常州市 2007 年降水酸度及离子含量特征

降水是对大气污染物的一个快速有效的净化过程。降水的化学成分取决于云团的净化过程, 以及大气中的气相气溶胶和颗粒物气溶胶。由于汽车尾气以及工业污染, 导致气溶胶成分的复杂性, 从而增加了降水化学成分的复杂性。为了了解一个城市的空气污染情况, 必需深入地研究它的降水。尽管我国南方的 SO_2 和 NO_x 排放量小于北方, 但是我国南方的酸雨状况明显比北方严重, 特别是华东地区和西南地区。常州市地处长三角的中心地带, 长三角区域内各个城市降水化学的研究报道多集中于上海和南京等大城市。

本文对常州市 2007 年全年的降水进行详细报道, 阐述了降水化学成分及其时间变化特征, 并分析了导致降水酸度的主要因素, 为城市和区域大气环境的控制提供理论基础。

1 实验部分

1.1 样品收集

降水采样点分别布置在市区的西南面(常州市环境监测中心站)和北面(常州工学院), 以及近郊的西北面(城建学校)。降水采样器为上口直径和高度均为 30 cm 的聚乙烯塑料桶。塑料桶架在三楼屋顶处的离屋顶地面 1 m 的自动装置上。当降水发生时, 桶上的盖子自动打开, 结束时自动关上。当降水量大于 10 mm 时, 做降水样品的离子分析, 否则只分析 pH。样品分析之前, 先用微孔滤膜(0.45 μm)过滤, 再在 4°C 条件下冷藏。

2007 年常州市共发生 59 次降水, 3 个监测点的采样次数均为 56 次(所有降水量大于 1 mm 的降水事件), 做离子分析的样品均有 21 个。

1.2 样品分析

用美国戴安公司 DX-120 型离子色谱分析降水样品的 9 种离子 (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , F^- , Ca^{2+} , NH_4^+ , Mg^{2+} , Na^+ , K^+)。阴离子分离柱为 AS11, 进样量为 25 μl 。阳离子分离柱为 CS12A, 进样量为 25 μl 。pH 计带有组合玻璃电极 (pHS-3CT, 上海伟业分析仪器厂)。

2 结果与讨论

2.1 常州市降水的酸度

2007 年常州市共有 56 次降水, 全年降水 pH 加权平均值为 4.76, 明显处于较严重的酸度范围。由于未受污染的水在 CO_2 溶解平衡时 pH 值为 5.6, 所以, pH 值小于 5.6 的降水为酸雨。全年有 43 次降水为酸雨, 占总降水次数的 77%。当降水 pH 低于 4.5 时, 会带来生态恶化比如森林退化, 农业生产力降低, 水生态系统受损等, 因此, 把 pH < 4.5 的降水定义为强酸雨。全年有 9 次降水为强酸雨, 占总降水次数的 16%, 主要集中在雨量较小的冬季和秋季。

常州市近 10 年的 pH 值年际变化结果表明, 常州市降水的 pH 值年平均以平均每年 1.3% 的程度在稳定下降。与 2000 年比较, 2007 年降了 0.46 个 pH 单位, 即在过去的 7 年里常州市降水的酸度增加了 1.88 倍。由于煤一直是我国长期主要的能源, 再加上相对落后的煤使用技术, 导致空气污染物的高排放, 特别是 SO_2 和 NO_x 。此外, 机动车辆的快速发展, 加重了降水中酸性离子的含量。2007 年常州市 SO_2 和 NO_2 的排放量分别相当于 2000 年的 2.3 倍以及 1.4 倍。因此, 工业化以及汽车的普及是酸雨的主要因素。

2.2 常州市降水的离子成分

总阴离子 (Σ^- , 包括 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , F^-) 和总阳离子 (Σ^+ , 包括 Ca^{2+} , NH_4^+ , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) 的平衡性及其比例是衡量所分析参数的完整性的指标。分析结果表明, 总阴离子和总阳离子具有较好的相关性(相关系数 $R = 0.89$)。而且, Σ^- / Σ^+ 的平均值为 0.81, 在 1 ± 0.25 的范围内, 表明只分析降水中的这些主要离子是可行的。然而, 少数样品中的 Σ^- / Σ^+ 值不在 1 ± 0.25 的范围内, 表明这些样品的 H^+ , HCO_3^- , MSA , CH_3COO^- , HCOO^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NO_2^- , PO_4^{3-} 等某些离子含量较高。不同时间或者不同地点的降水样品的离子平均浓度采用雨量加权算法, 其计算公式为:

$$\bar{C} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i Q_i}{\sum_{i=1}^n Q_i}$$

