨量加权平均值超过 $10\mu mol/L$,在点3上大多数分段雨样中 H_2O_2 浓度大于 $10\mu mol/L$,只有一个雨量大的样品中 H_2O_2 浓度低,使雨量加权平均值为 $4.6\mu mol/L$.市区(点1)因受低层空气中 SO_2 的影响,降雨中 H_2O_2 要与洗脱的 SO_2 反应生成 H_2SO_4 ^[3, 4],使降雨中 H_2O_2 浓度降低,但仍能检出 H_2O_2 ,雨量加权平均值为 $2\mu mol/L$.

在这几天的降雨化学观测中,虽然广元市区的降雨中 H_2O_2 含量不算太高,但是在降雨中 H_2O_2 和 $S(IV)$ 的反应时氧化剂是过剩的, SO_2 是限制剂^[5].和贵阳、重庆等重污染区呈明显的对照,在那里 SO_2 是过量的, H_2O_2 等氧化剂是限制剂.

在广元地区的农村地区降雨中 H_2O_2 是过量的,输送来的 SO_2 加上当地排放的 SO_2 尚不够和 H_2O_2 反应.因此,增加输送来的 SO_2 和当地排放的 SO_2 可能会增加该地区降雨的

表 1 广元地区采样点1上分段降雨组成
Table 1 The sequential rainwater composition at site 1 of Guangyuan area (表中单位为 $\mu\text{mol/L}$)

日期 (月/日/年)	开始时间 (时:分)	结束时间 (时:分)	雨量 mm	雨强 mm/h	pH	H ₂ O ₂	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	H ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
07/08/87	18:15	19:40	5.89	4.16	4.05	3.10	NA	50.2	89.1	23.0	62.8	NA	34.9	2.9
07/08/87	19:40	20:30	1.81	2.18	4.21	10.40	0.1	70.0	61.7	29.3	80.0	18.7	38.2	2.9
07/09/87	01:20	02:10	4.53	5.44	4.54	1.65	NA	22.2	28.8	25.2	66.7	8.4	13.5	1.2
07/09/87	02:10	03:45	3.63	2.39	5.71	0.36	3.4	44.1	1.9	31.7	52.8	NA	55.9	18.1
07/09/87	03:45	07:00	2.04	0.63	4.32	0.23	0.0	54.5	47.9	22.2	121.7	NA	9.5	1.2
07/09/87	09:00	09:50	2.04	2.45	4.97	0.30	0.5	157.4	10.7	36.1	185.0	NA	65.1	10.7
07/09/87	12:30	13:30	4.76	4.76	3.98	0.16	NA	66.9	104.7	20.2	107.8	NA	13.5	1.2
07/09/87	17:40	18:00	5.67	17.00	4.08	1.65	NA	53.4	83.2	18.3	68.9	NA	22.4	1.2
07/09/87	23:00	07:00	4.08	0.51	3.53		94.9	33.0	295.1	21.7	81.7	11.5	28.4	2.5
07/10/87	07:00	14:00	9.52	1.36	5.05		10.6	29.5	8.9	16.3	54.4	NA	19.2	0.8
07/10/87	14:10	15:00	18.13	21.76	4.62		19.2	24.7	24.0	26.5	61.1	10.5	11.2	0.8
雨量加权平均					4.24	1.88	13.9	41.9	57.8	23.5	72.4	5.1	22.3	2.6

表 2 广元地区采样点2上分段降雨组成

Table 2 The sequential rainwater composition at site 2 of Guangyuan area (表中单位为 $\mu\text{mol/L}$)

日期 (月/日/年)	开始时间 (时:分)	结束时间 (时:分)	雨量 mm	雨强 mm/h	pH	H ₂ O ₂	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	H ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
07/08/87	18:00	20:00	11.33	5.67	5.45	17.60	4.8	32.1	3.5	56.5	35.0	49.4	24.4	2.1
07/08/87	20:00	20:20	0.52	1.56	5.69	35.60	5.9	41.9	2.0	60.4	38.3	45.5	35.9	3.7
07/09/87	01:00	01:40	1.31	1.97	5.67	4.55	18.5	73.1	2.1	72.6	65.6	49.4	44.9	5.3
07/09/87	01:40	02:20	3.74	5.61	4.47	1.70	NA	6.6	33.9	287.0	48.9	NA	2.5	0.4
07/09/87	02:20	03:20	1.54	1.54	5.57	0.48	12.6	31.6	2.7	41.7	38.3	45.5	37.4	4.5
07/09/87	03:20	05:50	3.08	1.23	4.30	1.00	NA	36.8	50.1	7.8	47.2	NA	5.0	0.8
07/09/87	08:00	12:00	8.61	0.86	4.24		NA	31.6	37.5	54.3	33.3	46.0	11.0	10.3
07/09/87	22:00	07:00	16.77	1.86	5.05		NA	4.0	8.9	82.6	66.7	NA	30.9	10.3
07/10/87	07:00	15:00	34.00	4.25	4.52		NA	8.7	30.2	41.7	35.1	47.3	4.5	0.8
07/10/87	15:00	23:00	9.07	1.13	4.50		NA	8.6	31.6	239.1	47.2	NA	3.0	0.4
雨量加权平均					4.59	10.88	1.7	23.0	25.4	81.9	43.9	30.4	13.7	3.7

