

DOI: 10.3969/j.issn.1004-4701.2019.03-03

吉安市大气降水化学特性及污染分析

候林丽,郎锋祥,肖莹洁,吴蓉,唐晶晶

(江西省吉安市水文局,江西吉安 343000)

摘要:依据2018年吉安市水文局14个大气降水监测站点的数据,从降水pH值、离子摩尔浓度及随时间变化趋势、离子间相关性、降水污染类型等方面分析了吉安市大气降水化学特性及污染源。分析研究表明:吉安市大气降水中硫污染较氮氧化物的污染更重,降水类型主要为燃煤型或者硫酸型污染。由于 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 两个主要碱性阳离子对 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 两个主要致酸阴离子有很好的中和作用,其中 Ca^{2+} 对降水的中和作用更明显,因此 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 两个主要致酸阴离子并未造成酸雨污染,吉安市大气降水类型为碱性降水。通过上述监测数据的分析以期积极推行河长制,水资源开发利用工作提供技术支撑。

关键词:大气降水;pH值;离子特性;污染类型

中图分类号:P332 **文献标识码:**B **文章编号:**1004-4701(2019)03-0168-06

0 引言

吉安市位于江西省中部,赣江中游,西接湖南省,南揽罗霄山脉中段,水资源丰富。2018年全市年平均降水量1464.0mm,折合水量369.98亿 m^3 。2018年吉安市水文局首次开展大气降水水质监测工作。本论文通过收集分析吉安市水文局大气降水监测数据,旨在了解降水过程中从空气中降落到地面的沉降物的主要组成及组分的性质和含量。通过分析评价大气降水水质状况、主要污染物,为积极推行河长制、促进水资源保护、水污染防治、水环境治理等水资源开发利用工作提供技术支撑。

1 大气降水样品采集概述

根据吉安市水文局现有的水文站、水位站以及雨量站现状,按照区域监测需求兼顾水功能区划分情况,共布设14个大气降水水质监测点,分别为吉安水文

站、兴桥雨量站、新圩雨量站、井冈山水文站、上沙兰水文站、新田水文站、峡江水文站、新干水位站、恩江雨量站、泰和水文站、遂川水文站、栋背水文站、彭坊水文站、永新水位站。每个监测点根据降雨量共采集4次大气降水样品。全年共采集有效降水样品56个。7月份降水样品采集最多,为20个,8月和10月份降水样品次之,均为12个,11月份降水样品8个,9月份降水样品3个,12月份降水样品1个。采样具体时间详见表1。

2 吉安市大气降水化学特性分析

2.1 降水pH值

降水的酸性程度一般运用pH值来反映,且降水的pH值在一定程度上可以指示该地空气污染状况。国际上pH值是衡量酸雨污染程度的重要指标,故本论文也采用国内外统一的酸雨评价标准,即pH低于5.6的降水为酸雨。我国环境保护局根据大气降水pH值进一步制定了雨水酸性程度分级标准,pH \geq 7.0的降水呈碱性,5.6 \leq pH $<$ 7.0的降水为中性,4.5 $<$ pH $<$ 5.6的降水为

