

1980 年夏季北京降雨酸度的考察

赵殿五 牟世芬 陈乐恬 刘克纳

(中国科学院环境化学研究所)

近些年来,“酸雨”引起了人们的注意^[1,2,3,4].

我们于 1979—80 年冬和 1980 年夏在北京几个地点收集了雨雪样品,进行分析.其目的是对我国北方具体条件下的“酸雨”问题进行初步考察,并为进一步的研究打下基础.

一、采样和分析

采样点共有十处,见表 1.

当前限于条件,没有能同时测定其他空

气污染物(SO₂, NO_x, 飘尘)和气象因子.

在各采样地点,根据周围情况估计,和平门、灯市口、东单、西四等处空气污染较重,阜成门、中央民族学院次之,环境化学所和怀柔县则是比较轻的.

分析项目和所得结果见表 1. 其中, pH 用 PHS-2 型酸度计测定, Ca⁺⁺ 用 EDTA 络合滴定法, 其他离子用 Dionex-14 型离子色谱仪测定.

表 1 雨水中离子浓度平均值

地 点	降雨		pH	离子浓度(mg/l)						
	次数	样品		SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	F ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ⁺⁺	Na ⁺
阜成门	12	20	5.36—7.44	13.6 (3.5—78)	5.2 (0.4—26.5)	0.43 (0.1—1.3)	4.8 (0.3—27)	2.9 (1.4—5)	4.89 (1.31—9.38)	1.4 (0.5—8.4)
环境化学所 (西北近郊区)	14	18	5.59—6.96	8.6 (2—34)	2.6 (1—6.5)	0.32 (0.1—0.95)	3.4 (0.2—7)	2.3 (0.7—4.4)	3.37 (0.09—6.3)	1.8 (0.4—10.4)
中央民族学院 (西北近郊区)	5	6	5.28—6.7	8.9 (4—11.5)	1.8 (1—3)	0.27 (0.2—0.4)	2.0 (0.3—3.5)	—	—	—
和平门	2	3	5.78—6.64	23 (21—24)	7 (5.5—9)	0.43 (0.4—0.5)	4.1 (2.2—7.5)	5.5 (4.2—6.6)	12.56 (8.06—18.03)	5.5 (1.6—5.9)
怀柔县	4	4	5.57—6.5	3.63 (1—10)	1.25	0.27 (0.08—0.6)	0.8 (0.2—1.4)	1.13 (0.6—1.6)	—	1.25 (0.8—1.6)
灯市口	2	2	6.28—6.61	12.5	2.35	0.25	0.7	3.15	8.79	1.35
西 苑	2	3	5.94—7.04	6.5 (5—9)	1.75	0.16 (0.1—0.23)	1.23 (1.1—1.4)	2.55	6.24	1.8
东 单	1	1	6.64	49	7.5	1.0	3.3	—	—	—
西 四	1	1	6.7	25	9.3	0.38	16	—	—	—
北京气象台 (东南近郊)	1	1	6.42	5.0	1.0	0.2	0.4	1.4	—	1.2

注:少数特异值未参加统计计算.

二、结果初步分析

1. 酸度 (pH)

各次降雨的 pH 值 (分段采样者取平均值) 共有 39 个, 按出现频数绘成图 1. pH6—7 共出现 29 次, 占 74%; pH5.5—7 共 37 次, 占 94%. 这个结果, 与 1973 年 8 月和 1974 年 5 月的结果^[5] 是相似的. 在冬季采暖季, SO₂ 水平为夏季的三倍左右, 但降雪的 pH^[6] 与夏季降雨的 pH 也是相近的.

各场降雨的 pH, 在空间的分布上, 看不

出有明显的规律性. 虽然有些采样地点, 附近的民用燃料、工业、交通等情况差别是很大的. 国外研究者曾指出, 郊区由于颗粒物较少, 降水的酸度高于市区^[7,8]. 但北京目前尚不能明显看出. 在 pH 与各种离子之间, 看不出有相关性, 日本有人也曾得此结果^[9].

