

广州市白云山、电视塔春季 酸性降水的研究

毕木天 陈旦华 栗欣

李孝珍 禹仲举 孙庆瑞 王美蓉

(北京大学技术物理系, 北京, 100087)

摘 要

本文根据1987—1988年春季在广州市白云山、电视塔区的观测结果, 对酸性降水的污染状况、特征、化学成因及其来源进行了分析和探讨。结果表明, 春季降水严重酸化, 广州已成为典型的酸雨污染城市。

关键词: 酸沉降, 大气

1982年以来的降水普查结果表明: 广州市全年每个月均有酸性降水, 尤以春季2—3月酸雨最强, 其降水酸化频率高, pH值低^[1], 本文以1987—1988年广州白云山、电视塔综合观测资料为依据, 参照1987年以前的普查资料, 对广州市春季酸性降水的化学特征、成因和来源进行了分析和探讨。

1. 降水酸度与离子组成

白云山、电视塔春季降水 pH 值和酸化频率的分布情况如图 1 所示; 其降水中的离子浓度 (体积加权平均值) 列于表 1。

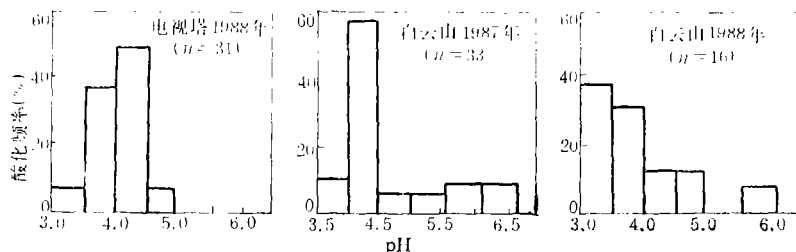


图 1 白云山、电视塔雨水 pH 值频率分布
Fig.1 pH frequency distribution of rainwater in
TV tower and Baiyun mountain

由表 1 可以看出, (1) 市区降水是高酸度、高污染水平; (2) 白云山降水酸化严重, 与苗儿山 (高山清洁点) 不同, 酸性降水污染程度高, 污染水平接近市区; (3) 白云山云雾水与雨水差别较大, 例如 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 比值更接近于市区雨水, 说明云雾水的组成明显地受地面污染物的影响。

表 1 降水的离子组成 ($\mu\text{eq/l}$)

Table 1 Ionic concentration for precipitation

样品类别	电 视 塔		白 云 山		广州高空	苗儿山 ³⁾	美国 ⁴⁾	重庆 ⁵⁾
	50m	150m	380m	云 雾 水	1000m ⁵⁾	雨 水	雨 水	雨 水
时 间	1988.3	1988.3	$\frac{1987.3}{1988.3}$	1988.3	1988.3	1988.3		
样品数	8	8	$\frac{33}{16}$	2	4	25		
F^-	22.0	37.9	$\frac{<0.01}{5.9}$	168		10.7		
Cl^-	48.7	52.6	$\frac{39.7}{58.3}$	1 307		33.2		
NO_3^-	50.1	55.1	$\frac{26.3}{47.6}$	707	34.7	54.7	41.3	23.3
SO_4^{2-}	298	260	$\frac{64.1}{173}$	3 776	94.4	51.5	74.7	307
Na^+	33.1	33.6	$\frac{38.0}{17.2}$	1 031		12.9		
NH_4^+	212	172	$\frac{55.7}{103}$	2 642	56.2	62.8	19.8	61.8
K^+	17.8	18.5	$\frac{12.4}{15.7}$	275		28.4		
Ca^{2+}	182	113	$\frac{3.0}{47.5}$	1 302	30.4	77.8	9.1	105
Mg^{2+}	27.2	20.7	$\frac{0.8}{8.4}$	307		19.9		
H^+	78.8	118	$\frac{48.8}{119}$	22.9	132	14.1		
$\text{HCOO}_T^{1)}$			$\frac{<0.04}{8.2}$					
$\text{CH}_3\text{COO}_T^{2)}$			$\frac{0.18}{8.2}$					
Σ	948	880	$\frac{287}{715}$	11 538	419	366		
$\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$	5.0	4.7	$\frac{2.5}{3.6}$	5.3	2.7	1.6	1.8	13.2

