

雨水中碳丰度季节性特征及对酸雨形成的贡献

许涛^{1,2}, 宋之光³, 刘君峰³, 王翠萍⁴

(1. 中石化胜利油田分公司博士后科研工作站, 东营 257015; 2. 中石化胜利油田分公司孤岛采油厂, 东营 257231; 3. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640; 4. 南开大学环境科学与工程学院, 天津 300071)

摘要: 针对广州市连续 1 a 内降雨展开碳丰度的研究, 通过对雨水中总有机碳(TOC)、可溶性有机碳(DOC)、颗粒物有机碳(POC)和颗粒物元素碳(PEC)的测定, 进一步探讨雨水中碳丰度的季节性特征及其对酸雨形成的贡献作用。结果表明, TOC 年均含量 7.10 mg/L, DOC 年均含量 3.58 mg/L, POC 年均含量 3.60 mg/L, PEC 年均含量 0.72 mg/L, 证明广州市污染物排放对降雨影响较严重。雨水中碳丰度具有一定季节性特征, TOC 和 DOC 含量春季最高, 夏季较低, 表明广州市春季的总污染物排放量相对大于其它季节; POC 对 TOC 的贡献率夏季要明显高于其它季节, 说明固体颗粒物的排放量在夏季达到最高; 干季 POC 相对含量要明显高于湿季, 表明由机动车尾气排放导致的有机污染物排放量在秋冬季节要明显高于其它季节。TOC、DOC 含量与 pH 值具有一定负相关性。这些特征从碳丰度角度证明机动车尾气等有机污染物排放对酸雨形成有一定的贡献作用。

关键词: 酸雨; 碳丰度; TOC; DOC; 季节性特征

中图分类号: X131.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)02-0322-05

Seasonality and Contribution to Acid Rain of the Carbon Abundance in Rainwater

XU Tao^{1,2}, SONG Zhi-guang³, LIU Jun-feng³, WANG Cui-ping⁴

(1. Work Station of Post-doctoral, Shengli Oil Field, SINOPEC, Dongying 257015, China; 2. Gudao Oil Plant, Shengli Oil Field, SINOPEC, Dongying 257321, China; 3. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Key Laboratory of Environment and Resources, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 4. College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: This paper reports the results from a study of the carbon abundance in rainwater of Guangzhou city, China. The determination of TOC, DOC, POC and PEC helps to study the seasonality of carbon abundance and its contribution to the acid rain. The results display the fact that the average contents of TOC, DOC, POC and PEC are 7.10 mg/L, 3.58 mg/L, 3.60 mg/L and 0.72 mg/L, respectively. These results confirm the deep effect of the organic pollutant to the rain. The seasonality exists in the carbon abundance of rainwater. The contents of TOC and DOC are up to the maximum in spring and the minimum in summer; the contribution of POC to TOC in summer is obviously higher than that in other seasons; and the relative content of POC is clearly higher in dry season than that in wet season. The seasonality reflects the more emission of the total pollutant in spring and the solid particle pollutant in summer than those in other seasons. Moreover, the emission of the organic pollutant from the mobile vehicles is more obvious in dry season than that in wet season. The contents of TOC and DOC have the negative correlation to the pH values, which confirms the contribution effect of the organic pollutant, such as vehicle emission, to the acid rain.

Key words: acid rain; carbon abundance; TOC; DOC; seasonality

大气降雨是一种重要的地气交换形式, 而且, 降雨过程对大气中的污染物具有显著的淋滤作用^[1~4], 雨水对污染物的这种淋滤作用主要是通过对气态污染物的溶解或者对颗粒态污染物的吸附作用。因此, 对雨水中有机污染物的研究可以反映不同地区的空气污染状况^[1], 有助于地气交换通量研究。

碳丰度分析, 包括对总有机碳(TOC)、可溶性有机碳(DOC)、颗粒物有机碳(POC)以及颗粒物元素碳(PEC)的分析, 是对大气降雨这个复杂的有机物、无机物集合的整体了解, 从而进一步从定量的角度研究大气降雨中的污染情况^[5~8]。