收稿日期:2019-02-15

基金项目:江西省水文局2018年度青年科技创新基金资助项目(SWJJ-KT201805)。

作者简介:候林丽(1984-),女,硕士。

表 1 吉安市大气降水站点采样时间表

测站名称	采样时间	测站名称	采样时间	测站名称	采样时间
永新水文站	2018.07.02	新田水文站	2018.07.08	泰和水文站	2018.08.08
	2018.07.08		2018.07.12		2018.10.09
	2018.07.26		2018.10.15		2018.10.22
	2018.08.04		2018.10.25		2018.11.12
兴桥雨量站	2018.09.06	新干水位站	2018.07.08	遂川水文站	2018.07.07
	2018.09.17		2018.08.05		2018.08.01
	2018.10.15		2018.10.15		2018.08.27
	2018.11.15		2018.11.14		2018.10.14
新圩雨量站	2018.07.12	峡江水文站	2018.07.07	上沙兰水文站	2018.07.12
	2018.07.22		2018.10.15		2018.10.16
	2018.08.02		2018.10.22		2018.11.20
	2018.08.05		2018.11.13		2018.12.02
彭坊水文站	2018.07.12	井冈山水文站	2018.07.07	吉安水文站	2018.07.08
	2018.08.30		2018.07.11		2018.07.22
	2018.11.12		2018.07.29		2018.08.03
	2018.11.13		2018.08.03		2018.09.06
恩江雨量站	2018.07.08	栋背水文站	2018.08.26		
	2018.07.12		2018.11.12		
	2018.10.15		2018.07.12		
	2018.10.25		2018.08.05		

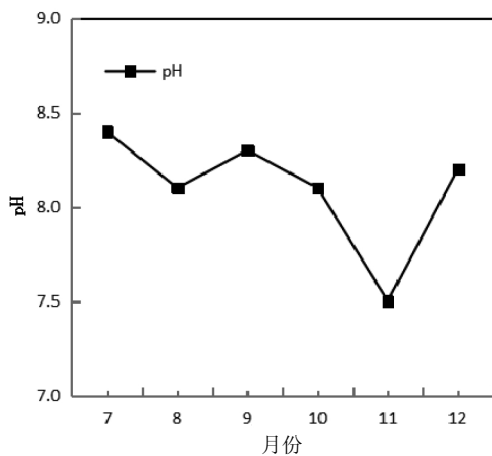


图 1 吉安市 7~12 月降水 pH 值月平均值变化

弱酸性, $4.00 < \text{pH} < 4.49$ 为较强酸性降水, pH 值 4.00 以下的则为强酸性降水。从图 1 可以得出, 吉安市 7~12 月降水的 pH 值在 7.5~8.4 之间, 均大于酸雨评价限值 5.6, 未形成酸雨污染。其中 pH 值最小月份为 11 月, 最

大的月份为 7 月份。除了 11 月份降水 pH 值低于 8.0, 其余月份降水 pH 值都大于 8.0。7~12 月份, 降水 pH 值都大于 7.0, 因此吉安市降水类型为碱性降水。

2.2 降水离子特性

2.2.1 降水中离子摩尔浓度

表 2 为 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 NH_4^+ 、 Cl^- 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 F^- 等 10 种水溶性离子监测数据统计分析表。从表 2 可以看出, 各离子摩尔浓度均值从大到小依次为 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 F^- 、 NO_2^- 。其中 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 为降水中主要水溶性离子, 其平均值分别为 242.0、52.9、44.7、16.7 $\mu\text{mol/L}$, 占全部总离子百分比分别为: 62.1%、13.6%、11.5%、4.3%, 其中 Ca^{2+} 摩尔浓度远超过其他离子的含量。图 2 中列出了具体各离子所占的百分比含量。在阳离子中, 摩尔浓度均值从大到小依次为 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+ 。其中 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 是主要的阳离子, 两者含量共占阳离子总浓度的

表2 吉安市大气降水各离子平均浓度

离子	最大值	最小值	平均值 $\mu\text{mol/L}$
Ca^{2+}	281.00	125.00	242.00
SO_4^{2-}	246.00	34.80	52.90
NO_3^-	75.00	4.78	16.70
NO_2^-	0.43	0.43	0.43
NH_4^+	80.70	31.10	44.70
Cl^-	83.20	4.47	13.00
Mg^{2+}	8.86	3.81	5.44
K^+	6.97	2.38	4.79
Na^+	12.20	5.11	7.00
F^-	13.70	0.88	2.75