1) $\text{HCOO}_T = \text{HCOOH} + \text{HCOO}^-$; 2) $\text{CH}_3\text{COO}_T = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COO}^-$;

3), 6) 引自《华南地区酸雨的大气化学过程研究》报告, 1990年9月;

4) 美国MAP35 公布的美酸雨区(White Sae, Ithaca, Penn State)1976—1980年平均结果;

5) 引自《西南地区酸性降水研究》报告, 1986年6月

2. 春季酸性降水的化学成因

2.1 降水酸度是 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Ca^{2+} 综合作用的结果

从降水离子成分的统计结果(图2)可以看出, 以氢离子为因变量的逐步回归分析表明: 与氢离子显著相关的离子为 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Ca^{2+} 。其中 SO_4^{2-} , NO_3^- 对 H^+ 做正贡献, NH_4^+ , Ca^{2+} 对 H^+ 做负贡献。降水酸度是这些离子综合作用的结果,

对照的聚类分析表明, 氢离子与单个离子不成线性关系, 氢离子是各个离子综合作用的结果, 这也有别于苗儿山等高山本底地区。

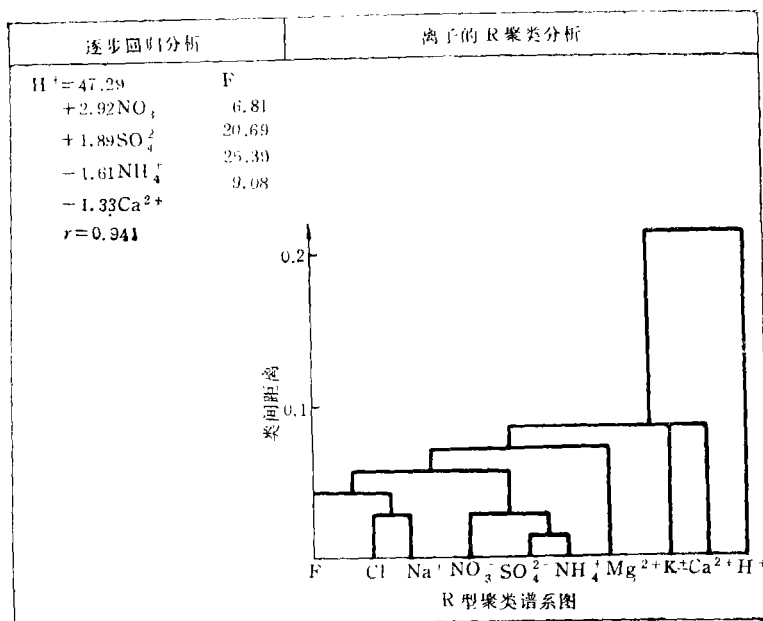


图 2 降水离子成分统计分析

Fig. 2 Statistical analysis of ionic component for rainwater

2.2 对酸性起主要作用的是硫酸和硝酸, 尤以硫酸为主

从表 2 可以看出, 白云山、电视塔地区降水中, 以 SO_4^{2-} 为主, 说明硫酸对降水酸度贡献最大。但是, SO_4^{2-}/NO_3^- 的比值却比国内典型硫酸型污染区如重庆、贵阳要低的多, 这说明 NO_3^- 或 HNO_3 对降水酸度的贡献在广州相对比较重要。

表 2 离子特征比值(1988, 3)

Table 2 Ionic characteristic ratio

	白云山	电 视 塔		重庆*	贵阳*
		高层	低层		
pH	3.66	3.93	4.10		
$SO_4^{2-}/\Sigma(-)$	0.61	0.65	0.71		
$SO_4^{2-}+NO_3^-/\Sigma(-)$	0.77	0.79	0.83		
SO_4^{2-}/NO_3^-	3.6	4.7	5.9	13.2	38.3