根据目前国内的标准, pH 值小于 5.6 的降雨被

称为酸雨, pH 值大于 7.0 的降雨被称为碱雨。当降雨 pH 值小于 4.0 时, 降雨呈严重酸性(强酸性降雨), 对生态环境造成直接危害^[9]。广州市是我国受酸雨危害比较严重的城市之一。根据有关的研究结果^[10], 1986~1990 年广州地区降雨 pH 值 5 a 的平均值(雨量加权, 下同)为 4.49, 5 a 间从 5.36 逐年下降到 4.27; 酸雨频率 5 a 统计为 56.3%, 5 a 间从 48.3% 上升到 58.6%。1996~2000 年期间酸雨频率又再次上升至 66.1%。

收稿日期: 2007-03-04; 修订日期: 2007-04-16

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973)项目(2002CB410803)

作者简介: 许涛(1978~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为大气环境科学, E-mail: spiritxt@vip.sina.com

酸雨的形成主要是由于人类向大气中排放的 SO_2 、 NO_x 等酸性气体导致^[11],然而有关大气降雨中有机质含量与酸雨之间的关系,目前仍是一个涉及较少的领域。本文报道了广州市 2003-09 ~ 2004-08 的 1 a 中大气降雨的碳丰度特征及季节变化规律,能够加深对广州市污染物排放量的认识,并且进一步分析了碳丰度与降雨 pH 值之间的关系,对于研究大气降雨中有机质含量与酸雨形成之间的关系有着重要的理论和实际意义。

1 材料与方法

1.1 样品采集

降雨采样点位于中国科学院广州地球化学研究所(位于广州市天河区东北部)生活区内,该采样点南部 300 m 即为广园快速公路和广深铁路,其余三

面均为高速公路环绕,另外东部 3 km 为广州氮肥厂,北部 4.5 km 为华南植物园。

所有的大气降雨样品均采自生活区建筑物顶层(高约 28 m),使用几组由耐高温玻璃瓶(500 mL)和玻璃漏斗($\phi 25$ cm)组成的采样设备采集,采样时采样设备均距地面 1 m 左右,以防地面尘埃溅入^[12]。

采样期自 2003-09 ~ 2004-08,历时 1 a 整。根据广州地区气候特点,从 2003-09 ~ 2004-02 为干季采样,从 2004-03 ~ 2004-08 为湿季采样。共采集大气降雨样品 91 个,其中干季样品 16 个,湿季样品 75 个。选择性地分析了 13 个干季样品和 20 个湿季样品的碳丰度特征(表 1),选择依据为:对于单次降雨,全过程采样,对于数日内连续降雨,则选择降雨初期样品进行分析。

所有的样品均在采集后 48 h 内进行处理。

表 1 广州市大气降雨样品采集信息
Table 1 Sampling information of the rainwater samples of Guangzhou City, China