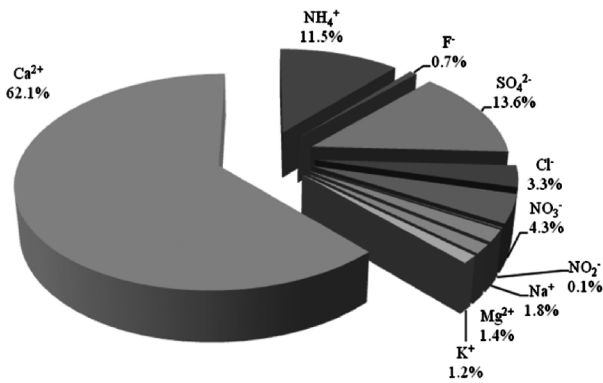


图2 吉安市7~12月各离子含量均值占比图

94.3%， Ca^{2+} 占比79.6%， NH_4^+ 占比14.7%，剩余 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+ 三种阳离子占比总和才5.7%。Mouli等^[1]指出降水化学组成中高浓度的 Ca^{2+} 主要与可溶性的矿物有关。 Ca^{2+} 主要来自土壤、扬尘等， NH_4^+ 主要来源于农业施化肥和生物质腐败，他们在空气中的固体颗粒被降水溶解形成碱性中和物质，是降水酸性的重要缓和物质^[2]。在阴离子中，摩尔浓度均值从大到小依次为 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 F^- 、 NO_2^- ，其中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 为主要阴离子，两者含量共占阴离子总浓度的81.1%， SO_4^{2-} 占比61.6%， NO_3^- 占比19.5%，因此 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 为主要致酸阴离子。剩余 Cl^- 、 F^- 、 NO_2^- 三种阴离子含量中又以 Cl^- 的含量居多， F^- 、 NO_2^- 的含量很少。以燃煤为主的能源结构会造成降水中高浓度的 SO_4^{2-} 含量。机动车尾气排放的氮氧化物会使空气中 NO_2 含量升高，造成降水中的 NO_3^- 含量增

加^[3]。但是降水中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 致酸阴离子并未造成酸雨污染。这是由于吉安市大气降水中 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 主要碱性阳离子含量远超过 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 主要致酸阴离子含量，能有效中和 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 形成相应硫酸盐和硝酸盐化合物，这和前面降水pH值分析数据相吻合，进一步说明了吉安市大气降水为碱性降水。

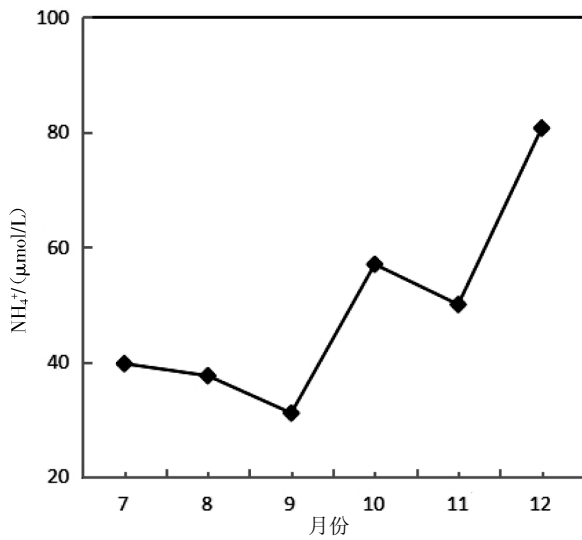
2.2.2 降水中离子含量随时间变化分析

接下来，我们进一步研究各离子含量与降雨量及时间变化的关系。从图3可以看出， Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 三种离子含量随时间变化趋势相似，7~9月离子含量增加，9~11月离子含量降低，而在12月份离子含量又升高，正好和降雨量的变化趋势相反。降雨量在7~9月降低，9~11月增加，12月又降低。 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 三种离子的含量随着降雨量的增加而减少，是由于降雨量的增加会稀释其离子浓度，因而造成其离子含量的降低。 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 三种离子的含量与降雨量有着密切的联系。 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 F^- 四种离子随时间变化趋势相似，在7~11月随时间无明显变化，在12月份离子含量突然增大。包括 Ca^{2+} 及 NH_4^+ 等主要阳离子在12月份都达到极大值，可能是由于12月温度较低，受冷空气影响，空气对流不明显，大气扩散污染物能力较弱，再加上12月降雨量偏少，离子不易扩散及浓度不易被稀释，造成这些离子含量的增大^[4]。