* 取自中科院环化所《西南地区酸雨研究报告》, 1988年6月

2.3 云下“冲刷”作用对酸雨的贡献

根据1988年3月18日1:00—6:40采集的电视塔底层单场雨水对各种污染物的冲刷规律, 研究降水酸化(特别是 SO_4^{2-} 或 H_2SO_4) 的形成机制。从图 3(A) 可以看出, 离子总浓度 Σ (以电导表征) 在降雨前期(1—4级)随级数增加而迅速下降, 降雨后期 Σ 则变化平缓, 并趋于稳定。后期坪区 Σ 的平均水平与广州上空云雨水的总离子水平大致相当。这反映降水后期“雨除”起主导作用, 而前期的结果显然是“雨除”与雨水对

云层以下可溶性气体和气溶胶的“冲刷”作用综合造成的。

随着降水级数的增加, SO_4^{2-} 的浓度迅速减小(图 3 C), 至第三级后进入坪区。电视塔分级雨水中(五级分级采雨器) SO_4 的去除率^[2]大于50%, 表明云下冲刷贡献大, 亦

说明在广州雨水“冲刷”作用对雨水中 SO_4^{2-} 离子有相当的贡献。

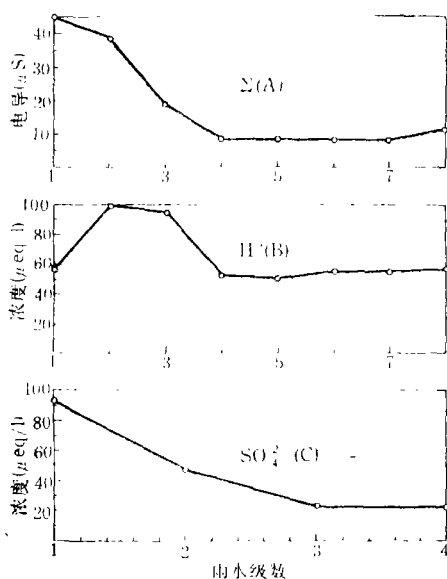


图 3 Σ , H^+ , SO_4^{2-} 的变化

Fig.3 Change of Σ , H^+ , SO_4^{2-} concentration with gradational rain sample

H^+ 的浓度变化 (图 3 B) 却不同于 SO_4^{2-} , 表现为 1—2 级略有升高, 然后才开始下降, 到第 5 级又略有升高, 而后趋于平稳。 H^+ 浓度的变化体现了云下“冲刷”所起的作用, 以及其它离子对 H^+ 的综合效果。

综上所述, 从单场降水离子浓度在降水过程中的变化可以看出, 对于污染严重的广州市区, 云下“冲刷”作用十分明显。

2.4 大气中氨对酸雨形成的贡献

广州近地面大气中氨的浓度 (白云山 $2.9 \pm 2.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 1987 年 3 月; 电视塔高层 $8.4 \pm 1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 低层 $11.2 \pm 1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 1988 年 3 月) 虽比北京 ($18.7 \pm 8.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 1987 年 4—5 月) 低, 但却高于重庆 ($4.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 1984 年 9 月) 50% 以上, 是贵阳 ($1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 1984 年 9 月) 的五倍。

因此, 对氨的作用不可低估。

表 3 列出了白云山、电视塔地区酸雨中与 NH_4^+ 有关的一些特征比值, 从中可以看出, 该地区酸雨中 NH_4^+ 的浓度很高, NH_4^+/H^+ 当量比值远大于美国典型酸雨区, 其化学特征是降水中 NH_4^+ 与 H^+ 浓度都很高。从离子成份统计看, NH_4^+ 对降水中 H^+ 做负贡献, 这意味着降水中 NH_4^+ 相当一部分是由气态 NH_3 中和 H^+ 产生, 换言之, 该地区酸雨中对酸起中和作用的主要是进入雨水的氨。

表 3 离子特征比值 (1988, 3)

Table 3 Ionic characteristic ratio

地 点	pH	H^+ ($\mu\text{eq}/\text{l}$)	NH_4^+ ($\mu\text{eq}/\text{l}$)	$\text{NH}_4^+/\Sigma(+)$	NH_4^+/H^+	$\text{NH}_4^+/\text{Ca}^{2+}$
白 云 山	3.66	219	103	0.25	0.47	2.2
电 视 塔	高 层	118	173	0.36	1.47	1.5
	底 层	79.4	212	0.40	2.67	1.2
美国 ¹⁾	3.92	120	19.8		0.16	21