样品	采样时间	温度/℃	风向	雨量/mm	pH
1	2003-09-29 T21:27 ~ 21:34	29	E	7.9	3.92
2	2003-10-11 T15:00 ~ 15:30	30	SE	6.6	4.66
3	2003-11-08 T23:10 ~ 2003-11-09 T00:25	22 ~ 24	N	1.3	6.64
4	2003-11-09 T23:00 ~ 2003-11-10 T06:00	15 ~ 17	N	11.2	4.92
5	2003-11-10 T08:00 ~ 11:30	17 ~ 19	N	1.8	5.04
6	2003-11-10 T11:30 ~ 14:30	18 ~ 20	N	2.9	4.89
7	2003-11-17 T10:00 ~ 16:00	20 ~ 21	N	1.2	3.80
8	2003-11-20 T12:00 ~ 12:55	26 ~ 27	SE	7.9	5.07
9	2003-12-08 T09:30 ~ 12:00	17 ~ 19	N	1.8	4.62
10	2004-02-03 T07:00 ~ 17:00	7 ~ 10	N	1.8	5.55
11	2004-02-04 T19:00 ~ 2004-02-05 T06:00	5 ~ 7	N	13.2	5.54
12	2004-02-07 T10:00 ~ 13:00	12 ~ 13	N	2.6	5.20
13	2004-02-24 T16:00 ~ 2004-02-25 T08:00	17 ~ 23	E	- ¹⁾	3.85
14	2004-03-25 T23:00 ~ 2004-03-26 T10:00	15 ~ 17	N	2.5	5.4
15	2004-03-26 T10:30 ~ 2004-03-27 T08:00	14 ~ 19	NE	7.1	4.32
16	2004-03-28 T18:20 ~ 2004-03-29 T08:20	13 ~ 15	E	2	3.73
17	2004-03-29 T08:20 ~ 21:30	15 ~ 19	N	3.2	4.26
18	2004-03-30 T16:50 ~ 17:30	16	N	7.4	4.46
19	2004-03-31 T17:50 ~ 2004-04-01 T09:40	18 ~ 21	SE	12.4	4.32
20	2004-04-07 T16:30 ~ 17:30	19	SE	2	5.13
21	2004-04-14 T15:10 ~ 16:10	27	S	10.5	3.84
22	2004-04-17 T09:10 ~ 09:50	22	S	40	3.99
23	2004-05-08 T20:30 ~ 2004-05-09 T08:30	22 ~ 25	S	55.3	4.63
24	2004-06-15 T15:30 ~ 17:00	20 ~ 32	S	14.7	5.25
25	2004-06-21 T20:00 ~ 21:00	28	S	23.5	5.46
26	2004-07-04	26 ~ 33	SW	2.4	6.65
27	2004-07-07 T17:30 ~ 18:00	31	S	20.6	6.03
28	2004-07-12 T02:00 ~ 03:00	25	S	39.7	5.43
29	2004-07-17 T13:30 ~ 14:00	32 ~ 33	S	15.4	7.14
30	2004-07-28 T22:00 ~ 2004-07-28 T06:00	25 ~ 32	SE	26.4	4.87
31	2004-08-11 T15:30 ~ 18:30	34 ~ 36	SE	32.3	4.25
32	2004-08-20 T13:00 ~ 15:00	34 ~ 35	SE	22.8	4.42
33	2004-08-25 T22:00 ~ 2004-08-26 T06:00	27 ~ 36	N	32.3	5.71

1)未提供

1.2 样品前处理与仪器分析

1.2.1 可溶有机质分析用实验器皿和材料的准备

玻璃器皿:所有玻璃器皿均需用洗液洗涤,自来水冲洗,用去离子水再次冲洗后,放入烘箱中120℃干燥4 h,再在马弗炉中450℃灼烧4 h,使用前用少量溶剂冲洗。玻璃滤膜:450℃灼烧4 h后,于真空干燥器中平衡12 h后称重,并于真空干燥器中密封保存。

1.2.2 仪器分析

量取100 mL样品,经已称重的玻璃滤膜(1 μm)过滤后,将样品分为溶液部分与颗粒物部分,溶液部分进行总溶解有机碳(DOC)分析(TOC-VCPH/CPN Analyer, Shimadzu Inc.),颗粒物部分经冷冻干燥后,平衡12 h并称重,进而进行颗粒物OC/EC分析(Thermal-optical OCEC Analyer, Sunset Laboratory Inc.)。颗粒物OC/EC分析的检测限为0.1 μg·m⁻³(OC)和0.2 μg·m⁻³(EC),仪器误差精度为±4%~±6%。

高分子量有机酸(HMW OA, C₈~C₂₄脂肪酸)经BSTFA试剂衍生化后用气相色谱(GC)来进行分析,根据外标(外标)及正构脂肪酸的相对保留时间来确认。GC分析条件:Hewlett-Packard(HP)6890 series II气相色谱仪,配以氢火焰离子化检测器(FID);色谱柱为DB-5硅熔融毛细柱(30 m×0.25 mm i. d. ×0.25 μm涂层);进样口和检测器的温度分别为290℃和300℃。升温程序为:初始温度40℃(1 min),4℃·min⁻¹升至290℃(30 min)。采用无分流模式进样1 μL,载气为高纯氮气,流速1.0 mL·min⁻¹。

