

# 长沙市降雨酸度研究

廖南豪 程运林 熬东祥\*

(湖南省长沙市环境保护研究所)

## 摘 要

本文报告了长沙市一九八二年六月至十月降雨酸度概况及其pH与 $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ 、 $NO_2^-$ 、雨量等方面的变化规律。

近代,随着城市化、工业化的发展,大气污染已为严重,带来了酸雨的普遍降落,这是降雨水质变化的主要表现形式之一。欧、美、日等国家不惜巨额投资正在进行大量研究。然而,对酸雨的成因及变化规律等方面的重大突破仍在孕育之中。近年来,我国环保、水文、气象部门的科学工作者也开展了这一研究工作,至今还未能获得满意的结果。

人们普遍认为酸雨由大气中硫、氮的氧化物、卤素以及其他非金属氧化物气体所致。一般可概括为三种类型:1、硫酸根型。2、硝酸根型。3、混合型。

国内南方城市常见酸雨,虽然酸度与 $SO_4^{2-}$ 浓度相关性不十分明显,但基本上是属于硫酸根型的。长沙市也频繁出现酸雨。1982年6月至10月,  $pH < 5.00$ 的降雨就有数日。为了解长沙市酸雨的变化情况,本文对该地区十八场降雨的126个雨样进行了较为全面的分析和研究,找出了降雨酸度与 $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ 、 $NO_2^-$ 、降雨过程和气候之间有关规律,为探讨我国酸雨变化及成因提供了一些依据。

## 一、长沙市工业对大气的污染

长沙市大气污染主要来源于各工厂企业、医院和少数科研单位,附近其他工业城市对本地区的污染亦是不可忽视的。累计每天向空中排放 $5 \times 10^7 M^3$ 的工业和生活燃煤废气。

从大气监测资料看,硫、氮氧化物气体、降尘和飘尘的超标率均在40%以上。

地处正南45公里的株洲、湘潭两市对长沙的污染亦是严重的。株洲冶炼厂、化工厂和湘潭一些其他冶金化工企业的工业废气借扩散和风力飘向长沙上空。主要成分为硫、氮的氧化物和碱土金属、重金属氧化物,加剧了本市大气污染。

## 二、降雨研究方法和酸度概况

### 1、研究方法

为全面和系统获得长沙市降雨水质变化规律,在全市56平方公里的范围内共设采样点11个。

根据不同区域功能,大致可分为工业区、繁华区和公园三类。采样点示意图见图1。

\*参加本工作的还有伍文缘、李丽夷、聂沅、沈联明。

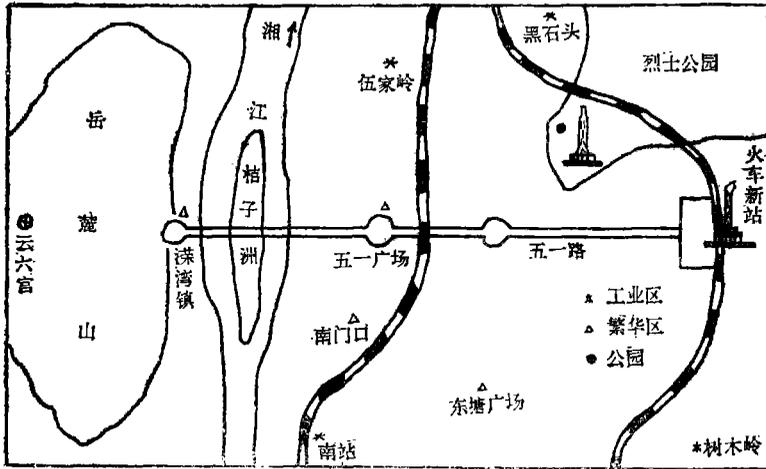


图1 长沙市降雨采样点示意图

雨样系用聚乙烯塑料盒收集,下雨前用自来水冲洗干净,降雨后立即将雨样取回进行测定和分析。 $pH$ 值用 $pH-29$ 型酸度计与 $2D-2$ 型自动电位滴定计对比测定。 $SO_4^{2-}$ 用比浊法, $NO_3^-$ 用二磺酞酚比色法, $NO_2^-$ 用对胺基苯磺酸 $\alpha$ -萘胺比色法, $NH_4^+$ 用奈氏试剂比色法, $Cu^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 用 $AD-1$ 型极谱仪测定。为了解雨水 $pH$ 的时段变化,对为期较长的降雨过程分段取样检测。同时注意到雨量、气候条件对水质的影响和雨水降落地面后酸度变化等情况。