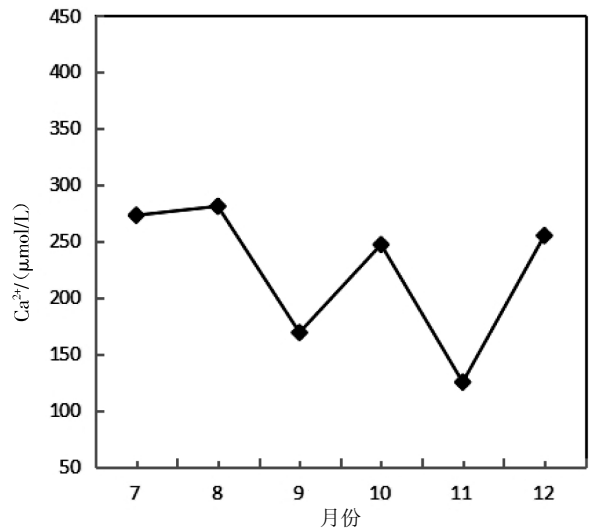
pH值在11月份出现极低值，正好和 Ca^{2+} 出现极低值的月份相吻合，两者相一致， Ca^{2+} 的含量对pH值大小有一定的影响， Ca^{2+} 是碱性阳离子，其含量的减小，会导致pH值的减小； SO_4^{2-} 、 NO_3^- 两个主要致酸阴离子在11月份含量偏大，致酸阴离子含量的增大也会导致pH值的减小；故碱性阳离子和致酸阴离子两者的共同作用导致pH值11月份出现了极低值。 NH_4^+ 在7~10月份离子含量随时间变化趋势与降雨量趋势变化一致，而在10~12月份离子含量随时间变化趋势与降雨量趋势变化相反。说明7~10月降雨量的增大并未有效的稀释 NH_4^+ 的浓度，而在10~12月份 NH_4^+ 的浓度受降雨量影响较大，降雨量的增大有效的稀释了 NH_4^+ 的浓度。 NH_4^+ 的浓度在10月及12月含量较大，而10月及12月降雨量偏少，降水中溶解的 NH_4^+ 未被有效稀释，导致这两个月的 NH_4^+ 含量偏大。

2.2.3 降水中离子相关性

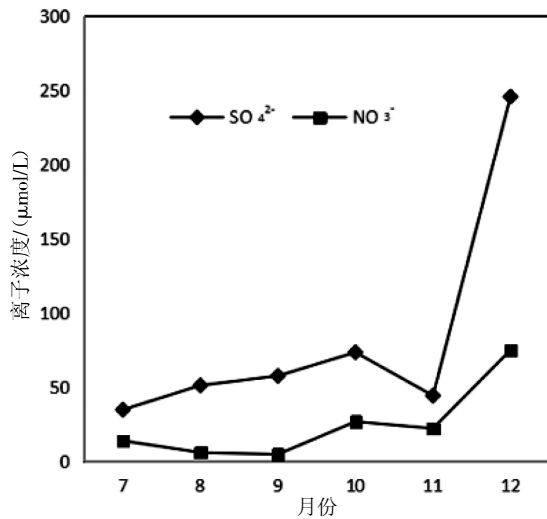
为了进一步判断各种阴阳离子之间的相关性及其来源机制，研究了降水中阴阳离子之间的相关系数。表3