低分子量有机酸(LMWOA, 甲酸、乙酸和乙二酸

等)含量用离子色谱(IC, Metrohm 761, 瑞士)测定。

1.2.3 质量控制与质量保证

将样品分析用玻璃滤膜进行空白实验,结果有少量OC、EC检出,但含量低于样品中相应含量的7%;用与样品同样体积的去离子水(Millipore 185, 法国)冲洗采样器后,进行DOC、IC分析,检测出的有机碳含量为样品中有机碳含量1%~2%,有机酸根离子浓度为样品中的0.7%~1.8%。实验结果经空白扣除后进行分析。回收率指示物标样控制整个有机酸定量分析操作流程的回收率,回收率为75%~92%,方法空白中有机酸组分未检出,定量结果经回收率校正后进行分析。

2 结果与讨论

2.1 碳丰度特征

从表2可以看出,在所采集的大气降雨样品中,总有机碳(TOC)的含量范围1.37~16.10 mg/L,年平均为7.10 mg/L;可溶性有机碳(DOC)的含量范围0.72~9.12 mg/L,年平均为3.58 mg/L;颗粒物有机碳(POC)含量范围0.44~13.76 mg/L,年平均为3.60 mg/L;颗粒物元素碳(PEC)含量范围0.02~3.02 mg/L,年平均为0.72 mg/L。这说明大气降雨的碳丰度全年变化较大,但总体上反映出较高含量的特征,并且远远高于Likens等1976~1977年在美国新罕布什尔州和纽约所采集的降雨的碳丰度值(纽约:年均TOC 2.37 mg/L, 年均DOC 1.88 mg/L, 年均POC 0.49 mg/L; 新罕布什尔州: 年均TOC 1.28 mg/L, 年均DOC 1.09 mg/L, 年均POC 0.20 mg/L)^[8],这表明广州污染物排放对降雨的影响较为严重。

表2 2003-09~2004-08广州大气降水中碳丰度月平均含量

Table 2 Monthly carbon abundance in the rain samples from Guangzhou during September 2003 to August 2004

日期/年-月	总有机碳 TOC/mg·L ⁻¹	可溶性有机碳 DOC/mg·L ⁻¹	颗粒物有机碳 POC		颗粒物元素碳 PEC/mg·L ⁻¹	POC/TOC %
			质量浓度/mg·L ⁻¹	含量/mg·g ⁻¹		
2003-09	12.04	8.33	3.71	248.71	0.82	30.8
2003-10	1.50	1.00	0.50	284.91	0.06	33.3
2003-11	5.67	2.71	2.96	193.34	0.62	52.2
2003-12	6.82	3.60	3.22	215.88	1.05	47.2
2004-01	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A ¹⁾
2004-02	4.49	2.97	1.52	268.63	0.06	33.9
2004-03	8.46	5.38	3.08	248.26	0.27	36.4
2004-04	15.09	9.12	5.97	175.14	1.41	39.6
2004-05	11.28	7.11	4.17	117.62	0.93	37.0
2004-06	5.53	1.23	4.30	169.57	0.87	77.8
2004-07	5.54	1.77	3.77	123.72	0.92	68.1
2004-08	9.66	2.30	7.36	124.09	1.66	76.2
范围	1.37~16.10	0.72~9.12	0.44~13.76	70.99~322.91	0.02~3.02	30.8~77.8
年平均	7.10	3.58	3.60	204.16	0.72	47.0

