

南京市区降水酸度及若干离子的测定

莫天麟 谢国梁 陈禹玲

(南京大学)

赵亢生 王世和

(华东水利学院)

提 要

本文介绍南京市区降水的酸度及若干离子的测定结果。结果表明:降水酸度是随时间变化的,1982年降水的酸度比前两年有增加;降水过程中降水初期的pH值一般比较大,然后变小,后期又有所回升;降水中硫酸根 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 与硝酸根 $[\text{NO}_3^-]$ 之比一般为5:1,而雷阵雨降水中它们之比约为3:1。这可能是由于南京市区降水中以硫污染物为主。

一、前 言

酸雨是大气化学的一个重要研究课题,正在作为一个举世瞩目的全球环境问题而受到人们的关注。影响降水酸度的过程很多、很复杂,它们包括气体-粒子的转化,光化学和催化化学,云水和降水化学,以及区域和全球的大气输送等,而降水的pH值是所有这些复杂过程相对贡献的一个综合测量。

对酸雨现象的研究,仅测定降水的pH值是远远不够的,例如,在降水酸化过程中,硫酸与硝酸的相对比例为多少,也是一个重要的问题,这就需要作有关降水成分的分析。从国外已有的报道来看,这一比例因地区不同而异,但尚未见到南京地区的这类报道。我们在测量南京市区降水酸度的同时,对其中若干离子的含量作了测定。本文就1982年的测定及分析结果作介绍。

二、样品的收集和分析

降水样品的收集地点、方法、采样容器、测定pH值用的酸度计同文献[1, 2]。取样时段一般从降水开始到结束,连续性降水每天作1至2次,需要时也作每1—2小时的采样。现场测定pH值,其余水样分别装入洁净的聚乙烯塑料瓶中,随即放入冰箱内低温保存(作金属元素分析的水样并用数滴硝酸酸化),供随时取用分析。分析方法:金属元素用原子吸收分光光度法;硫酸根用荧光比色法;硝酸根用紫外分光光度法,氯离子用硫氰酸汞比色法。

1984年1月26日收到修改稿。

三、结果与讨论

1. 降水的 pH 值 水滴与空气中的二氧化碳保持平衡时,降水的 pH 值约为 5.6, 低于此值就称为酸雨。近年来,在我国南方一些城市已观测到酸雨^[3-5],我们也曾在南京市作过几年降水 pH 值的测定^[3,2,6],虽然在 1980 和 1981 两年内也曾出现过酸雨,但每年降水的平均 pH 值(pH 月平均和年平均都用雨量加权平均,同文献[7])均不小于 5.6,而 1982 年全年降水的平均 pH 值为 5.47。为比较起见,下表列出这三年降水的平均 pH 值。

表 1 南京市降水 pH 的年平均值

年份	1980 年	1981 年	1982 年
pH 值	5.60	5.91	5.47

由表 1 资料可见,1982 年与前两年相比,南京市降水的 pH 值有所下降,即酸度有所增加,但 1981 年的降水 pH 值高于 1980 年的,因此南京市降水的 pH 值是否有年际起伏变化或者降水是否会继续向酸化方面发展,需要进一步加以监测证实。现将 1982 年南京市降水 pH 值按月平均统计列于表 2。

表 2 1982 年南京市降水 pH 值

月份	pH	pH 范围	样品份数	酸雨次数百分数 (%)	酸雨雨量百分数 (%)
1	6.02	5.77—6.73	3	0	0
2	6.12	5.54—6.62	7	14.3	7.9
3	5.12	4.10—7.20	11	54.5	73.0
4	4.79	4.38—6.36	13	69.2	88.8
5	5.87	4.50—7.21	6	33.3	21.9
6	6.37	5.21—7.10	5	20.0	23.6
7	4.78	4.23—7.26	17	88.2	95.7
8	6.21	5.45—6.40	6	16.7	1.2
9	5.53	4.18—7.20	8	62.5	39.3
10	5.31	4.78—6.66	7	28.6	71.1
11	5.16	4.18—6.80	14	42.9	59.5
12	5.50	4.41—6.58	3	66.7	50.0
全年	5.47	4.10—7.26	100	50	52.1