表 3 广元地区采样点3上分段降雨组成
Table 3 The sequential rainwater composition at site 3 of Guangyuan area(表中单位为 $\mu\text{mol/L}$)

日期 (月/日/年)	开始时间 (时:分)	结束时间 (时:分)	雨量 mm	雨强 mm/h	pH	H ₂ O ₂	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	H ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
07/08/87	18:06	18:27	0.45	1.30	6.91	30.50	93.8	152.4	0.1	173.9	178.9	61.6	102.2	21.4
07/08/87	18:27	18:38	0.36	1.98	7.17	25.00	108.5	120.4	0.1	212.6	429.4	183.4	121.9	28.0
07/08/87	18:38	18:44	0.45	4.53	6.65	13.50	50.7	74.9	0.2	71.7	143.3	35.3	51.1	9.9
07/08/87	18:44	18:57	1.36	6.28	6.58	5.65	19.9	38.9	0.3	42.6	4.4	14.1	35.4	6.6
07/08/87	19:16	19:16	0.45	1.43	6.55	1.90	47.0	61.7	0.3	83.0	102.8	36.1	61.3	11.9
07/08/87	19:46	19:46	0.91	1.81	6.20	11.00	37.2	60.1	0.6	61.3	85.6	31.7	45.9	7.0
07/08/87	19:46	20:28	0.68	0.97	6.55		25.9	43.2	0.3	33.5	40.6	13.3	36.9	6.6
07/09/87	08:00	08:00	17.14	2.14	5.08	2.90	0.2	24.8	8.3	NA		0.3	15.2	1.6
07/09/87	08:00	14:00	2.27	0.38	3.95	4.90	95.8	63.5	112.2	4.9	70.6	112.8	25.4	2.5
07/09/87	17:40	18:10			5.18		3.9	47.6	6.6	1.2	29.4	8.7	26.4	1.6
07/09/87	23:00	08:00	20.85	2.32	4.25		96.3	64.4	56.2	29.7	45.6	112.8	23.9	2.5
07/10/87	09:00	18:00			5.44		0.3	16.6	3.6	10.4	0.5	3.6	10.0	0.4
雨量加权平均					4.46	4.63	54.2	49.5	35.0	22.3	37.9	62.2	23.9	3.0

表 4 广元地区采样点4上分段降雨组成

Table 4 The sequential rainwater composition at site 4 of Guangyuan area(表中单位为 $\mu\text{mol/L}$)

日期 (月/日/年)	开始时间 (时:分)	结束时间 (时:分)	雨量 mm	雨强 mm/h	pH	H ₂ O ₂	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	H ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
07/08/87	17:00	17:10	0.71	4.27	5.95	23.00	97.7	181.5	1.1	178.3	150.0	92.1	101.2	8.2
07/08/87	19:00	19:07	1.59	13.60	4.39	14.10	52.7	95.0	40.7	83.5	97.8	46.8	46.4	4.5
07/08/87	19:07	19:15	1.81	13.60	4.30	6.40	NA	22.2	50.1	16.5	NA	NA	6.5	NA
07/08/87	19:15	19:25	0.91	5.44	4.24	13.00	NA	18.5	57.5	8.8	NA	NA	3.2	1.0
07/08/87	19:25	19:36	0.73	5.96	4.64	11.60	NA	26.3	91.2	7.0	NA	33.2	5.5	NA
07/08/87	19:36	20:08	1.02	1.91	4.02	5.90	NA	27.1	95.5	0.5	NA	24.3	6.5	NA
07/08/87	20:08	21:20	0.57	0.47	4.03		0.5	48.2	93.3	0.5	NA	35.8	17.0	1.6
07/08/87	21:20	02:46	1.36	0.25	4.34		3.4	53.5	45.7	13.6	107.2	36.8	15.5	1.6
07/09/87	02:46	03:13	5.44	12.09	4.80		NA	13.9	15.8	0.5	NA	12.0	1.5	1.0
07/09/87	03:15	03:27	1.81	9.07	4.81		NA	7.6	15.5	0.3	NA	NA	1.0	1.0
07/09/87	04:15	04:15	4.08	16.32	4.61		NA	0.1	24.5	0.5	NA	NA	1.0	1.0
07/09/87	06:30	06:50	1.13	3.40	4.09		NA	46.0	81.3	0.5	NA	27.4	5.5	0.8
07/09/87	09:00	10:10	2.04	1.75	4.10		NA	39.9	79.4	0.5	NA	23.5	4.5	NA
07/10/87					5.67		16.7	18.5	2.1	0.5	NA	34.0	27.7	2.5
07/10/87					4.58		NA	14.1	26.3	0.5	NA	17.6	2.5	NA
07/10/87					4.19		NA	29.7	64.6	88.3	NA	NA	9.0	0.8
雨量加权平均					4.39	11.34	7.4	31.2	41.2	14.2	18.0	17.5	10.0	1.4