## 2、降雨酸度概况

长沙市6~10月份共下较大雨18场,收集雨样126个。六月中旬和十月下旬为连续性降雨。

六月份的39个雨样中, $pH$  3.82~4.50占64.1%, $pH$  4.51~5.50占28.2%, $pH$  5.51~6.00占7.7%。七月份14个雨样中 $pH$  4.20~4.50占14.3%, $pH$  4.51~5.50占14.3%, $pH$  5.51~6.50占28.6%, $pH$  6.51~7.30占42.8%。八、九月份雨样 $pH$ 均在5.80~7.40之间,基本无酸雨。而十月份的连续阴雨, $pH$  3.86~4.50占56.8%, $pH$  4.51~5.50占9.1%, $pH$  5.51~6.50占15.9%, $pH$  6.51以上占18.2%。由此可见长沙市六月到十月降雨的 $pH$ 最低为3.82,最高为7.46。

## 三、雨水 $pH$ 变化规律

不同采样区域和降雨过程 $pH$ 值呈现一定的规律性。

### 1、 $pH$ 的时空变化与雨量的关系

因采样点较多, $pH$ 值与雨量不尽相同。对同一次降雨取 $\bar{pH} = \frac{\sum pH_i d_i}{\sum d_i}$ ,其中 $pH_i$

为各采样点的实测 $pH$ 值, $d_i$ 为相应的降雨量。求得各次降雨的平均 $pH$ 值绘于图2。

从图中明显看出:六月和十月份的两次连续降雨雨量大, $pH$ 值均偏低。间接性小雨量降雨 $pH$ 值则都在5.24以上,七月一日的雨水 $pH$ 值偏低,是由于当天的降雨为六月底一次连续降雨过程的继续。十月份的整个降雨无晴天间隔, $pH$ 有逐渐减少的趋势。

从图2可同时看出, $pH$ 值与雨量 $\bar{d}$ 呈反对应关系。由此可认为长沙市酸雨降落主要在连续性降雨和较大雨量时出现的。

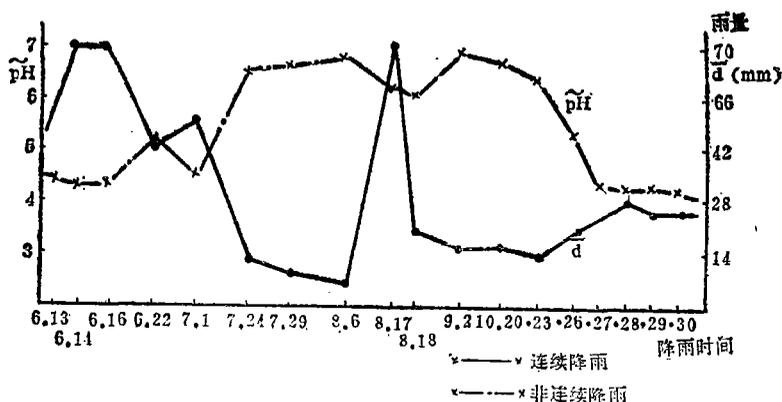


图2  $pH$ 的时空变化与雨量的关系

## 2、 $pH$ 的时段变化和降雨雨水与地面雨水的差异

对六、十月份的两次连续降雨进行时段分析表明,该地区连续降雨雨水 $pH$ 值渐渐降低。仅以火车新站检测数据为例进一步说明雨水 $pH$ 值与降雨过程的关系。对该采样点的地面雨水进行检测,并与相同时间降雨雨水的 $pH$ 值比较,其 $pH$ 值均高出0.54~1.50。在时间上推迟2~4小时取样,使雨水与地面灰尘有足够的接触时间,发现在同一降雨过程中,降雨雨水与地面雨水的 $pH$ 值有相似的变化规律。因此,尽管该地区雨水呈酸性,接触地面后,酸度便慢慢中和,从而缓轻了对地面生物的危害。这是对一般酸雨而言,但对突发性的酸雨,其危害程度就大不相同。