¹⁾未测定

2.2 碳丰度季节变化特征

大气降雨样品的碳丰度也表现出一定的季节性(表2).总有机碳(TOC)的含量春季(3~5月)最高,夏季6~7月较低,总的来说湿季TOC含量要高于干季(湿季平均TOC 8.35 mg/L,干季平均TOC 5.65 mg/L).可溶性有机碳(DOC)全年分布模式与TOC含量较相似,也是3~5月含量达最高,湿季含量要略高于干季含量(湿季平均DOC 3.81 mg/L,干季平均DOC 3.26 mg/L).颗粒物有机碳含量(POC)表现出明显的季节性,湿季颗粒物有机碳含量要明显高于干季颗粒物有机碳含量(湿季平均POC 4.57 mg/L,干季平均POC 2.48 mg/L).颗粒物元素碳含量(PEC)同POC一样表现出明显的季节性,湿季颗粒物元素碳含量要明显高于干季颗粒物元素碳含量(湿季平均PEC 0.92 mg/L,干季平均PEC 0.48 mg/L).这与前人研究结果相似^[8],也在一定程度上反映出广州污染物的排放量具有春季明显大于其它季节的特征.

颗粒物有机碳(POC)对总有机碳(TOC)的贡献一般不超过50%,仅在夏季(6~8月)贡献率较高,达70%左右.这表明了夏季主要的排放物为固态有机质或是附着于固态颗粒物表面的常温下呈气态或液态疏水有机质,而可溶性有机碳的排放量相对较少,这也是夏季总有机碳含量相对较低的原因.

表2还给出了颗粒物有机碳相对于总颗粒物的相对含量.干季降雨中颗粒物有机碳的相对含量要明显高于湿季(干季平均242.29 mg/g,湿季平均165.90 mg/g),表明在排放的总颗粒物中,可能由于机动车等排放的有机污染物所占的比例在干季要明显的大于湿季^[13].

2.3 碳丰度特征对pH值的影响作用

从图1可以看出,大气降雨样品的总有机碳(TOC)、可溶性有机碳(DOC)含量与样品的pH值具有一定的关系.从趋势上来看,TOC、DOC含量与pH值具有一定的负相关性,特别是DOC与pH值负相关性更为显著,当pH值较低,也就是说降雨酸度较强时,雨水的碳含量(特别是可溶性有机碳)含量较高;当pH值较高时,也就是说降雨酸度较弱时,雨水的碳含量(特别是可溶性有机碳)也相应地有降低的趋势.这种现象可以解释为:由于大气降雨中的主要有机质组分为有机酸类物质,约占60%~80%^[14,15],当样品的有机碳含量(特别是可溶性有机碳含量,由于有机酸类物质具有较高的水溶性)增加时,有机酸组分相应增加,增强了样品的酸度,样品pH值就会相应的降低.通过对有机酸组分与降雨

pH值相关性的分析也可以看出(图2),低分子量有机酸(LMWOA,甲酸、乙酸、乙二酸等)、高分子量有机酸(HMWOA, C8~C24脂肪酸)以及总有机酸(TOA)与pH值均有很好地相关性,特别是总有机酸与降雨pH值相关性最好($R^2 = 0.712$),因此可以说,有机酸组分对于大气降雨pH值有一定的影响,对于酸雨的形成也有一定的贡献作用.