酸度。

3. 在离广元市区较远的北方山区上风方向采样点上(点4), 分段雨样中离子 Cl^- , Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 等离子浓度都低于其他三点上分段雨样中的对应值, 雨量加权平均值分别为7.4, 14.2, 18.0, 10.0和 $1.4\mu\text{mol/L}$ 。该点的 SO_2 浓度很低, 空气非常清洁。除去第一、第二分段雨样可能由于云下降雨洗脱痕量气体和碰并颗粒物所引起的离子浓度增高外, 若其后的分段雨样可以用来近似高空降雨云云水的组成, 则云水主要含有 H_2SO_4 和 H_2O_2 , 其他组分含量很低。因此, 这场降雨降雨云的特点是酸性的, 氧化剂过量的。

4. 当雨降落通过广元市区及其近郊区的污染空气层时, 洗脱痕量气体和碰并颗粒物。在广元市区 SO_2 浓度的平均值为 $18\pm 17\text{ppbv}$, 气态 NH_3 的测量值都大于 10ppbv , 广元市郊为蔬菜区、农业区, 低层空气中 NH_3 浓度较高。降雨洗脱 SO_2 并被 H_2O_2 氧化成 H_2SO_4 ^[4], 酸性雨不可逆洗脱 NH_3 、碰并颗粒物等缓冲物质。在市区降雨洗脱 SO_2 的量大于洗脱缓冲物质的量, 使降雨酸度略有增加。在郊区气态 NH_3 浓度大于 10ppbv , SO_2 浓度下降到 $3\pm 3\text{ppbv}$, 降雨洗脱的缓冲物质量大于洗脱 SO_2 量, 使降雨酸度降低, 有些分段降雨呈偏中性。当降雨量大, 降雨持续时间长时, 云下空气被冲刷清洁, 降雨又呈酸性。

5. 由以上分析, 广元地区的这一场降雨, 硫湿沉降、酸湿沉降主要来自云中, 即从外地输送过来的, 而 NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ 等缓冲物质、土壤元素的湿沉降在市区和近郊区主要来自云下洗脱气态氨和颗粒物。

表 5 广元、贵阳地区大气颗粒物中元素的富集因子(1987年7月)

Table 5 The enrichment factor of elements of particulate in Guangyuan and Guiyany area

地 点	开始日 (日)	结束日 (日)	Ca	Cu	K	Mg	Mn	Pb	Zn	Al	Fe
广元点1	6	7	4.0	12.3	2.5	2.2	1.3	61.7	44.5	0.8	1
广元点1	8	9	10.7	274.3	10.5	1.3	3.9	1206.9	3050.1	2.0	1
广元点2	6	7	2.8	9.2	2.7	0.5	1.3	NA	18.5	0.5	1
广元点2	8	9	0.6	NA	3.1	NA	1.2	NA	30.3	0.2	1
贵州省环保所	22	23	5.8	46.6	1.3	3.6	1.1	77.7	49.7	0.6	1
贵州省环保所	24	25	3.9	21.8	1.0	3.6	3.3	27.2	37.0	0.5	1
贵阳机场	22	23	3.3	8.7	2.3	1.6	1.2	NA	27.8	0.7	1
贵阳机场	23	24	4.4	58.4	2.0	3.3	1.8	NA	26.7	0.7	1

