

降水酸度和化学组分垂直监测的 初步分析*

纪 仲 昉

(无锡环境保护研究所)

提 要

1986年6—9月,在无锡市近郊的锡惠公园内,在三个不同的高度上进行降水的同步采样,并对雨水的酸度、电导率和各种离子的含量作了测定。结果表明:降水酸度随着高度的增加而增强;电导率和雨水中离子的浓度则随着高度的增加而减小;通常上层减小得慢,下层减小得较快。碱性阳离子的结构在不同的高度上有明显的差异。另外,雨水对大气中污染物的冲刷作用,是一个重要的清除过程,下层比上层的冲刷作用更强。

一、引 言

酸性降水是大气污染的产物,降水酸度和化学组分在水平方向的分布有着很大的地区差异。近几年来国内已陆续报道了降水酸度空间分布的不均匀性^[1-3],但在垂直方向上的研究还不多,为了探讨不同高度上降水的酸度、雨水的化学组分和性质的差异,为了解雨滴对大气中污染物的冲刷作用及化学组分垂直结构的特点,我们自1986年6月起,对不同高度上的降水进行同步采样,下面仅对6—9月的监测结果作一初步讨论。

二、布点、采样及分析方法

在无锡市西郊的锡惠公园内,按地面(园林管理处,海拔12m)、锡山顶(海拔76m)

表1 样品的测定项目和方法

测定项目	分析方法
pH	pHS-3型酸度计
电导率	DDS-11A型电导率仪
SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- , F^-	ZIC-1型离子色谱仪
HCO_3^-	中和滴定法
NH_4^+	纳氏试剂比色法
Ca^{2+} , Mg^{2+}	络合滴定法
K^+ , Na^+	火焰光度法

1987年8月17日收到,1987年11月12日收到修改稿。

* 本所陶大钧、张信华参加了大部分化学组分的测定工作。

和惠山头茅峰(海拔 235m)布设三个降水采集点, 该公园距市中心约 2.8km, 受城市大气污染的影响较轻, 据 1982—1983 年调查结果表明, 该处大气质量属轻度污染, 三个采集点的水平距离在 200—350m 之间, 基本上处于同一污染环境中。

三个降水采集点实行同步采样, 采样方法见文献[2], 降水样品的测定项目和方法列于表 1。

pH 平均值采用氢离子浓度雨量加权计算, 电导率和离子的平均值均采用雨量加权计算。

三、结果和分析

1. 降水 pH 平均值和酸雨频率的垂直变化 我们把 1986 年 6—9 月的监测结果列于表 2。

表 2 1986 年 6—9 月监测结果

项目 地点	样品数	pH 平均值	pH 值范围	酸雨频率 %	酸雨量占总雨量 的百分比%
地面	19	5.68	4.76—6.97	28.6	23.5
锡山	17	5.31	4.59—6.56	50.3	41.8
惠山	16	4.96	4.41—6.43	69.2	57.4

由表 2 可见, 降水酸度随着高度的增加而增大, 惠山降水的 pH 平均值较山脚下的地面降水 pH 平均值下降 0.72 个 pH 单位, 酸度增加了 5 倍多, 酸雨出现的频率增加了 40.6%。锡山顶上降水的酸度也较地面降水酸度提高了 2.3 倍, 酸雨频率则增加了 21.7%。上述情形是指平均情况而言, 实际上, 降水酸度在垂直方向上的变化较为复杂, 如 7 月 5—6 日的一场小雨, 降水量 3.9mm, 降水时间 16.3h, 在三个测点上均出现了酸雨, 惠山的雨水酸度(pH 为 4.46)为地面雨水酸度(pH 为 5.25)的 8 倍半。8 月 2 日下了一场暴雨, 降水量达 46.4mm, 降水时间 4h, 三个测点上均未出现酸雨, 且不同高度处的雨水酸度无显著的差异。9 月 13 日的一场中雨, 在惠山和锡山上的雨水均属酸雨(pH 分别为 4.68 和 5.28), 而地面雨水的 pH 为 6.36, 为中性降水。出现上述情况的原因, 我们初步认为如下: 7 月 5—6 日的小雨, 降水强度为 0.24mm/h, 对大气中碱性颗粒物的冲刷作用较小, 且小雨雨滴直径小、表面积大, 下降速度慢, 与大气中酸性物质的接触时间较长, 有利于雨水的酸化。8 月 2 日的暴雨, 降水强度达 11.6mm/h, 对碱性颗粒物的冲刷作用强, 且雨滴大, 下降速度快, 对雨水吸收酸性物质不利。上述情况与何珍珍等^[4]在芜湖和宁波观测得到的结果是一致的。