在降水过程中, pH 值一般逐渐减小, 见表 2. 这是因为空气中中和酸的物质 (颗粒物) 被雨水冲洗而减少的缘故. 但从 8 月 26—28 日的数据来看, pH 减小后似有回升的趋势. SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 也是这样, 而且其回

表 2 降水过程中离子浓度的变化 (mg/l)

日 期	地 点	pH	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	F ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	Ca ⁺⁺
80.2.25 (降雪)									
7:30	阜成门	7.30							
9:30	阜成门	7.08							
12:00	阜成门	6.64							
80.6.12									
20:30	阜成门		78	16.6	0.82	6.3			
23:00	阜成门		25	10.5	0.62	8.2			
80.6.29									
9:00	阜成门	7.44	15	2.5	0.21	0.30			
13:00	阜成门	5.7	9	2.5	0.1	—			
18:00	阜成门	5.36	16	4.0	0.41	1.1			
80.7.24									
7:30	阜成门	6.54	16	5.0	0.35	1.6	5		
9:00	阜成门	6.24	6.0	1.0	0.18	2.4	3		
12:00	阜成门	3.70	9.0	2.5	0.3	8.2	4.4		
80.8.8									
13:20	和平门	6.18	24	5.5	0.5	2.2	5.7	1.6	11.58
15:30	和平门	5.78	24	9.0	0.4	2.7	6.6	2.1	8.06
80.8.27 晨	阜成门	6.38	23	4.5	0.7	1.0	2.2	1.0	7.62
夜	阜成门	6.28	3.5	1.0	0.1	—	1.5	0.5	1.31
8.28 7:45	阜成门	6.84	6	1.0	0.18	0.9	1.4	1.2	8.78
10:10	阜成门	6.02	6	—	0.15	2.6	2.4	1.6	3.26
15:25	阜成门	6.04	11	1.5	0.15	3.1	3.1	1.9	1.67
18:00	阜成门	6.29	10	1.5	0.15	2.4	2.8	1.6	2.36
80.8.26 晚	环化所	6.85	11	2.0	0.4	2	3.0	—	6.3
8.27 晨	环化所	6.89	6	1.5	0.6	6.9	2.2	1.8	3.66
夜	环化所	6.4	6.5	1.5	0.1	0.2	2.0	1.2	2.19
8.28 晨	环化所	5.59	5	1.0	0.1	—	1.5	0.4	1.31
晨	环化所	6.94	6.5	1.5	0.2	1.5	1.1	2.0	2.10
晚	环化所	6.60	7	1.5	0.2	0.7	2.0	2.4	0.09