由表 2 可以看到,我们 1982 年在南京市共收集降水样品 100 份,其中有 7 个月份降水的平均 pH 值小于 5.6,属酸雨;全年降水的平均 pH 值为 5.47,也属酸雨;统计每月酸雨出现的次数和雨量所占的百分数,一般这两个百分数是不相等的。而全年酸雨出现的次数和雨量的百分数分别为 50% 和 52.1%。考虑到降水量的权重作用,我们认为酸雨雨量百分数(即出现酸雨的降水量占总降水量的百分数)的代表性可能好些。

在降水过程中,雨水的 pH 值通常随时间而变化,从我们所作的测量来看:降水初期的 pH 值一般较大,然后变小,有时到降水后期又有所回升,图 1 是几个连续降水过程

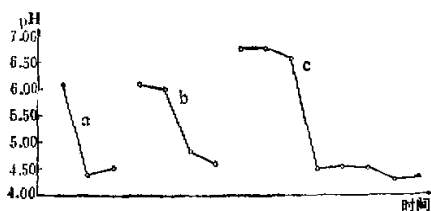


图1 降水 pH 值随时间变化 (a) 4月2—3日 (b) 9月17—18日 (c) 11月25—28日

中 pH 值随时间变化的情况。

图1(a)是4月2日3时05分至3日6时降水过程中的 pH 值变化,2日7时30分以前的降水,其 pH 值为 6.20,同日7时30分至17时45分降水的 pH 值已降至 4.42,此后至3日6时降水结束,降水的 pH 值回升至 4.54; (b)是9月17日16时至18日17时05分的降水 pH 值变化情况,17日17时30分前的降水 pH 值较大为 6.20,此后至18日8时20分之间降水的 pH 值为 6.02,已稍有降低,尔后8时20分至14时降水的 pH 值明显地降为 4.84;此后雨止,16时15分至17时05分又有降水,其 pH 值为 4.62; (c)是11月25日22时至28日20时的连续降水过程,26日9时前的降水 pH 值为 6.78,26日9时至27日8时降水的 pH 值为 6.80,27日8时至11时降水 pH 值为 6.60,已稍有下降,而至16时10分的降水 pH 值降为 4.52,此后至28日15时15分所作的三次测量,降水 pH 值依次为 4.58、4.52 和 4.32;最后15时15分至20时的降水 pH 值为 4.36,略高于 4.32。

降水从大气中清除气体和粒子的过程有两种: (1) 因雨清除 (rainout), 它是物质参与云滴,大小增长到足以降到地面; (2) 冲刷清除 (washout), 当物质存在于云下时,被下降过程中的雨或雪所捕获。这两个过程合在一起造成地面上酸性物质的湿沉降。由此可知大气中污染物能影响降水的 pH 值。有些地区的土壤粒子常常含有碳酸盐,倾向于碱性,尘埃粒子能增加 pH 值,相反地,有些地区的土壤粒子通常是酸性的,存在这种酸性的粒子或其它来自与气态硫酸或硝酸相互作用形成的气溶胶,使 pH 值降低。

我们在南京市区作了带降尘降水样品与不带降尘降水样品的对比观测,一般带降尘降水样品的 pH 值较高 (参见 [7])。由此推测在南京市区降尘中碱性粒子量相对地多于酸性粒子。因此在连续降水过程中,初期的 pH 值一般较大,然后变小,可以理解成初期由于这类降尘被捕获,总的效果使降水 pH 值较大,而降水后期,这类降尘已被清除,也许主要是吸收酸性气体 (如 SO_2 , NO_x) 和碱性气体 (NH_3) 起作用了。至于这一现象的定量解释,涉及云水化学、云物理过程、气溶胶微粒的成分、水平和垂直分布以及雨滴谱资料等,这些问题有待今后进一步考察和研究。