如图 1 所示, 各月降水的酸度也是随着高度的增加而增大的, 惟其随高度增大的幅度各月略有差异。

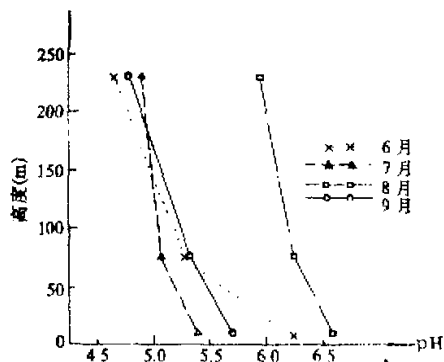


图 1 月平均 pH 值随高度的变化

2. 不同高度处雨水 pH 值的相关性 我们把三个测点上同步采样测定的降水 pH 值作相关分析, 得到下列结果:

$$\text{pH}_{\text{地}} = 1.24 + 0.869\text{pH}_{\text{锡}} \quad n=15, r=0.854; \quad (1)$$

$$\text{pH}_{\text{地}} = 1.97 + 0.802\text{pH}_{\text{惠}} \quad n=16, r=0.688; \quad (2)$$

$$\text{pH}_{\text{锡}} = 0.746 + 0.942\text{pH}_{\text{惠}} \quad n=15, r=0.801. \quad (3)$$

由(1)和(2)式可见, 随着两测点间距离的增加, 其相关性减低, 降水的 pH 值随高度的递减率减小; 由(3)式可知, 锡山和惠山受地面大气污染的影响较小, 两测点间降水的 pH 值相关性显著, pH 值的差异缩小.

3. 电导率的垂直变化 测定不同高度上降水的电导率, 可以间接判断降水的污染程度, 也可反映一些雨水冲刷作用的大小. 经多次测定, 惠山雨水的电导率平均为 $25.8\mu\Omega/\text{cm}$, 锡山为 $32.3\mu\Omega/\text{cm}$, 地面为 $37.4\mu\Omega/\text{cm}$. 由此可知, 雨水的电导率随着高度的增加而减小, 表明雨水中的污染物质越接近地面, 含量越高, 降水对大气污染起着淋洗净化作用, 雨水的电导率在低层减小较快, 高层减小较慢, 这反映了雨水对大气污染物的冲刷作用, 低层比高层更为有效.

4. 雨水化学组分随高度的变化 雨水中各种离子主要是由大气中的颗粒状物质和气态物质经雨水冲刷生成的, 因此, 各离子间的相互关系能反映出大气中污染物质的变化.

雨水在下落过程中, 不断吸附和吸收大气中的多种污染物, 由于通过云下的距离和大气污染程度的不同, 使得雨水中的离子含量随高度的不同而有相当的差异.

表 3 为三个监测点上雨水的离子平均含量 (单位为 $\mu\text{eq/l}$).

表 3 不同高度上雨水的离子含量

离子 地点	SO_4^{2-}	SO_3^{2-}	NO_3^-	F^-	Cl^-	HCO_3^-	NH_4^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+	H^+
地面	168.1	4.6	13.2	8.0	17.3	50.6	56.7	152.7	17.9	8.1	23.9	2.1
锡山	142.9	4.1	12.1	6.8	15.8	44.3	61.2	120.5	11.7	7.3	21.1	4.9
惠山	102.7	3.8	9.7	5.5	12.7	30.2	62.1	67.2	8.6	5.6	11.2	11.0

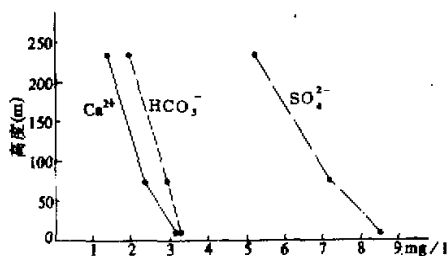


图 2 雨水中离子含量随高度的变化

由表 3 和图 2 可见, 雨水中大部分离子 (除 NH_4^+ 外) 的含量随着高度的增加而减少, 这是雨水冲刷作用的结果.

不同高度上雨水中的阴离子和阳离子 (计入 H^+) 的总当量浓度大致是平衡的, 即 $\Sigma^- = \Sigma^+ + \text{H}^+$, 因此雨水与其它溶液一样, 应当维持电中性. 若雨水中的阴离子超过阳

离子时, 电中性由 H^+ 来维持^[5]。降水的酸度决定于水中阴离子和阳离子的相对含量。地面大气污染较惠山为重, 雨水中的酸性阴离子含量虽然较高, SO_4^{2-} 含量为惠山的 1.6 倍, 但是碱性阳离子的含量更高, Ca^{2+} 含量是惠山的 2.3 倍。地面大气中众多的碱性物质与 SO_2 、 NO_x 等反应, 生成硫酸盐和硝酸盐, 它们以盐的性质影响雨水, 因而其酸度较低。惠山大气污染较轻, 雨水中的酸性阴离子含量较少, 然其碱性阳离子更少, 阴离子被 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 、 Na^+ 等阳离子中和, 生成中性盐, 余下的一部分阴离子与 H^+ 结合, 生成硫酸、硝酸等物质, 从而使雨水酸度增大。

5. 降水对大气中污染物的清除量 降水是大气净化的一个重要过程, 因而又可称为降水清除。通过对不同高度上雨水中化学组分的分析, 计算出雨水在低空每下降 100m 所增加的污染物含量 (见表 4)。

表 4 降水清除量 (单位: $mg/100m \cdot l$)

