

本底污染区域监测站降水化学的一些监测结果

王润鹿 王木林 纪湘明

曾宪英 朱 蓉

(国家气象局气象科学研究所)

提 要

根据世界气象组织倡议建立全球大气本底污染监测站网的我国浙江临安和北京古北口上甸子两个大气本底污染区域监测站,业已开展业务监测。降水化学是监测的内容之一,本文介绍监测的一些结果,并对其降水酸度及化学成分作了对比分析。

一、引言

随着工业的发展和人类活动的影响出现了酸雨,从其发展趋势来看,正迅速地从局部地区扩展,并向区域性大范围方向蔓延。特别是降水酸度对环境的影响,对湖泊土壤植物系统的酸化作用引起了人们的关注。根据过去多年的经验,大量的人为污染物随大气可输送至几千公里之外。为此,世界气象组织和联合国环境规划署创建全球“本底”地区(即人为影响很小的地区)设立降水化学监测网,推动降水化学的研究。

我国现有监测资料表明,我国的酸雨主要出现在长江以南。一些城市的降水酸度之高、出现频率之大达到了惊人的地步。目前,国内外都已报道了许多有关降水酸度和化学成分监测结果,这些报道多半集中在城市或工业污染严重的地方,而对远离城市和工业区的偏僻地区的监测结果报道较少。现在人们认识到,“本底”区域的工作在评定自然和人为因素对大气微量元素作用时,雨水的化学成分具有很大价值。世界气象组织倡议建立全球大气本底污染监测站网,就是要建立在远离城市和工业区,以便在污染较少

的背景情况下进行监测。测定值代表区域本底水准*。只有对城市和“本底”区不同环境下的降水酸度及其化学成分进行监测比较,才有助于探索酸雨的成因和对生态的影响提供事实和基础。

浙江临安大气本底污染区域站位于 $30^{\circ}18'N$ 、 $119^{\circ}44'E$,海拔高度为132m。北京古北口上甸子本底区域站位于 $40^{\circ}39'N$ 、 $117^{\circ}07'E$,海拔高度为260m。作者不妨以它们代表南北各自区域对其降水酸度和化学成分作一比较。

降水的采样应用世界气象组织规定的ERNI降水自动采样器。遇有停电或仪器发生临时故障时用人工盆接代替。pH和电导率进行现场测定,阴离子和阳离子分别采用IC14型离子色谱和18070偏振塞曼原子吸收分光光度计进行实验测定。

二、结果和讨论

降水化学的监测可以反映大气中酸性物质的传输和清除过程,这一过程主要是发生在对流层以内。降水的pH值和阴阳离子浓度可以作为大气化学循环变化指数。

降水pH值和降水所含离子浓度随每次

* 大气本底污染区域站代表50万 km^2 的区域范围。

降水过程之间和每次降水事件有差别。因此，采样周期就成为一个重要问题。世界气象组织规定上报资料中采用月采样和周采样两种。本文采用一个月内每次降水采样经加权平均得出月平均值数据，目的在于资料累积基础上测定它的近年发展趋势。通过降水取样监测弄清降水酸度变化和降水各种离子浓度变化对于研究生态影响是十分重要的。

1. 降水酸度

表 1 临安、上甸子本底站各月 pH 值

月份	临 安		上 甸 子	
	pH 加权平均	变化范围	pH 加权平均	变化范围
1	5.4	4.6—6.6		
2	4.7	4.4—5.2		
3	4.7	4.1—6.1	7.6	
4	4.8	4.4—6.8	6.8	6.3—7.6
5	5.6	4.4—7.5	5.9	
6	4.9	4.2—6.6	6.4	6.3—7.1
7	5.2	4.6—6.6	6.0	6.0—7.0
8	6.2	5.7—6.8	5.1	4.3—5.6
9	4.5	4.2—5.2	6.6	6.4—6.9
10	4.6	4.4—5.2	6.3	
11	4.3	4.3—5.2	6.4	
12	4.7	4.5—5.3	5.6	

表 1 是临安和上甸子两个区域本底站各月 pH 值的比较。

地处远离城市及工业区的大气本底污染监测站受污染较小，但由于远距离天然和人为排放物受到气流输送的影响，降水酸度是大气中多种自然气象和物理化学现象的结果，因此所监测到区域本底降水酸度亦因时间地点有相当大的变化。临安本底站降水 pH 值比上甸子明显偏低。在我们统计的 31 个月的记录中，经加权平均后月 pH 值在 4.2—6.2 范围内， $pH \geq 5.6$ 只出现 2 个月，约占 6.4%。上甸子本底站统计的 26 个月中 pH 值的范围在 5.1—7.0 之间， $pH \geq 5.6$ 有 21 个月，约占 80%。