2. 降水化学成分 在1982年,我们对降水成分测定的项目有八种金属元素 (K、Na、Zn、Mg、Cu、Ni、Mn 和 Pb) 和三种阴离子 (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-)。我们采用火焰原子吸收分光光度法 (未作萃取等处理),对降水所测的金属元素中,检测到 K, Na, Zn, Mg 四种,而 Ni 和 Pb 均未检测到, Mn 和 Cu 仅偶有微量或极痕量检测到;对降水所测的三种阴离子,除个别降水样品外,均有 SO_4^{2-} , NO_3^- 和 Cl^- 检出。由于云雾降水过程等的差异,单个降水样品之间离子浓度的差异可以很大,现按雨量加权平均法统计得到的全年降水

中各种离子的浓度列于表 3。

表 3 1982 年南京降水中若干离子浓度 (毫克/升)

成分	K	Na	Zn	Mg	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
浓度	0.19	0.24	0.061	0.15	0.99	4.93	0.31

我们还可以通过降水中离子的浓度来计算每次降水的离子沉降量,这种沉降量反映了大气污染的情况。表 4 列出 1982 年全年降水中离子分析数据较齐全的 55 个样品统计所得的离子沉降量。

表 4 降水中某些离子的沉降量 (毫克/平方米)

成分	K	Na	Zn	Mg	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
沉降量	107.89	134.97	40.88	89.45	731.69	3583.02	232.97

从表 3、4 可以看出,在南京市区降水中,SO₄²⁻ 是主要的,NO₃⁻ 次之,Cl⁻ 再次之,如忽略其它阴离子(如 HCO₃⁻),则 SO₄²⁻ 占全部阴离子的 79%,NO₃⁻ 占 16%,Cl⁻ 仅占 5%;SO₄²⁻ 与 NO₃⁻ 的浓度或沉降量之比都约为 5:1。这说明南京市的污染以 SO₂ 为主。中谷等^[9]曾提到,降水中的 Cl⁻ 是由人类工业活动所引起的污染物,其放出量一般为同时放出的 SO₄²⁻ 的 5—15%。这从我们所测得的资料来看,也是完全吻合的。

与文献[4]资料相比,南京市区降水中 SO₄²⁻ 和 Cl⁻ 的平均浓度比上海市区的低得多,而 NO₃⁻ 的平均浓度却稍高于上海市区的。这种差异在一定程度上反映两地区污染情况的差异。

表 5 列出 1982 年所收集的 16 场雷雨样品中某些离子的沉降量。

表 5 雷雨中某些离子的沉降量 (毫克/平方米)

成分	K	Na	Zn	Mg	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
沉降量	34.33	34.93	11.27	24.26	262.23	44.44	744.42

从表 5 的数据来看,在雷雨中,如果不计 HCO₃⁻,NO₃⁻ 等离子,那么 NO₃⁻ 占阴离子的 25%,Cl⁻ 占 4%,SO₄²⁻ 占 71%,与表 4 中资料相比较,NO₃⁻ 所占的百分数提高了 9%,Cl⁻ 降低了 1%,SO₄²⁻ 降低了 8%。SO₄²⁻ 与 NO₃⁻ 沉降量之比为 2.8:1。这说明雷电是产生 NO_x 的来源之一,它提高了雷雨中 NO₃⁻ 的相对百分数。有人曾估计闪电放射期间,对流层产生 NO_x 的总数为每年 8 到 40×10⁹ 千克 NO_x-N^[9-11]。如果这些估计正确的话,闪电可能说明全球大气中产生 NO_x 总数的 50%。

影响降水化学成分的因素很多,例如,地区、季节、气团属性、降水云和降水性质、降水量以及局地污染源等。

酸雨形成中包含的酸的或可能酸化的物质主要有下列三种类型:

(1) 硫化化合物和基: 二氧化硫 (SO₂), 三氧化硫 (SO₃), 硫化氢 (H₂S), 二甲基硫 [(CH₃)₂S], 二甲基二硫 [(CH₃)₂S₂], 硫化羰 (COS), 二硫化碳 (CS₂), 硫酸盐 (SO₄²⁻), 硫酸 (H₂SO₄), 甲基硫醇 (CH₃SH);