1) 资料来源同前

理论计算表明^[3], 气态氨存在时, SO_2 的“冲刷”效率增高。氨的这种作用, 在电视塔雨水中表现明显 (表 4)。雨水中 NH_4^+ 对 $\text{S}(\text{IV})$ 的相关系数为: 高层 0.885, 底层 0.949, 均显著正相关, 表明气态氨的存在和溶解, 有助于 SO_2 的吸收, 广州大气中高

浓度的氨可促进雨水对 SO_2 的云下“冲刷”。

表 4 电视塔雨水中的 NH_4^+ 与 S(IV)

Table 4 NH_4^+ and S(IV) concentration in rainwater in TV tower

降水时间	NH_4^+		S(IV)		降水时间	NH_4^+		S(IV)	
	高 层	底 层	高 层	底 层		高 层	底 层	高 层	底 层
3月16日 11:35—19:00	279	347	22.2	30.2	3月18日 8:30—19:00	121	180	1.5	2.8
3月16日—17日 20:00—8:30	253	277	4.6	13.8	3月18日—19日 19:00—7:00	97.6	147	3.2	4.2
3月17日 8:30—19:00	181	184	6.2	6.4	3月19日—20日 10:00—7:00	300	307	15.1	17.9
3月17日—18日 19:00—8:00	24.4	21.6	—	—	3月20日—21日 7:00—7:00	458	592	30.0	84.7

2.5 降水中 H_2O_2 对酸雨形成的贡献

从表 5 可以看出, 白云山与市区降水中均含有过量的 H_2O_2 , 其浓度具有显著的梯度变化, 即从高空到地面, 随着高度的降低, 降水中 H_2O_2 急剧降低。另外, 电视塔雨水中 H_2O_2 浓度远低于郊区及邻近地区, 而与柳州的浓度接近。这可能与市区大气中 SO_2 浓度较高有关, 导致 H_2O_2 消耗较多。

表 5 降水中的 H_2O_2 浓度 ($\mu\text{mol/l}$)

Table 5 H_2O_2 concentration in precipitation

地 点	电 视 塔		白 云 山	高空云雨水 ¹⁾	岑 村 机 场 ¹⁾	番 禺 ¹⁾	韶 关 ¹⁾	柳 州 ¹⁾
	50m	150m	380m	(约1000m)				
时 间	1988.3	1988.3	1987.3	1988.3	1988.3	1986.2—3	1988.3	1988.3
样 品 数	8	8	35	9	27	17	27	6
pH	4.10	3.93	4.33	3.00	4.34	4.18	4.04	3.93
H_2O_2	4.16	5.29	23.2	93.4	39.3	19.6	35.7	4.3

1) 引自“华南地区酸雨的大气化学过程研究”, 1990年9月

对电视塔雨样中 H_2O_2 和 SO_4^{2-} 浓度作线性回归分析, 得:

$$\text{H}_2\text{O}_2(\text{高层}) = -0.0076\text{SO}_4^{2-} + 8.3 \quad r = -0.750$$

$$\text{H}_2\text{O}_2(\text{底层}) = -0.0067\text{SO}_4^{2-} + 7.2 \quad r = -0.758$$

表明 H_2O_2 与 S(IV) 呈负相关, 且相关性较好。这说明该地区雨水中 H_2O_2 与 SO_4^{2-} 之间有着密切的关系, H_2O_2 在液相 S(IV) 向 S(VI) 的转化中起主要作用。

该地区降水 pH 值 90% 以上低于 4.5, 正好位于 H_2O_2 氧化占优势的酸度范围^[4]。因此, 过量的 H_2O_2 存在, 将促进雨水对 SO_2 的“冲刷”作用, 提高雨水中 SO_4^{2-} 的浓度, 并随着 SO_4^{2-} 的生成产生 H^+ , 使降水酸度增加。