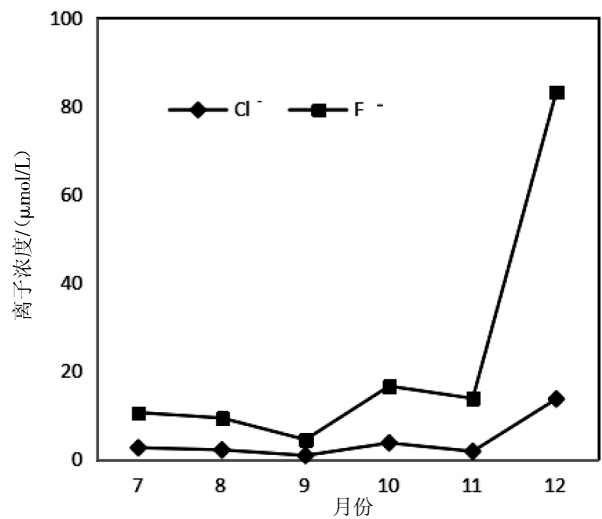
(a) NH₄⁺含量随时间变化趋势



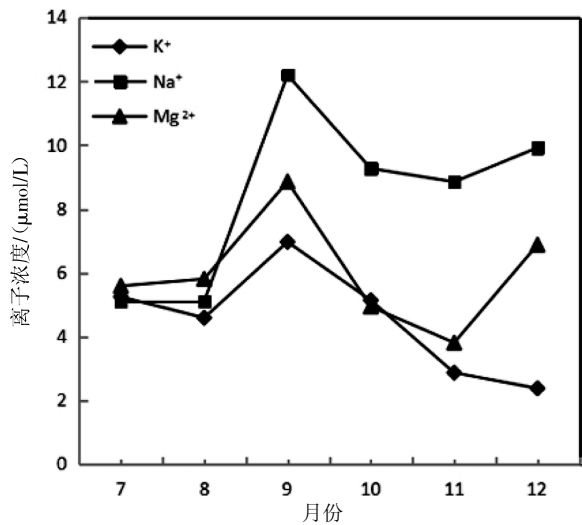
(b) Ca²⁺含量随时间变化趋势



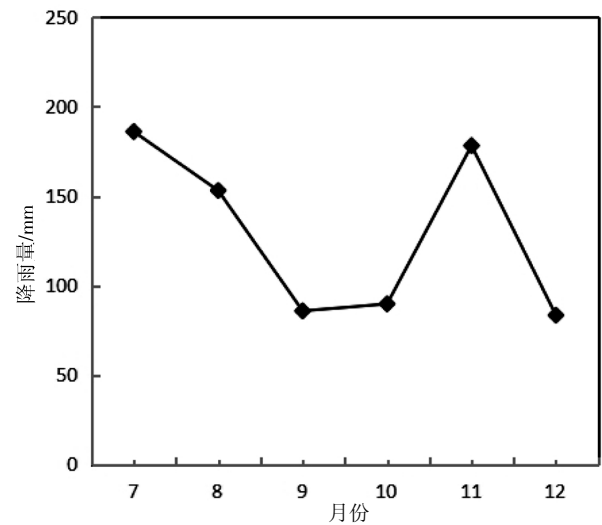
(c) SO₄²⁻和 NO₃⁻含量随时间变化趋势



(d) Cl⁻和 F⁻含量随时间变化趋势



(e) K⁺、Na⁺和 Mg²⁺含量随时间变化趋势



(f) 降雨量随时间变化趋势

图 3 降雨量及各离子含量随时间变化趋势

表3 吉安市降水中各离子含量相关系数表

离子名称	NH ₄ ⁺	F ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Ca ²⁺
NH ₄ ⁺	1.000								
F ⁻	0.891	1.000							
SO ₄ ²⁻	0.879	0.978	1.000						
Cl ⁻	0.895	0.988	0.992	1.000					
NO ₃ ⁻	0.946	0.982	0.983	0.992	1.000				
Na ⁺	0.221	0.182	0.346	0.232	0.269	1.000			
Mg ²⁺	-0.186	0.037	0.215	0.072	-0.028	0.740	1.000		
K ⁺	-0.499	-0.336	-0.165	-0.305	-0.375	0.662	0.812	1.000	
Ca ²⁺	-0.321	-0.206	-0.204	-0.224	-0.353	-0.577	-0.048	0.016	1.000