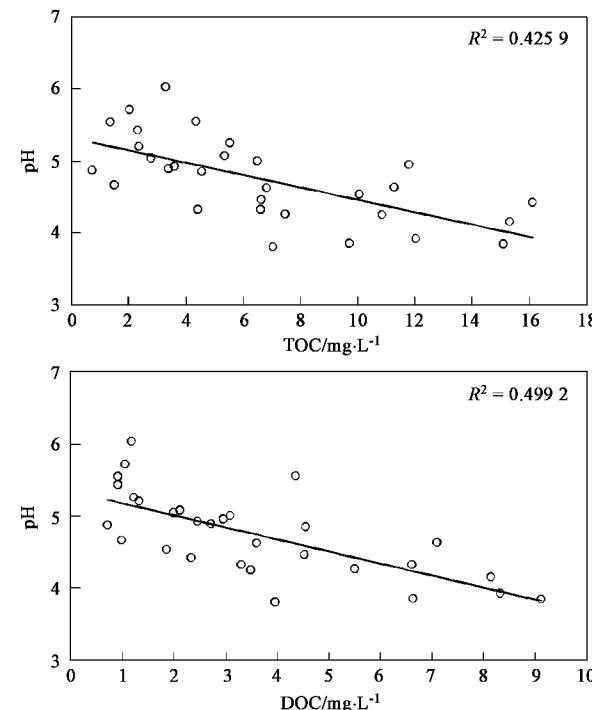


图1 广州大气降雨样品中TOC、DOC含量与pH值相关性

Fig. 1 Correlation of TOC and DOC concentration and pH value in rain samples collected from Guangzhou

从广州市大气降雨的pH年变化特征也可以验证以上结论.采样期间广州大气降雨的pH值平均最低的月份为3、4、5、9月,一般pH都小于5,也就是说,这4个月是广州酸雨发生频率最高的时期(酸雨率达94.7%),这与前人研究结果相似^[10];pH值平均最高的月份为7月,一般pH值都大于5,且存在pH大于7的碱性雨.然而TOC、DOC含量也具有3~5月最高,而6~8月较低的特征.这充分表明了当降雨中总有机碳含量特别是可溶性有机碳含量增加时,更有利于酸雨的形成;而当降雨中总有机碳含量特别是可溶性有机碳含量较低时,一般不会形成酸雨.

3 结论

(1)通过对连续1a内广州市大气降雨中碳丰

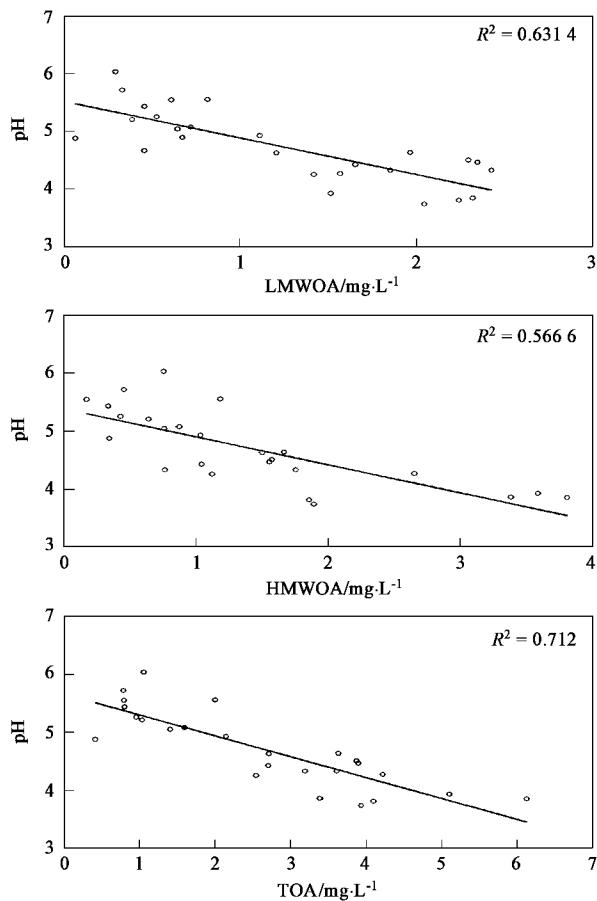


图2 广州大气降雨样品中低分子量有机酸、高分子量有机酸含量与pH值相关性

Fig.2 Correlation of LMWOA, HMWOA and TOA concentration and pH value in rain samples collected from Guangzhou

度研究表明,降雨中总有机碳(TOC)含量变化范围在0.72~16.10 mg·L⁻¹之间,可溶性有机碳(DOC)含量在0.72~9.12 mg·L⁻¹之间,颗粒物有机碳(POC)的含量在0.44~13.76 mg·L⁻¹之间,颗粒物元素碳(PEC)含量在0.02~3.02 mg·L⁻¹之间,说明广州市大气降雨中碳丰度含量较国外其它城市明显偏高,也表明广州污染物排放对降雨的影响较严重。