## 3、气象条件对 $pH$ 值的影响

每次降雨前的天气状况和降雨雨水 $pH$ 值有关。为直观起见,将18场雨水的 $pH$ 值进行统计,示于图3。

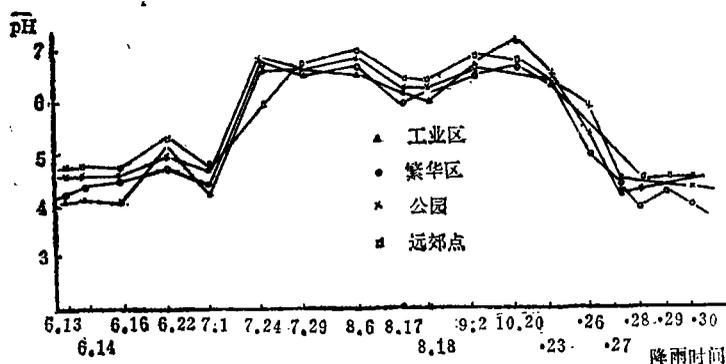


图3 不同气候条件雨水 $pH$ 分布图

图中 $pH$ 为同一天气状况下各场降雨雨水 $pH$ 的加权平均值,百分率为相应条件下降雨次数与总次数之比。该图以定性和定量描述了 $pH$ 与天气状况之间的关系:酸度总的变化趋势为阴雨>阴天>间晴>晴天>久晴;阴雨的 $pH$ 值在4.5左右,阴天和间晴 $pH$ 值在5—6之间,晴天和久晴 $pH$ 值在6—7之间,阴雨天出现酸雨占总降雨场次的44.4%,由此说明,阴雨天不但酸雨出现几率大,而且 $pH$ 也低。

## 4、不同区域 $pH$ 值的比较

工业区、繁华区、公园和远郊点雨水pH值相差一定值。各变化趋势作于图4。

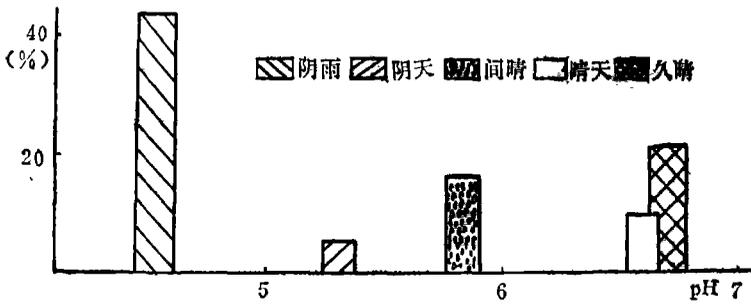


图 4 不同采样区域pH值的比较

图中  $\bar{pH}$  取各功能区的几何平均值，其大小顺序为：远郊 > 公园 > 繁华区 > 工业区。远郊点与工业区之间的差值小于 0.9，这说明长沙市大气污染是全域性的。

#### 四、pH值与酸根、重金属离子和雨量的关系

长沙市酸雨的pH值与 $SO_4^{2-}$ 浓度正相关，与 $NO_3^-$ 、 $NO_2^-$ 浓度负相关。不仅如此，pH值与其他离子亦存在一定的内在联系。

##### 1、 $SO_4^{2-}$ 、 $NH_4^+$ 与pH和雨量的关系

$SO_4^{2-}$ 浓度与pH值在一定范围内的线性关系式可表示为： $y = 2.618x - 6.627$ ，其线性相关率为71.4%。该直线表明在一定范围内，pH越大， $SO_4^{2-}$ 浓度越高，反则反之（见图5）。这说明该地区的降雨中 $SO_4^{2-}$ 浓度并非是影响雨水pH值的决定因素。