地 点	开始日 (日)	结束日 (日)	Na	Ni	As	Cr	V	Sr	P	Ti	S
广元点1	6	7	1.0	NA	41.2	NA	1.2	6.2	11.2	1.1	108.8
广元点1	8	9	2.4	NA	182.9	21.9	NA	36.6	65.8	3.7	882.4
广元点2	6	7	0.7	NA	30.8	1.8	NA	2.5	6.0	0.8	120.3
广元点2	8	9	NA	NA	NA	NA	NA	9.3	0.5	0.5	226.6
贵州省环保所	22	23	0.9	35.0	25.9	3.1	NA	2.6	62.4	1.0	146.8
贵州省环保所	24	25	0.6	NA	27.2	0.5	1.1	2.0	40.0	0.7	85.6
贵阳机场	22	23	0.9	NA	NA	NA	1.7	2.3	3.5	1.3	80.4
贵阳机场	23	24	0.7	NA	NA	NA	NA	2.2	3.3	0.9	78.0

6. 表5列出在广元地区采集的大气颗粒物以Fe为参考元素、相对于地壳成分的富集因子,同时也列出1987年7月22日至25日在贵阳市区和贵阳机场采集的大气颗粒的富集因子。Ca, K, Mg, Mn, Al, Na, Ti等元素的富集因子都接近1, 这些元素来自土壤并存在于粗颗粒中, Pb, Zn, As, Cu, S等元素的富集因子都大于1, 来自燃烧, 并存在于细颗粒物中。广元地区粗颗粒物组成元素的富集因子和贵阳地区的差不多在同一水平上, 而广元地区细颗粒物组成元素的富集因子比贵阳地区的大得多。粗颗粒物的沉降速率大, 大气中浓度主要决定于局地污染, 细颗粒物的沉降速率小, 不但受局地污染源影响, 而且与输送有关。广元、贵阳地区细颗粒物组成元素富集因子的差别说明广元地区的空气质量在野外实验这几天可能受到中、长距离输送的影响。

结 语

1987年7月8日至10日在广元地区观测了由北向南推进的初夏以来的第一场大雨的降水化学。这场大雨使嘉陵江水位增高, 旱情解除。但从降雨化学上看降雨是酸性的。从上风清洁点的降雨化学组成推测降雨云云水组成, 云水是酸性的。NO₃⁻等阴离子在最低检测限以下, 只有SO₄²⁻浓度高, 云水中主要酸是硫酸。有过量的H₂O₂。形成酸性云的机理可能是: 中、长距离输送的SO₂以云为媒介, 在云水中与H₂O₂反应生成H₂SO₄。当酸性雨降落到广元市区及其近郊区时, 云下降雨洗脱SO₂被降雨中H₂O₂氧化成H₂SO₄, 使市区降雨的酸度和SO₄²⁻浓度增加; 云下降雨洗脱气态NH₃和碰并颗粒物等缓冲物质, 使降雨中阳离子浓度增加, 中和部分酸, 甚至使部分郊区的分段雨样呈中性。

在所有分段雨样中都检测出H₂O₂。广元地区这场降雨的主要酸化化学过程是H₂O₂氧化SO₂, 而H₂O₂是过量的, SO₂是限制剂, 控制SO₂排放可以有效地控制酸雨。而SO₂的主要来源是通过云水从外地输送来的。

参 考 文 献

- [1] Zhao D, Xiong J, Xu Y et al., 1988. Acid Rain in Southwestern China. *Atmos. Environ.*, 22(2): 349—358
- [2] 沈济, 赵倩雪, 1989. 酶催化荧光法测定大气水相中过氧化氢. *环境化学*, 8(5): 32—37
- [3] 沈济, 赵倩雪, 赵殿五, 1990. 痕量气体的稳定态和不可逆云下降雨洗脱. *中国环境科学*, 10(5): 328
- [4] 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
- [5] 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), 待发表

1990年8月31日收到。

A CASE STUDY OF PRECIPITATION CHEMISTRY IN GUANGYUAN AREA

Shen Ji Zhao Qianxue Tong Yuqin Wang Dechun Yang Shulan

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

Chen Panjiang

(Sichuan Institute of Environmental Research and Monitoring)

ABSTRACT

A case study of precipitation chemistry of July 1987 is presented in Guangyuan area of northern Sichuan Province. The sulfuric acid type acid rain was observed when a heavy precipitation event from north to south passed through this area. From the precipitation chemistry it was demonstrated that the sulfuric acid was mainly formed in cloud by the reaction of H_2O_2 and SO_2 which was transported from other areas. The precipitation was further acidified by below-cloud scavenging of SO_2 in Guangyuan City. Some rain water samples were partly neutralized by below-cloud scavenging of NH_3 and particulates at the suburb. However, most of the acid deposition or sulfur deposition was from precipitating cloud in this event.