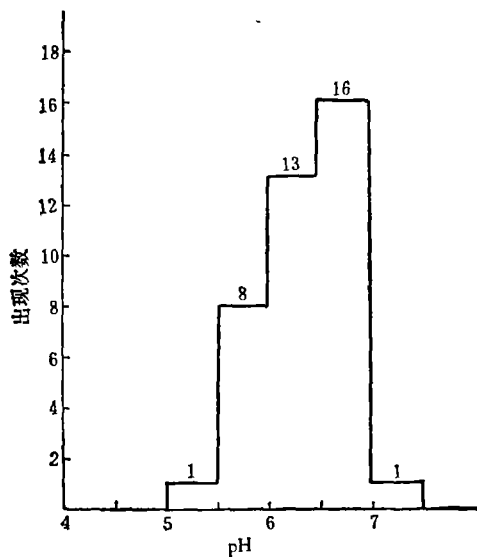


图1 pH 值出现频数分布

升先于 pH。

根据此次以及过去的降水酸度测定结果看,北京当前的降水是近中性的,还不能说已有人为污染形成的酸雨出现。

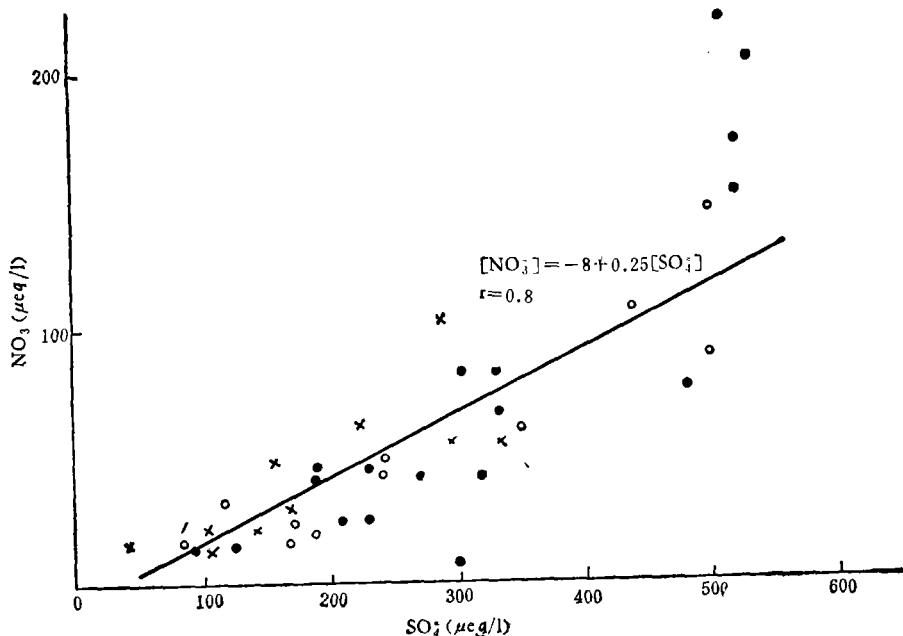
2. 各种离子

雨水中各种离子的浓度平均值见表 1。

可以看出,雨水中含量最高的都是 SO_4^{2-} , 其次为 Ca^{++} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 Na^+ 。 F^- 在各点都很少。这与北京空气中颗粒物的情况相似^[10]。颗粒物中 SO_4^{2-} 与 NO_3^- 的重量比约为 2—3^[10], 雨水中则一般大于 3。

从各采样地点来看,和平门和阜成门的样品中,几乎各种离子的平均浓度都高,而地处近郊和附近工厂较少的环境化学所和中央民族学院则低,这反映了当地污染源情况,同时也表明,近地面层空气的污染对降水水质有着显著的影响。但如上所述, pH 值的空间分布却没有规律性。这可能是因为颗粒物水平高的情况下,雨水的 pH 是多种因素综合影响的结果。

北京市城区和近郊区夏季空气中 SO_2 的水平是不高的。据北京市的测定,1979 年 9 月城近郊区 SO_2 的日平均浓度为 $0.04\text{mg}/\text{m}^3$, NO_x 的日平均浓度为 $0.10\text{mg}/\text{m}^3$ 。远郊工业区夏季 SO_2 水平虽很高(1978 年 9 月日平均为 $0.14\text{mg}/\text{m}^3$),但对城近郊区的 SO_2 水平贡献不大。因此,城区雨水中 SO_4^{2-} 的来源,是需

图2 SO_4^{2-} 与 NO_3^- 的相关关系

●阜成门 ×环化所 ○其他地点

查清的一个问题。

雨水中 SO_4^{2-} 与 NO_3^- 的当量浓度之间存在着相关关系, 相关系数 $r = 0.8$, 见图 2。这是所测各种离子间唯一有较密切相关的情况。

北京空气中颗粒物所含 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} , 其当量浓度之间具有较稳定的比值, 为 $0.63-0.78^{[10]}$ 。但雨水的这个比值变幅很大, 为 $0.23-1.34$ 。

3. 阴阳离子的平衡

在雨水中, 阴离子和阳离子二者的总当量浓度应当相等。国外的酸雨研究一般只测定 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 和 H^+ (pH)、 NH_4^+ 、 Ca^{++} 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{++} , 而且能大致得到平衡^[11,12]。