(2) 大气降雨中碳丰度具有一定的季节变化性,总有机碳(TOC)和可溶性有机碳(DOC)的含量春季(3~5月)最高,夏季6~7月较低,总的来说湿季TOC、DOC含量要高于干季;颗粒物有机碳(POC)对总有机碳(TOC)的贡献率在夏季(6~8月)要明显高于其它季节;干季降雨中颗粒物有机碳的相对含量要明显高于湿季。这些季节性变化特征表明,广州市在春季的总污染物排放量要相对大于其它季节,固体颗粒物的排放在夏季达到最高,而由机动车尾气排放导致的有机污染物的相对排放量在秋冬季节要

明显的高于其它季节。

(3) 广州大气降雨的TOC、DOC含量与降雨的pH值具有一定的负相关性。当雨水的有机碳含量(特别是DOC含量)相对较高时,降雨pH值相对较低,也就是说降雨酸度相对强;当雨水的有机碳含量(特别是DOC含量)相对较低时,降雨pH值相对较高,也就是说降雨酸度相对弱,通过对广州市酸雨频率的统计也验证了这一观点。

参考文献:

- [1] Guidotti M, Giovinazzo R, Cedrone O, et al. Determination of organic micropollutants in rain water for laboratory screening of air quality in urban environment [J]. Environment International, 2000, 26(1-2): 23-28.
- [2] Chate D M, Rao P S P, Naik M S, et al. Scavenging of aerosols and their chemical species by rain [J]. Atmospheric Environment, 2003, 37(18): 2477-2484.
- [3] Chate D M, Pranesha T S. Field studies of scavenging of aerosols by rain events [J]. Journal of Aerosol Science, 2004, 35(6): 695-706.
- [4] Simcik M F. The importance of surface adsorption on the washout of semivolatile organic compounds by rain [J]. Atmospheric Environment, 2004, 38(3): 491-501.
- [5] Skopintsev B A, Bakulina A G, Mel'nikova N I. Total organic carbon in atmospheric precipitation [J]. Gidrokhimicheskiye Materialy, 1971, 56: 3-10.
- [6] Viro P I. Loss of nutrients and the natural nutrient balance of the soil in Finland [J]. Comm Inst Forest Fenn, 1953, 42(1): 1-50.
- [7] Neumann G H, Fonselius S, Wahlman L. Measurements on the content of non-volatile organic material in atmospheric precipitation [J]. International Journal of Air Pollution, 1959, 2: 132-141.
- [8] Likens G E, Edgerton E S, Galloway J N. The composition and deposition of organic carbon in precipitation [J]. Tellus, 1983, 35B: 16-24.
- [9] 黄清凤,陈煜辉.广州地区近十年酸雨污染的变化[J].广州环境科学,1999,14(2):19-22.
- [10] 全文哲,冯少英,陆小安,等.广州市酸雨状况和发展趋势的研究[J].广州环境科学,1992,7(1):11-18.
- [11] 付修勇.酸雨的形成与危害[J].聊城师范学院学报(自然科学版),2000,13(3):67-69.
- [12] Tanner P A, Law P T. Organic acids in the atmosphere and bulk deposition of Hongkong [J]. Water Air and Soil Pollution, 2003, 142(1-4): 279-297.
- [13] Didyk B M, Simoneit B R T, Pezoa L A, et al. Urban aerosol particles of Santiago, Chile: organic content and molecular characterization [J]. Atmospheric Environment, 2000, 34(8): 1167-1179.
- [14] Zheng M, Wan T S M, Fang M, et al. Characterization of the non-volatile organic compounds in the aerosols of Hongkong—identification, abundance and origin [J]. Atmospheric Environment, 1997, 31(2): 227-237.
- [15] Zheng M, Fang M, Wang F, et al. Characterization of the solvent extractable organic compounds in PM_{2.5} aerosols in Hongkong [J]. Atmospheric Environment, 2000, 34(17): 2691-2702.