从现有资料来看，临安与上甸子降水 pH 值变化的位相是相反的，临安一年中只

有 5 月和 8 月 $pH \geq 5.6$ ，其它月份 $pH \leq 5.6$ 。而上甸子却只有 5 月和 8 月的 $pH \leq 5.6$ ，其它月份均大于 5.6。这个现象还需积累资料继续观测以研究原因。pH 值的季节性变化不甚明显。

分析比较各次降水过程的降水量与 pH 值之间并没有规律性的关系。有时降水量小 pH 值亦低，而有时降水量小 pH 值高，这说明 pH 值高低不是降水量的单调函数，主要是污染物的性质和来源决定的，是多个要素综合作用的结果。

2. 降水的化学成分

固态或液态降水是大气中各种物理过程和化学过程最终结果。从云的形成直至降水到达地面的过程中，大气中一些微量物质可以进入水相凝结物，进行“本底”区域气溶胶的化学组分测定十分必要。目前在我国有关降水化学成分资料还是比较零散，缺乏完整和系统性，而这些资料的累积和完整对于了解污染的来源和影响以及了解其发展趋势是十分重要的。

世界气象组织关于大气本底污染区域站降水化学的测定中， SO_4^{2-} ， NO_3^- ， Cl^- ， F^- ， K^+ ， Na^+ ， Ca^{2+} ， Mg^{2+} ， NH_4^+ ，pH，电导率等要素作为重点的分析内容。亦可根据不同污染物的重要性进行选择。表 2 是临安和上甸子两个大气本底污染区域站 4、7、10 月份上述元素的离子浓度测定的结果。表 3 由表 2 计算而得。图 1 是 SO_4^{2-} 与 pH 值的关系。

由表 2、表 3 和图 1 可见：（1） Cl^- 离子浓度 4、7 月临安明显比上甸子大，约高 3—4 倍，10 月份两地接近。（2） SO_4^{2-} 和 NO_3^- ，阴离子浓度上甸子明显大于临安，而 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 阳离子浓度亦是上甸子明显大于临安，从 pH 值对比中说明降水酸度不仅决定于 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 酸的含量，而且还决定对酸起中和作用的碱性物质 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} ， Mg^{2+} ， NH_4^+ 的含量。（3） SO_4^{2-} 对

表2 临安、上甸子各元素离子浓度测定值(mg·l⁻¹)

元 素	4 月		7 月		10 月	
	临安	上甸子	临安	上甸子	临安	上甸子
F ⁻	0.671	0.578	0.522	0.161	0.420	0.670
Cl ⁻	8.210	2.004	1.548	0.422	1.506	1.910
NO ₃ ⁻	2.188	5.504	1.013	2.429	0.941	0.130
SO ₄ ²⁻	4.601	7.749	1.143	3.729	3.168	0.600
NH ₄ ⁺	1.430	4.084	0.928	3.931	0.974	0.270
K ⁺	0.275	0.330	0.044	0.226	0.177	0.060
Na ⁺	0.134	0.289	0.118	0.111	0.245	0.070
Ca ²⁺	1.037	4.722	0.149	2.019	0.251	0.390
Mg ²⁺	0.126	0.455	0.020	0.195	0.041	0.070

表3

月	站	元素	SO ₄ ²⁻ +NO ₃ ⁻	离子总和	(1):(2)	pH 值
			[1]	[2]		
4	临 安		6.789	3.002	2.3:1	4.8
	上甸子		13.289	9.880	1.3:1	6.8
7	临 安		2.156	1.219	1.8:1	5.2
	上甸子		6.158	6.472	0.95:1	6.0
10	临 安		4.109	1.688	2.4:1	4.6
	上甸子		0.730	0.860	0.8:1	6.3

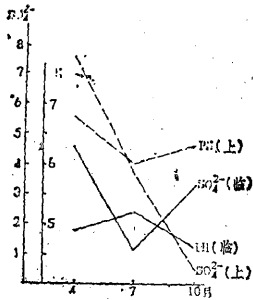


图1

pH值的贡献,在临安当SO₄²⁻浓度含量增大时,pH值降低,说明临安雨水受到硫化物的污染致使酸度增大。上甸子SO₄²⁻虽然明显增大但pH值比临安大,说明上甸子的降水酸度并不完全取决于SO₄²⁻。