现将数据较完整的测次列表计算阴阳离子的平衡 (表 3)。由表可见, 除少数几个例外, 绝大部分的阳离子总当量浓度大出很多。这说明, 在北京目前的条件下, 研究降水的酸度, 可能还有其他的阴离子是必须考虑的。

这个问题需在今后的研究中弄清楚。有可能是 HCO_3^- 的作用。其可能来源有三: 燃

烧产物 (CaO 等)、土壤颗粒以及空气中的 CO_2 。我们把雨水样品加热驱赶 CO_2 , 加热后 pH 值明显增大。这表明 HCO_3^- 的影响是存在的。

三、小 结

1. 根据 1979—80 年冬夏的测定结果看, 当前北京的降水是近中性的。

2. 1980 年夏季雨水的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 平均值, 分别为 12 和 3.76mg/l, pH 多数在 6—7 之间。与之相比, 日本东京 1973—74 年平均为 6.8 和 2.9mg/l, pH 为 4.39^[13]。北京降水污染重而酸度不高, 估计是因为空气中颗粒物多而酸被中和了的缘故。

3. pH 的变化幅度不大, 空间分布没有规律性, 与离子浓度间不存在相关性。这些情况可能表明, 在颗粒物水平高的条件下, pH 值是多种因素综合作用的结果。

4. SO_4^{2-} 与 NO_3^- 之间, 存在较好的相关关系。 SO_4^{2-} 与 NH_4^+ 之间, 虽然在颗粒物中相关性良好, 但在雨水中却基本上是不相关的。

5. 在目前测定的几种离子之间, 阴阳离子的总当量浓度不能平衡, 阴离子浓度偏小很多。其确切原因尚待今后查证。

6. 雨水已受到了 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的污染, 它们也是区域环境质量研究的重要对象。此外, 随着空气质量的改善 (近期将主要表现为颗粒物的减少), 降水的酸度将如何变化? 因此, 即使北京目前尚无酸雨, 但降水的污染化学, 以及降水污染与空气污染、土壤和地面水污染之间的关系, 仍然是需要开展研究的。

附记: 我所华彦文和科学院林景梁等同志协助收集雨水样品, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Acid Rain, EPA-600/8-79-028, 1979, p. 1.
- [2] J. M. Hales, Atmospheric Environment, 12, 1/3, 389 (1978).
- [3] J. H. Shinn et al., Envir. Sci. Techn., 13, 1063 (1979).
- [4] Environmental Quality, 1978, U. S. GPO,

表 3 离子平衡计算 ($\mu\text{eq/l}$)

地 点	时 间	pH	[-]	[+]	差
阜成门	1980.8.9	5.58	412.7	763.5	+350.8
阜成门	8.27	6.36	617.9	546.5	-71.4
阜成门	8.27	6.28	94.4	171.2	+76.8
阜成门	8.28	6.84	176.3	569	+392.7
阜成门	8.28	6.04	350.6	338	-12.6
阜成门	8.28	6.29	308.6	343.5	+34.9
环化所	1980.8.15	6.56	365.5	453	+87.5
环化所	8.16	6.59	231.5	240	+8.5
环化所	8.27	6.89	377.8	383.3	+5.5
环化所	8.27	6.4	170.2	272	+101.8
环化所	8.28	5.59	125.5	166.4	+40.9
环化所	8.28	6.94	212.5	253	+40.5
环化所	8.28	6.60	195.7	215.5	+19.8
和平门	1980.8.3	6.64	778	1392	+614
和平门	8.8	6.18	679.1	965.5	+286.4
和平门	8.8	5.78	743	861.5	+118.5
怀柔县	1980.7.20	6.07	258.5	391.4	+132.9
西 苑	1980.7.24	7.04	184.1	490	+305.9
灯市口	1980.8.15	6.61	205.1	645.5	+440.4