(2) 氮化合物和基: 一氧化二氮 (N_2O), 一氧化氮 (NO), 二氧化氮 (NO_2), 亚硝酸盐 (NO_2^-), 硝酸盐 (NO_3^-), 硝酸 (HNO_3), 铵 (NH_4^+), 氨 (NH_3);

(3) 氯化化合物和基: 氯 (Cl^-), 盐酸。虽然参与降水酸化的物质很多, 但一般认为降水酸度主要归于强无机酸 H_2SO_4 和 HNO_3 。这些酸的直接先驱物是人为和天然产生的气体 SO_x (如 SO_2 和 SO_3) 和 NO_x (主要为 NO 和 NO_2), 它们通过各种途径氧化形成上述两种强无机酸(参见文献[12])。

四、结 束 语

从以上讨论可知, 1982 年南京市降水酸度与前两年相比, 酸度有所增加, 但 pH 值低是否能说明污染趋于严重的证据尚不足, 因为 1981 年的降水 pH 值高于 1980 年的, 是否属于年际变化, 尚需继续监测研究。在降水过程中, pH 值是随时间变化的, 一般降水初期 pH 值较大, 然后变小, 后期有时稍回升, 这跟雨水原有酸度、冲刷作用、气溶胶的化学成分及其分布情况等因素有关。从阴离子的分析结果来看, 降水中 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 与 $[\text{NO}_3^-]$ 之比约为 5:1, 说明南京市降水中以硫污染物为主; 而雷雨中, 它们之比约为 3:1, 说明雷雨闪电能产生 NO_x 。

参 考 文 献

- [1] 莫天麟, 谢国梁, 南京市降水酸度的初步研究, 气象学报, **39**(4), 460—464, 1981.
- [2] 莫天麟, 谢国梁, 南京与山区降水酸度初步观测, 环境科学, **3**(5), 55—57, 1982.
- [3] 傅世忠, 重庆市降水情况测定, 环境科学, **1**(4), 76—77, 1980.
- [4] 江研因等, 上海市区降雨酸度及若干离子含量的测定, 环境科学, **2**(2), 54—56, 1981.
- [5] 廖南豪等, 长沙市降雨酸度研究, 环境化学, **2**(3), 37—41, 1983.
- [6] 莫天麟, 谢国梁, 南京市酸雨成因初探, 待发表.
- [7] 莫天麟等, 降水酸度的初步观测, 待发表.
- [8] 中谷, 周・山口, 猛田中, 玲・北林雅洋, 弘前市における降水の化学成分, 天気, **29**(8), 773—780, 1982.
- [9] Noxon, J. F., Atmospheric nitrogen fixation by lightning, *Geophys. Res. Lett.*, **3**, 463—465, 1976.
- [10] Chameides, W. L., et al., NO_x production in lightning, *J. Atmos. Sci.*, **34**, 143—149, 1977.
- [11] Griffing, G. W., Ozone and oxides of nitrogen production during thunderstorms, *J. Geophys. Res.*, **82**, 943—950, 1977.
- [12] 莫天麟, 酸雨研究进展, 待发表.

THE DETERMINATION OF THE ACIDITY AND SOME IONS IN THE PRECIPITATION OVER URBAN AREA OF NANJING

Mo Tianlin Xie Guoliang Chen Yuling

(Nanjing University)

Zhao Kangsheng Wang Shihe

(East China Technical University of Water Resources)

Abstract

In this paper the determinations of acidity and some ions in the precipitation over urban area of Nanjing are presented. These determinations show that the precipitation acidity varies with time. The acidity of precipitation in 1982 is increased compared to the values in the past two years. During the course of rainfall, its pH value is greater at the initial stage of precipitation, then it decreases, and finally it increases slightly. The ratio of sulfate to nitrate ions is about 5:1, but about 3:1 in thunderstorm precipitation. This probably is due to the fact that sulfur pollutants are prevailing in the precipitation of Nanjing.