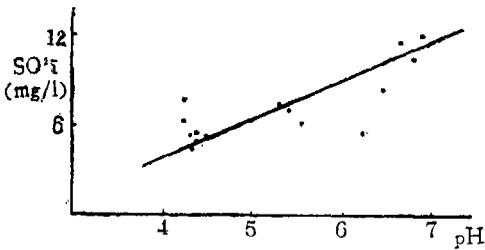


图 5  $SO_4^{2-}$ 与pH的相关性

$SO_4^{2-}$ 浓度不仅与pH正相关，而且还受到雨量的影响，即，雨量增大， $SO_4^{2-}$ 浓度降低。

$NH_4^+$ 在降雨过程中的含量变化几乎符合久晴 > 晴天 > 阴天 > 阴雨的趋势，只是不同采样点存在较大差别，而与pH的相关性不明显。

##### 2、 $NO_3^-$ 、 $NO_2^-$ 与pH和雨量的关系

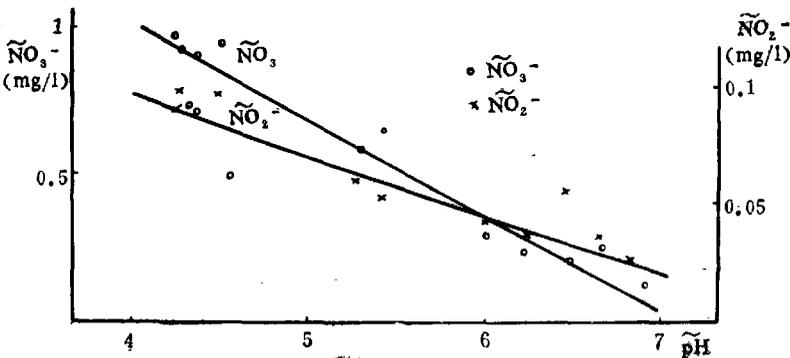


图 6  $NO_3^-$ 、 $NO_2^-$ 与pH的相关性

由图6可以看出 $NO_3^-$ 、 $NO_2^-$ 浓度与 $pH$ 值有较好的负相关性。也就是说,长沙市雨水中 $pH$ 越高, $NO_3^-$ 、 $NO_2^-$ 含量就低。同时,从所有的分析结果看,高浓度 $NO_3^-$ 的雨水往往伴随高浓度的 $NO_2^-$ 含量。各不同功能区域中,工业区和繁华区高于公园和远郊点。

$NO_3^-$ 、 $NO_2^-$ 与雨量和 $SO_4^{2-}$ 与雨量的关系基本相似。

### 3、重金属对降雨酸度的影响

$Cu$ 、 $Pb$ 、 $Zn$ 、 $Cd$ 等重金属离子在降雨过程中的变化与上述其他离子完全不同。它们不因采样区的不同而存在较大差异。实验中发现较高 $pH$ 值的雨水中,重金属离子和 $SO_4^{2-}$ 含量较高。连续降雨时,重金属离子逐渐降低,有的甚至难以检出。

根据测试数据和研究结果表明,影响长沙市降雨酸度的因素有:各阴离子的含量;金属氧化物尘埃的多少;雨量的大小;降雨时段间隔;雨前天气状况。

对城市降雨而言,除各阴离子含量以外(这是酸雨形成的主要原因),金属氧化物尘埃是影响 $pH$ 值的决定因素。随着降雨淋洗,大大减少了大气中金属氧化物尘埃的含量,从测试结果看出,连续降雨,第一天的 $pH$ 值往往高于以后数天。因此,从重金属离子含量可以间接了解到本城市降雨的酸度情况。这就是说 $pH$ 值高低与重金属离子含量有密切关系。

## 五、结论

1、长沙市酸雨降落主要是本市工业污染及附近其他工业城市污染所致;阴雨天酸雨降落的几率大;降雨酸度与 $SO_4^{2-}$ 浓度呈负相关,而与 $NO_3^-$ 、 $NO_2^-$ 呈正相关。

2、连续降雨过程 $pH$ 值有逐渐降低的趋势,且易出现酸雨,而间隔和久晴降雨,不易出现酸雨;重金属离子含量高的雨水,其 $pH$ 值往往较高,反之,则 $pH$ 值较低。

(1982年9月13日收到)

## 参 考 文 献

- (1) 熊际翔,环境化学, 1 (3), (1982).
- (2) 徐渝,同上, (1982).
- (3) Martin, A. & Barber, F. R., Atmos. Environ., 12 (7/6), 1481—1487 (1978).
- (4) Overton, J. H. et al, Atmos. Environ., 13 (3), 357 (1979).
- (5) 付世忠,环境科学, 1 (4), 76 (1980).