列出了各种离子间两两相关系数。一般来说,降水中呈正相关关系的表示有着共同的来源,或者在降水过程中有着相似的化学反应机制^[9]。从表3中可知,降水中的SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、F⁻四种离子两者之间相关系数在0.978~0.992之间,呈0.05水平下的显著相关。说明这4种阴离子在降水过程中有着相似的酸化化学反应机制,这与之前的研究成果SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、F⁻四种离子随时间变化的规律相吻合。Mg²⁺、K⁺、Na⁺三种阳离子之间的相关系数在0.662~0.812之间,呈0.05水平下有一定的显著性,说明这3种离子来源相似,主要来自地壳,经过矿化而使可溶性离子溶于降水中,也与之之前的研究成果Mg²⁺、K⁺、Na⁺三种离子随时间变化的规律相吻合。另外NH₄⁺和SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、F⁻四种致酸阴离子的相关系数分别为0.879、0.946、0.895、0.891,也呈0.05水平下的显著相关,说明碱性阳离子NH₄⁺对SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、F⁻四种致酸阴离子有很好的中和作用。

3 降水污染分析

3.1 降水污染类型

大气降水SO₄²⁻/NO₃⁻的比值可反映机动车等移动源和燃料燃烧等固定源对降水酸性程度的贡献率,从而判断一个地区或城市的降水的污染类型^[6]。当SO₄²⁻/NO₃⁻的比值大于3.0时,通常认为该地区主要为燃煤型或者

硫酸型污染;当SO₄²⁻/NO₃⁻的比值小于0.5时,则认为是机动车型或硝酸型污染;当SO₄²⁻/NO₃⁻的比值范围在0.5和3.0之间时,则认为该地区的酸雨污染类型为硫酸、硝酸的混合型污染。吉安市大气降水SO₄²⁻/NO₃⁻的比值为3.2,表明吉安市大气降水中硫污染较氮氧化物的污染更重,降水类型主要为燃煤型或者硫酸型污染。

3.2 降水的酸度分析

大气降水的酸性程度主要取决于降水中酸性离子和碱性离子的浓度相对大小。通过前面的数据分析,得出SO₄²⁻、NO₃⁻是主要的致酸阴离子,可以用SO₄²⁻、NO₃⁻来衡量降水中酸度的情况并通过中和因子来判断降水的酸性被中和的程度。采用Possanzini等给出的中和因子算法公式来计算。公式表述如下:

$$NF_{\alpha} = [xi] / ([NO_3^-] + [SO_4^{2-}])$$

式中:NF为中和因子,xi为主要评价的碱性离子,各离子单位为μmol/L^[7]。根据公式计算得到,吉安市大气降水中各种碱性离子组分(Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺、Na⁺)和NH₄⁺对降水酸度的中和因子分别为3.50、0.08、0.07、0.10和0.64。其中Ca²⁺和NH₄⁺中和因子比Mg²⁺、K⁺、Na⁺中和因子大许多,因此Ca²⁺和NH₄⁺是吉安市大气降水酸度的主要中和因子,Mg²⁺、K⁺、Na⁺碱性离子的中和作用可以忽略不计。另外Ca²⁺/NH₄⁺值为5.5,即Ca²⁺含量是NH₄⁺的5.5倍,因此Ca²⁺比NH₄⁺对降水酸度的中和作用更大^[8]。