离子 层次	SO_4^{2-}	NO_3^-	HCO_3^-	Cl^-	NH_4^+	Ca^{2+}	K^+	Na^+
上层	1.15	0.078	0.55	0.065	-0.050	0.67	0.042	0.143
下层	1.88	0.119	0.58	0.089	-0.125	0.98	0.074	0.104

由表 4 可见, 大多数离子上层的增加量低于下层, 表明降水清除下层比上层更为显著。

为了比较雨滴在降落过程中哪些污染物质冲刷较多, 我们计算了地面与惠山雨水中离子含量的比值 (见表 5)。

表 5 地面与惠山雨水中离子浓度比

离子 比值	SO_4^{2-}	SO_3^{2-}	NO_3^-	F^-	HCO_3^-	Cl^-	NH_4^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+
地面/惠山	1.64	1.21	1.36	1.45	1.68	1.36	0.91	2.27	2.08	1.45	2.13

地面与惠山高度仅差 200 多米, 但地面雨水中 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 均高出惠山 1.6 倍以上, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 等离子含量则高出惠山 2 倍多, 而 SO_3^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 等离子的含量地面与惠山差异较小, 此说明 SO_4^{2-} (大部分以中性盐的形式存在), HCO_3^- (大部分以 CO_2 气态溶于水的形式存在), Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 等 (以颗粒物的形式存在) 被雨水冲刷较多。

6. 雨水离子组成结构随高度的变化 雨滴在下落过程中, 不断地吸收和淋溶了大气中的多种污染物, 由于这些污染物的浓度、化学性质和粒径等随高度而变, 因而不同高度上雨水离子的组成结构存在一定程度的差异 (图 3)。由图 3 可见, 对于酸性阴离子而言, 主要离子的组成结构, 随高度的增加无显著的变化。主要阴离子中, SO_4^{2-} 在地面、锡山和惠山的雨水离子中分别占 72.5%、71.7% 和 72.0%, 这是决定雨水酸性的主要成分。从阳离子的组成结构来看, 不同高度上的离子结构有着明显的差别, NH_4^+ 在雨水离子中占的比例随着高度的增加而增加; Ca^{2+} 则随高度的增加而减少; Na^+ 亦

有类似现象。 Ca^{2+} 是决定雨水碱性的主要成分,它在雨水阳离子中占的百分比由惠山的 47.8% 增加到地面的 65.5%。正是由于这种离子组成结构上的差异导致不同高度上雨水酸度和电导率的差别。

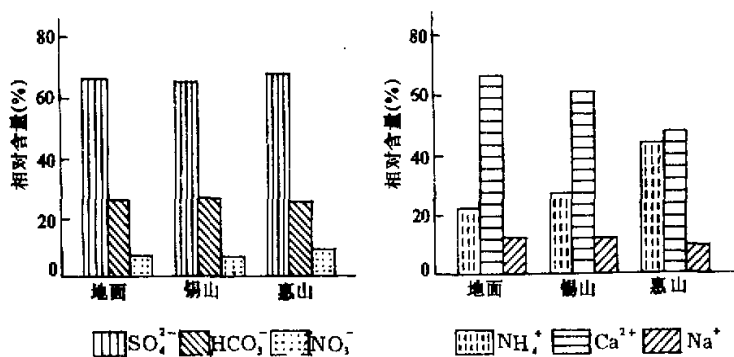


图 3 不同高度上雨水中主要离子的组成结构

阳离子通常包含在颗粒物中,大气中颗粒物的浓度随高度增加而减低,且粗细颗粒物的混合比,随着高度的增加而趋于降低。Junge 和 Scheich^[6] 测定了气溶胶的酸碱性质,他们的结论是:粒径范围最小的那部分颗粒物呈酸性反应,而粒径最大的那部分是呈碱性反应。由此可知,雨水 pH 值从高到低低增大,主要由于近地面碱性颗粒物的中和作用所致。

四、结 语

1. 降水酸度随着离地高度的增加而增强;不同高度上降水的 pH 值存在显著的相关。
2. 雨水中多种离子(除 NH_4^+ 外)的含量和电导率,随着离地高度的增加而减少,通常下层减少得快,上层减少得较慢。
3. 雨水中阴离子的组成结构随高度不同无显著的差别;但阳离子的组成结构在不同高度上有较大的差异。

参 考 文 献

- [1] 西南地区酸雨研究课题组, 1984, 重庆、贵阳地区酸雨状况及分析, 酸雨, No. 1, 1—7.
- [2] 纪钟昉, 1987, 大气沉降物的初步研究, 上海环境科学, Vol. 6, No. 6, 14—18.
- [3] 汀研因等, 1983, 上海地区降雨酸度和化学组分的研究, 上海环境科学, Vol. 2, No. 3, 1—7.
- [4] 何珍珍等, 1985, 雨水酸度与降水物理特性的关系, 大气科学, Vol. 9, No. 4, 442—446.
- [5] 纪钟昉, 1985, 降水中阴阳离子总当量浓度差与 pH 的关系, 酸雨, No. 3, 9—12.
- [6] Delmas, R.J. et al., 1983, Background Acidity of precipitation Acid Deposition, No. 1, 82—107.