注: 计算中为简便起见未计入 H^+ , 因它只在 1 左右。

- 1979, p. 154.
- [5] 北京西郊环境质量评价协作组, 北京西郊环境质量评价研究, 1977, p. 231.
- [6] 赵殿五, 环境科学, 1, 4, 78(1980).
- [7] 大平俊男, 公害と対策, 1977, 10, p. 47—54.
- [8] R. J. Allan et al., Atmospheric Environment, 12, 1169(1978).
- [9] 牧野 宏、野島秀子、才木義夫, 环境研究(日), 1976 年 11 号, p. 23.
- [10] 许維光, 北京市环境保护监测站编《环境监测》, 1980 年第三、四期, p. 3.
- [11] Chemical/Biological Relationships Relevant to Ecological Effects of Acid Rainfall, EPA-660/3-75-032, 1975, p. 18.
- [12] G. E. Likens, Chemical and Engineering News, 1976, 11, 22, p. 25.
- [13] 大竹千代子, 日本环境图谱, 共立出版株式会社, 1978 年, p. 64.

上海市区降雨酸度及若干离子含量的测定

江研因 王素芸 陈惠华 杨春林 钱 华

(上海市环境保护科学研究所)

近年来, 由于排放大气污染物质的结果, 世界上不少地区出现了酸雨现象^[1,2], 我国重庆地区已出现了酸雨^[3], 而除北京外多数地区由于没有进行雨水酸度的测量, 还不知道是否也有酸雨问题。为了弄清上海市的情况, 我们于 1980 年 3 月开始, 分别在杨浦区(工业集中区域)和卢湾区(工业相对较少)设点, 进行雨水酸度与化学组分的分析, 本文是 1980 年 3 月至 8 月的观测结果。

实 验 方 法

雨水样品用 SM1 型量雨器收集。采雨水时间以 24 小时为一天的雨水计量。雨水收集后用定性滤纸过滤, 然后进行测试。量雨器每次落雨之前用去离子水洗涤, 以除去降落的尘埃。

雨水 pH 值的测定, 5 月份以前用 pH5-29A 型酸度计测量, 5 月份以后用 pH5-3 型酸度计。测量时先将雨水样品搅拌 2—3 分钟, 然后放置 2 分钟再取读数。硫酸根的含量用硫酸钡比浊法测定。硝酸盐—亚硝酸盐总量, 用 Cu—Cd 柱将硝酸盐还原后, 以甲萘基乙二胺盐酸盐比色法测定。氯离子, 碳酸根离子分别用硝酸银滴定法和中和滴定法测量。铵离子的测定, 我们用靛酚蓝比色法

和上海电光器件厂生产的 PNH₃-1 型氨电极测定法进行了比较对照, 其测定结果是一致的。因此用电极法测定铵离子是快速、可靠的。

实验结果与讨论

对杨浦区, 卢湾区两个点收集的 52 个雨水样品的酸度、硫酸根、碳酸根、硝酸根、氯离子、铵离子等测定结果见表 1 和表 2。

表 1 酸度测定结果

采样时间 月	降雨量 mm	pH 值范围	pH 平均值	采样地点
3	131.1	5.65—6.72	6.36	卢湾区
4	51.0	5.61—7.37	6.70	卢湾区
5	58.0	6.02—7.32	6.69	卢湾区
6	145.2	6.05—7.64	6.94	卢湾区
7	59.7	7.04—7.75	7.35	卢湾区
8	451.9	6.24—7.59	6.65	卢湾区
4		6.10—7.50	6.74	杨浦区
5		6.75—7.28	7.00	杨浦区
6		6.59—7.78	7.19	杨浦区
7		6.96—7.64	7.24	杨浦区
8		6.33—7.25	6.81	杨浦区

雨水酸度月平均值的变化及可溶解离子月平均值的变化情况见图 1、2、3、4、5、6。(实线为卢湾区, 虚线为杨浦区)