4 结 论

大气降水是由海洋和陆地蒸发的水蒸气凝结而成,它包括降雨、降雪等各种降水形式,是大气污染物进入地表水体的主要途径。降水过程中空气中的粉尘颗粒物、可溶性的气体随雨水降落至地面,会对河道水体造成污染。因此分析大气降水监测数据能为水环境监测评价提供一定依据。本论文依据2018年吉安市水文局大气降水监测数据,从降水pH值、离子特性、降水污染类型等3个方面分析了吉安市大气降水化学特性及污染源,得出以下结论:

(1) 通过监测的降水pH值说明,吉安市大气降水为碱性降水。为了探究碱性降水的原因,进一步分析降水中离子特性。数据分析表明:Ca²⁺、NH₄⁺两个主要碱性阳离子对SO₄²⁻、NO₃⁻两个主要致酸阴离子有很好的中和作用,与前面得出的碱性降水结论一致。

(2) 随着经济的发展,虽然吉安市机动车辆大幅增加,但是以传统燃煤结构为主的能源结构造成吉安市大气降水中硫污染较氮氧化物的污染更重,降水类型主要为燃煤型或者硫酸型污染。

(3) SO₄²⁻、NO₃⁻两个主要致酸阴离子并未造成酸雨污染,说明吉安市工农业的煤炭燃烧、机动车排放的尾气产生的酸性物质能被有效的被中和。

参考文献:

- [1] Chandra Mouli P, Venkata Mohan S, Reddy S J. Rainwater chemistry at a regional representative urban site: influence of terrestrial sources on ionic composition [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39(6): 999~1008.
- [2] 杨复沫, 贺克斌, 雷宇, 等. 2001~2003年间北京大气降水的化学特征[J]. *中国环境科学*, 2004, 24(5): 538~542.
- [3] 叶书栋, 刘剑资, 吴仁海. 广州市降水化学特征及变化趋势分析[J]. *中山大学学报(自然科学版)增刊*. 2008, 47: 43~47.
- [4] 殷美雪. 中国中东部地区大气降水中的离子化学特征[D]. 上海师范大学, 2015.
- [5] 赵文杰. 焦作市高新区降水化学特征及其物质来源解析[D]. 河南理工大学, 2011.
- [6] 周竹渝, 陈德容, 殷捷, 等. 重庆市降水化学特征分析[J]. *重庆环境科学*, 2003, 25(11): 112~114.
- [7] 沙晨燕, 何文珊, 童春富, 等. 上海近期酸雨变化特征及其化学组分分析[J]. *环境科学研究*, 2007, 20(5): 31~34.
- [8] 宋宇然. 青岛地区大气降水的研究[D]. 中国海洋大学, 2006.

编辑: 张绍付

Chemical characteristics and pollution analysis of atmospheric precipitation in Jian city

HOU Linli, LANG Fengxiang, XIAO Yingjie, WU Rong, TANG Jingjing
(Jian Hydrology Bureau of Jiangxi Province, Jian 343000, China)

Abstract: According to the data of 14 atmospheric precipitation monitoring stations of Jian hydrology bureau in 2018, the chemical characteristics and pollution sources of atmospheric precipitation in Jian were analyzed from the aspects of precipitation pH value, ion molar concentration and its time variation trend, ion correlation and precipitation pollution type. The analysis shows that sulfur pollution is more serious than nitrogen oxide pollution in the precipitation of Jian city, and the precipitation type is mainly coal burning or sulfuric acid pollution. Since Ca²⁺ and NH₄⁺ have a good neutralization effect on SO₄²⁻ and NO₃⁻, which are mainly acid-causing anions, and Ca²⁺ has a more obvious neutralization effect on precipitation, SO₄²⁻ and NO₃⁻ are mainly acid-causing anions and do not cause acid rain pollution. The type of atmospheric precipitation in Jian city is alkaline precipitation. The analysis of the above monitoring data is expected to provide technical support for the active implementation of river length system and the development and utilization of water resources.

Key words: Atmospheric precipitation; pH value; Ion features; Pollution type

翻译: 候林丽