2.6 气溶胶对酸雨的贡献

广州市近地面气溶胶以 SO_4^{2-} , NO_3^- 和 NH_4^+ , Ca^{2+} 为主 (表 6), 这四种离子占无机离子总量的 80% 以上, 市区气溶胶的性质主要取决于这四种离子。另外, 气溶胶中

$\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 的比值远低于两广其它地区，如韶关8.1，柳州10.5，苗儿山9.8，狮子山9.2（引自“华南地区酸雨的大气化学过程研究”，1990年9月），这说明 NO_3^- 在广州市区气溶胶中相对比较重要。

硝酸盐气溶胶中，粒径小于 $2.5\mu\text{m}$ 的占65.7%， $2.5-15\mu\text{m}$ 仅占7.1%（中国科学院“广州市气溶胶主要离子粒径分布”，1988年3月）。表明该地区硝酸盐气溶胶中，一部分为含粗颗粒硝酸盐的土壤粒子，另一部分细颗粒硝酸盐来自化学源，而且以化学转化形成的二次粒子为主。

在广州大气中，硝酸盐粒子的前体物 NO_x 浓度高（1987年为 $0.105\text{mg}/\text{m}^3$ ，1988年为 $0.110\text{mg}/\text{m}^3$ ，引自国家环保局空气质量报告书），而且大气中存在高浓度的 NH_3 和海盐粒子（如 NaCl ），加之春季（2—3月）湿度大，导致 NO_x 迅速向 NO_3^- 转化，形成硝酸盐粒子。

表 6 气溶胶水溶性离子组成和特性(浓度·neq/l)

Table 6 Character and concentration of ions aerosol particles

位 置	样品数	F^-	Cl^-	NO_3^{2-}	SO_4^-	Na^+	NH_4^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Σ
底层	6	13.7	34.6	96.1	285	50.1	319	37.2	236	34.2	1 106
高层	6	28.7	24.3	117	324	61.5	298	37.4	184	33.8	1 109
		$\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$		$\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$		$\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$		$\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$		$(\text{NH}_4^+ + \text{Ca}^{2+})/(\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$	
底层		2.97		1.12		3.31		6.90		1.45	
高层		2.77		0.92		2.54		5.44		1.09	

图 4 为广州市中心硫酸雾和 SO_2 浓度的日变化，由此可以看到 SO_2 与硫酸雾浓度日变化曲线十分吻合，说明 SO_2 是硫酸雾的前体物。而白云山山顶硫酸雾的浓度高于市区，亦是白云山雨水酸度高于市区的原因之一。

综上所述，气溶胶的“雨除”是云水中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的重要来源之一；而气溶胶的“冲刷”则是雨水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的主要来源。另外，提供强酸的硫酸雾（气溶胶）的湿去除，也是降水酸化的因素之一。

2.7 有机酸对酸雨的贡献

从表 7 可以看到，白云山大气及雨水中均存在有机酸，主要是甲、乙酸。有机酸在雨水中对离子平衡有一定的贡献，对降水自由酸度亦有贡献，但相对于硫酸、硝酸而言，有机酸的贡献要小的多。这反映出白云山不同于苗儿山等高山清洁点，白云山降水受人为源污染已相当严重。