表4是4、7、10月临安和上甸子Ca²⁺与Na⁺浓度比值,Ca²⁺与Cl⁻浓度比值。由表4Ca²⁺与Na⁺,Ca²⁺与Cl⁻离子浓度很高比率反映出南北二个区域本底站的降水化学

表4

要素比值		Ca ²⁺ :Na ⁺	Ca ²⁺ :Cl ⁻
月	站		
4	临 安	7:1	1:8
	上甸子	16:1	1:0.4
7	临 安	1:1	7:10
	上甸子	18:1	1:0.2
10	临 安	1:1	1:6
	上甸子	5:1	1:5

成分有着明显差异,这些差异说明了受区域局地性影响显著。临安地处近海、气候湿润、海洋对临安降水的化学成分有明显影响。上甸子地处内陆、气候干燥,受海洋影响小而受陆地土壤影响甚为明显,土壤中含碱性物质较多,由于气候干燥土壤中微粒随风飘扬空中,自然地影响了降水的化学组分,且对降水酸度起到中和作用,Ca²⁺是重要阳离子主要来自土壤。

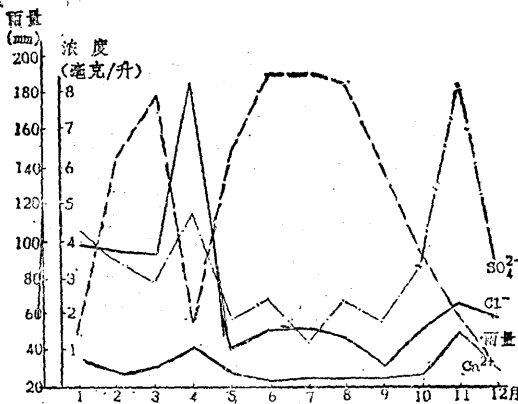


图2

降水化学成份的各离子浓度随雨量有明显变化。图2是临安各月降水量与离子浓度变化关系。由图2可见离子浓度随雨量增加明显减少,这主要是雨量增多对污染物质的冲刷和稀释。

3. 湿沉降

降水对净化大气起着重要作用,大气中

依附于降水成分的杂质通过水滴或雪晶的捕

获带到地面。在有还原作用时这些杂质可以返回悬浮在大气中。在一定时期内通过降水从大气中带至地面的污染物量称之为湿沉降。

世界气象组织关于大气本底污染监测站降水取样期是一个月，污染物浓度单位取毫克/升，计算得到的湿沉降量单位用毫克/米²/月表示。表5是1985年7月临安和1984年8月上旬子夏季降水最多月份计算得到的

表5 临安(1985年7月)和上甸子(1984年8月)湿沉降(mg·m⁻²/月)

离子	临安	上甸子	离子	临安	上甸子
F ⁻	89.14	69.60	K ⁺	8.27	5.36
Cl ⁻	291.02	64.96	Na ⁺	22.18	5.52
NO ₃ ⁻	190.44	88.56	Ca ²⁺	28.01	82.88
SO ₄ ²⁻	214.88	93.60	Mg ²⁺	3.76	4.32
NH ₄ ⁺	174.46	109.36			

湿沉降量。

南(临安)北(上甸子)二个大气本底污染区域站的湿沉降量由表5可见:(1)F⁻, NH₄⁺、K、Mg²⁺相差并不大。(2)Cl⁻, NO₃⁻、SO₄²⁻、Na⁺、Ca²⁺的湿沉降量南北相差悬殊,尤以Cl⁻, Na⁺, Ca²⁺相差可达4倍。显著地反映出受海陆不同影响。

三、小结

1.从降水的化学成分;Ca²⁺与Cl⁻、Ca²⁺与Na⁺的比率,有关离子湿沉降量的差异说明临安降水受海洋影响显著,上甸子受内陆影响突出。

2.临安降水酸度主要受硫化物污染影响,上甸子降水酸度受起中和作用的碱性物质作用明显。

3.大气本底污染区域站进行长期监测,可以说明污染的变化趋势,并可对未来污染物的可能含量提供必要的数据库。

The results of precipitation chemistry at the stations for regional background air pollution monitoring

Wang Runlu Wang Mulin Jixiangming
Zeng Xianying Zhu Rong
(Academy of Meteorological Science)

Abstract

The acidity and chemical composition of precipitations, which are measured over Linan Background Air Pollution Monitoring Station, Zhejiang Province, and Gubeikou Background Air Pollution Monitoring Station, Beijing City, are analysed.