其中, Q_i 为降水量, mm; C_i 为离子浓度, $\mu\text{eq} \cdot \Gamma^{-1}$ 。pH 平均值依据 H^+ 的雨量加权平均值计算, 即 $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$ 。

降水的主要离子当量浓度排序为: $\text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{F}^- > \text{K}^+$ 。 SO_4^{2-} , NO_3^- 和 Cl^- 的雨量加权平均浓度分别为 101.3, 23.70 和 17.75 $\mu\text{eq} \cdot \Gamma^{-1}$, 最大值分别为 391.7, 109.5 和 144.8 $\mu\text{eq} \cdot \Gamma^{-1}$, 它们是主要的阴离子。 SO_4^{2-} 的浓度最高, 占总阴离子的 68.2%, 因为煤是我国的主要能源。 NO_3^- 主要来源于化石燃料、能源以及机动车辆。 Ca^{2+} 和 NH_4^+ 是最主要的阳离子, 分别占总阳离子的 42% 和 4%。 Ca^{2+} 可能来源于以下可溶性矿物

质: CaCO_3 , $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 以及 CaO , CaSO_4 等; NH_4^+ 主要来源于人及动物的排泄物、农业活动以及秸秆等植物燃烧。

由于降水的成分由大气中气体和颗粒物的冲刷过程决定, 所以降水离子浓度可以反映大气污染的程度. 表 1 是各地降水的主要离子浓度及 pH 值. 由表 1 可知, 与分别处于全国酸雨最严重的西南和华东地区的两个城市 (重庆市和上海市) 相比, 常州的降水酸度相对较低. 常州降水的主要离子浓度 (SO_4^{2-} , Ca^{2+} , NH_4^+ 和 NO_3^-) 都远低于上海、南京和重庆等城市, 但显著高于我国降水背景点纳木错; SO_4^{2-} 浓度分别相当于上海市和南京市的 51% 和 42%; Ca^{2+} 浓度分别相当于上海市和南京市的 38% 和 26%; SO_4^{2-} 相当于西藏纳木错的 6.5 倍, 是相对于西藏纳木错浓度最高的离子. 这表明, 尽管周边部分城市大气污染严重, 但常州的环境空气相对较洁净, 同时受到了一定程度的污染, 且最主要的污染物质是硫酸盐. 另外, 表 1 中 5 个城市的 $(\text{Ca}^{2+} + \text{NH}_4^+) / (\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$ 比值与 pH 有很好的相关性 ($R = 0.999$), 表明, Ca^{2+} , NH_4^+ , SO_4^{2-} 和 NO_3^- 是决定降水 pH 值的主要离子. 有人认为 $(\text{Ca}^{2+} + \text{NH}_4^+) / (\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$ 可以作为一个评价人为污染所导致的酸度的指标. 常州市 2007 年降水中的 $(\text{Ca}^{2+} + \text{NH}_4^+) / (\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$ 比值为 1.24, 明显低于纳木错 (3.24). 这表明常州市的大气环境受到了明显的人为污染.

表 1 国内各地区降水的主要离子浓度 ($\mu\text{eq} \cdot \Gamma^{-1}$)

地区	时间	SO_4^{2-}	NO_3^-	Ca^{2+}	NH_4^+	pH	$(\text{Ca}^{2+} + \text{NH}_4^+) / (\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$
常州市	2007	101.3	23.70	78.00	77.12	4.76	1.24
上海市	2005	199.6	49.80	203.98	80.68	4.49	1.14
南京市	1995—2006	241.78	39.55	295.40	193.18	5.15	1.74
纳木错	2005—2006	15.50	10.37	65.58	18.13	6.03	3.24
重庆市	2003	184.0	35.00	58.00	76.00	4.10	0.61