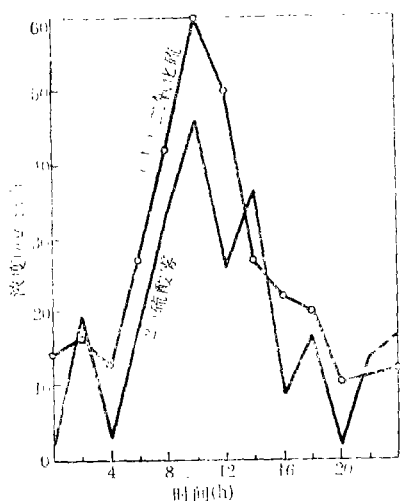
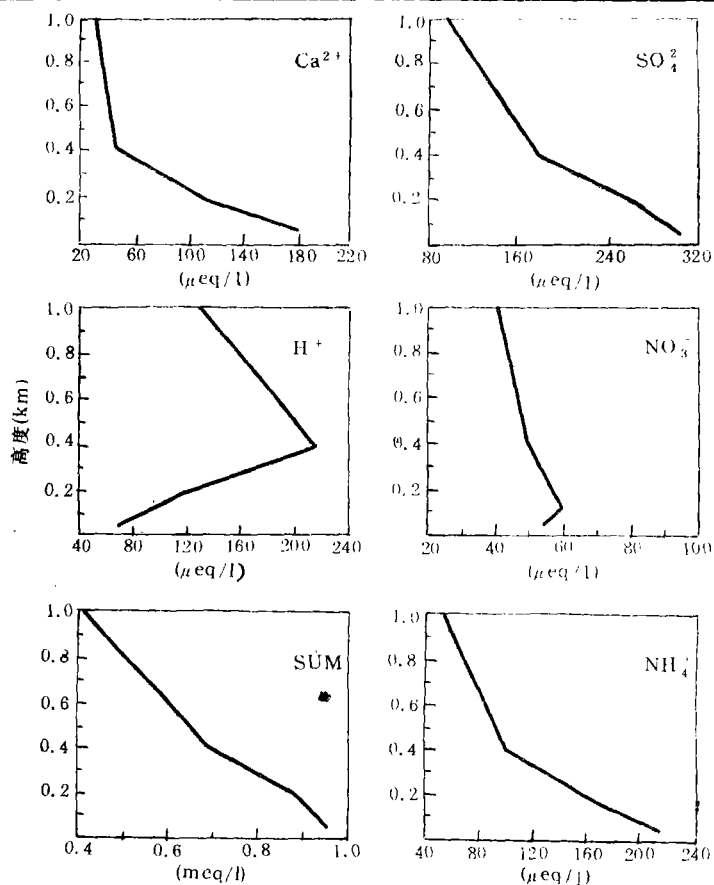


图 4 广州市中心硫酸雾和二氧化硫的日变化
Fig.4 Diurnal variation of both sulphuric acid fog and SO_2 at downtown, Guangzhou City

表 7 白云山雨水及大气中的甲酸和乙酸

Table 7 Formic and acetic acid concentration in rainwater and atmosphere in Baiyun mountain

时 间	雨 水 ($\mu\text{eq/l}$)					大 气 ($\mu\text{g/m}^3$)				
	甲 酸 (CF)		乙 酸 (CA)			甲 酸		乙 酸		
	范 围	中位值	范 围	中位值		范 围	中位值	范 围	中位值	
1986, 2—3 ($n=16$)	7.3 20.4	13.6	17.4 29.3	21.8						
1987, 3 ($n=33$)	<0.04 3.8	<0.04	<0.03 8.63	<0.22						
1988, 3 ($n=16$)	1.05 29.1	11.4	1.6 20.1	8.2		0.20 0.98	0.50	0.39 6.25	0.68	
	雨 水									
	CF+CA	CF/CA	$\frac{\text{CF}+\text{CA}}{\Sigma}$	$\frac{\text{CF}+\text{CA}}{\Sigma(-)}$	$\frac{\Sigma(-)}{\Sigma(+)}$	$\frac{\Sigma'(-)}{\Sigma(+)}$	$\frac{\text{CF}+\text{CA}}{\text{SO}_4^{2-}+\text{NO}_3^-}$	对自由酸最大 贡献(%)		
1988, 3	19.6	1.39	0.027	0.064	0.69	0.74	0.068	2.3		

图 5 降水中 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Ca^{2+} , H^+ , Σ 的高度分布Table 5 Altitude distribution of SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Ca^{2+} , H^+ , and Σ in rainwater

3. 酸性降水污染源探讨

(1) 外地输送源 1988年3月航测结果及气流轨迹分析表明：北方冷气团入侵期间，广州上空存在大面积酸性云团，云水pH值为3.56—4.20，而冷气团到达之前，pH值为5.87—6.27（引自“华南地区酸雨的大气化学过程研究”，1990年9月），这说明冷气团携带有酸性污染物，因此，外地输送是广州上空云水致酸的一个重要原因。