2.3 降水化学的时间变化

分析了常州市 2007 年降水的总离子浓度及降水量的月变化情况. 当降水量达到最高值时, 总离子浓度达到最低. 其它很多研究也同样表明了降水量明显增加时, 降水离子浓度相应明显减少. 同样, 总离子浓度随着降水量的降低而整体呈增加趋势. 当降水量在 11 月份达到最低时, 总离子浓度几乎全年最高, 仅次于 4 月份. 可能因为 4 月份受到来自西北的大气污染物的中距离输送的影响较明显, 并且 4 月份出现高频率的逆温现象, 不利于污染物的扩散. 雨滴的尺寸在降水量较小时往往偏小, 而雨滴越小, 它在空中的停留时间就会越长, 所以, 小雨滴比大雨滴吸收更多的气相气溶胶和颗粒物气溶胶. 此外, 大的降水量稀释了离子的浓度. 所以, 离子浓度在雨量最小的冬季达到最大值, 而在雨量最大的夏季降到最小值.

2007 年常州市降水的 pH 月平均值基本保持稳定, 只有 8 月份出现明显的高峰以及 4 月份的低值. 因为 8 月份雨量较大, 大部分离子的浓度都较低, 而碱性的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 在该月份的浓度相对很高, 且 Ca^{2+} 的当量浓度相当于两个主要致酸离子 (SO_4^{2-} 和 NO_3^-) 浓度总和的 1.2 倍, 从而导致了 pH 值偏高; 4 月份 pH 平均值出现 4.5 的低值, 是因为主要离子浓度在 4 月份急剧增加, 其中 SO_4^{2-} 的浓度甚至达到了月份最高值 $264.5 \mu\text{eq} \cdot \Gamma^{-1}$.

4 个主要离子 (SO_4^{2-} , Ca^{2+} , NH_4^+ 和 NO_3^-) 的雨量加权平均总浓度在季节上, 表现为冬季浓度最高, 夏季最低; 分别在 4 月份和 11 月份出现高峰. 降水中的 SO_4^{2-} 浓度冬季达到最高 ($210.1 \mu\text{eq} \cdot \Gamma^{-1}$), 春季 ($197.6 \mu\text{eq} \cdot \Gamma^{-1}$) 紧次之; NO_3^- 在春季和冬季的平均浓度分别为 57.3 和 $51.8 \mu\text{eq} \cdot \Gamma^{-1}$, 夏季浓度最低 ($24.4 \mu\text{eq} \cdot \Gamma^{-1}$). NH_4^+ 的季节平均浓度最大值出现在春季 ($146.5 \mu\text{eq} \cdot \Gamma^{-1}$), 其中 4 月份出现最高值, 达到 $247.2 \mu\text{eq} \cdot \Gamma^{-1}$. 同样, Ca^{2+} 浓度在春季明显高于其它季节, 这可能与来自西北的矿尘入侵有关.

综上所述, 常州市全年降水的 pH 雨量加权平均值为 4.76, 酸雨 ($\text{pH} < 5.6$) 频率为 77%; 降水中的主要离子浓度排序为: $\text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{F}^- > \text{K}^+$, SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 的年平均浓度分别为 $101.3 \mu\text{eq} \cdot \Gamma^{-1}$ 和 $78 \mu\text{eq} \cdot \Gamma^{-1}$; SO_4^{2-} , Ca^{2+} , NH_4^+ 和 NO_3^- 是决定降水 pH 值的主要离子; SO_4^{2-} 作为浓度最大的离子, 其浓度相当于西藏纳木错的 7 倍, 但 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度比其他城市的小, 表明常州的空气受到了明显的污染, 但污染程度比其它城市轻; 离子浓度随着降水量的增加而减少, 在 7 月份总离子降到全年最低; 受到降水量、污染物中距离输送以及气候条件等的影响, 主要离子的浓度在 4 月份达到全年最高.

杨龙誉^{1*} 黄丽² 孙燕¹ 供稿

(1 常州市环境监测中心站, 常州, 江苏, 213001; 2 复旦大学环境科学与工程系, 上海, 200433)