(2) 局地污染源 广州是一个以燃煤为主的工业城市，表1及图5表明，云雨水经1000m的“冲刷”，特别是近地面400m的“冲刷”，降水中的 SO_4^{2-} ， NH_4^+ ， Ca^{2+} ， Σ 均有显著增加，导致 H^+ 浓度发生变化。例如，白云山雨水中的 Ca^{2+} ， NH_4^+ 比 SO_4^{2-} ， NO_3^- 少，雨水酸度增加；而近地面，由于气态 NH_3 和碱性颗粒钙盐的中和作用大，雨水酸度下降，这说明广州局地污染源的贡献明显。

4. 小结

无论是广州市白云山还是电视塔区，春季降水的平均pH值均小于4.5，酸雨频率达94—100%；该地区降水酸度是 SO_4^{2-} ， NO_3^- ， NH_4^+ ， Ca^{2+} （ Mg^{2+} ）综合作用的结果；酸性降水总体看属于硫酸型，但硝酸对降水酸度的贡献不容忽视；降水中 SO_4^{2-} 主要来自云层以下对气体 SO_2 和硫酸盐气溶胶的“冲刷”；外地输送是广州上空云水致酸的一个重要原因，局地污染对降水酸化亦起着重要作用。

参 考 文 献

- [1] 全文哲，李友琼，1989. 广州地区酸雨现状的研究. 中国环境科学, 9:123—128
- [2] 松本光弘，板野龙光，1985. 雨水成分の统计的解析. 大气污染学会志, 20(1):12—22
- [3] Bubnick D V et al., 1984. Acid Rain Information Book. New Jersey, Nooes Publications, 80—85
- [4] Schwartz S E et al., 1984. Gas-Aqueous Reaction of Sulfur and Nitrogen Oxides in Liquid-Water Clouds, in SO_2 , NO and NO_2 Oxidation Mechanisms, Atmospheric Consideration, Acid Precipitation Series. Boston, Butterworth, 173—208
- [5] Finlayson-Pitts B J et al., 1986. Atmospheric Chemistry. New York, Wiley, 775—782

1991年5月10收到.

THE STUDY ON ACID PRECIPITATION IN SPRING IN THE BAIYUN MOUNTAIN AND TV TOWER DISTRICT, GUANGZHOU CITY

Bi Mutian Chen Danhua Li Xin Li Xiaozhen

Yu Zhongju Sun Qingrui Wang Meirong

(Department of Technical Physics, Peking University, Beijing, 100871)

ABSTRACT

Acid precipitation has been observed in Guangzhou city. Field measurements relating to acid rain was made during 1987—1988 spring in the Baiyun mountain and TV tower sites, Guangzhou city. Pollution status including sources and formation mechanism of acid precipitation in spring were studied and discussed.

Keywords: acid precipitation, atmosphere

“人体接触多环芳烃的生化指标”

经国家环保局主持鉴定通过

由北京市环保所赵振华等人承担的“人体接触多环芳烃的生化指标”研究项目于1992年8月2日在国家环保局鲍强司长主持的专家会上通过鉴定。该项工作在对环境空气和人尿中多环芳烃及其代谢产物深入分析研究的基础上，首次用GC/MS和自己合成的标样确证了尿中1-羟基芘的存在，建立了灵敏实用的定量分析方法，并进行了动物实验和人体接触高浓度多环芳烃的研究，证明人尿中的1-羟基芘和环境空气中的多环芳烃有良好的正相关，并对不同环境中的不同接触人群进行了大量实测。由戴树桂、徐晓白等专家组成的鉴定委员会认为本项工作为国际前沿的环境问题之一，有重要的学术和实际意义。工作内容涉及分析化学、污染化学、生物化学和环境医学等各交叉学科的有关内容，工作量大、难度大，设计的研究方案科学合理，所用方法先进，数据可信，所得结果对煤烟型污染的致癌因素研究有重要价值。在全国若干地区，经过对多种人群接触水平的调查和分析，对了解我国不同城市多环芳烃的污染状况，为进行我国的环境管理目标值和制定大气中多环芳烃的有关标准提供适用方法打下基础，该项成果达到国际先进水平。北京市环保所愿用此项成果为各有关单位或课题进行服务，也热烈欢迎与我们合作开展进一步的工作与应用。

(本刊讯)