

2007年北京夏季降水分段采样酸度和化学成分分析

王跃思, 李雪, 姚利*, 赵亚南, 潘月鹏

(中国科学院大气物理研究所, 北京 100029)

摘要: 为掌握降水酸度和污染性化学成分随降水持续时间的变化规律, 对北京 2007 年夏季 5 次典型降水过程分时段采样, 分别测定了 pH 值、电导率, 并分析了其中水溶性大气污染成分 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 等随时间的变化特征. 结果表明, pH 加权平均值在降水初期为 5.70 ± 0.73 , 为非酸雨; 平缓期为 4.35 ± 0.56 , 呈酸雨特征. pH、电导率和各离子浓度随降水时间的持续而迅速下降, 10~45 min 后进入平缓期, 各污染离子随之下降率为 50%~90%. 来自北京西北方向云团的降水(8月1日)pH 值较高、污染物浓度较低, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 分别为 65.4、23.9 和 117.3 $\mu\text{eq/L}$; 而来自偏南云团降水(8月6日)pH 值较低、污染物浓度较高, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 浓度分别为 310.8、95.7 和 249.8 $\mu\text{eq/L}$. 北京夏季二次粒子浓度升高, 将使降水酸化加剧.

关键词: 降水; 分段采样; pH; 污染离子; 后向轨迹

中图分类号: X517 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)09-2715-07

Variation of pH and Chemical Composition of Precipitation by Multi-step Sampling in Summer of Beijing 2007

WANG Yue-si, LI Xue, YAO Li, ZHAO Ya-nan, PAN Yue-peng

(Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

Abstract: In order to understand variations of pH and chemical composition of precipitation in Beijing, 5 precipitation events in summer time of 2007 were sampled step by step sequentially on time, and the variations of pH, EC and the characterization of water-soluble ion such as NH_4^+ , SO_4^{2-} and NO_3^- were analyzed. The results showed that pH was 5.70 ± 0.73 in the beginning (before-35 min) and the precipitation was not acidic, but in the steady period (after-35 min) pH was 4.35 ± 0.56 and the raining water presented acidity actually. Simultaneously, pH, EC and concentration of ions decreased rapidly with the raining continuously, 10-45 min later that became nearly constant and the concentration of water soluble ions decreased 50%-90% compare to beginning. The major pollutants in the precipitation on Aug. 1, which the raining air mass came from the northwest, was low and the concentrations of NH_4^+ , SO_4^{2-} and NO_3^- were 65.4, 23.9 and 117.3 $\mu\text{eq/L}$, respectively; while the major pollutants in the precipitation on Aug. 6, which the air mass came from south, was high and the concentrations of NH_4^+ , SO_4^{2-} and NO_3^- were 310.8, 95.7 and 249.8 $\mu\text{eq/L}$. But acidic precipitation was much higher when the air mass came from south than from northwest. The increasing fine particles from photo-chemical reaction in summer time of Beijing will result that the precipitation of the rain will be more and more acidic.

Key words: precipitation; step by step sampling; pH; major pollution ions; backward trajectory

降水化学组分不仅受地域、季节、降水量、天气类型等诸多因素的影响, 而且还随降水过程时间的推移而显著变化^[1]. 准确掌握降水过程中雨水酸度和化学成分随降水持续时间变化规律, 有利于分析研究酸雨的时空分布及其危害; 对其中化学成分变化的解析, 也有利于分析大气污染物来源及其在大气和云水中的演变. 降水前后空气中污染物的变化, 对研究降水酸度的成因、变化规律、危害和控制措施以及降水对大气中污染物的清除作用(包括云内清除和云下清除)等均具有重要意义^[1~6]. 我国对降水化学性质的研究大部分是对整场雨累积采集的样品分析后得出的结果, 而分时段采样的精细研究较少^[7~11]. 累积样品分析得到的结论往往与实际情况偏差较大, 有时甚至会得出相反的结论, 尤其是对雨水酸度的判断.

近年来, 北京大气污染已由煤烟型转变为煤烟和机动车尾气并重的复合型, 并正在向单一汽车尾气污染转变, 由于大气氧化性增强、二次粒子浓度上升, 使得大气气溶胶酸性成分增加^[12,13], 降水酸度也正在逐渐改变. 一般认为, 北京是一个传统的非酸雨区, 如 1981~1985 年大气降水的 pH 值平均为 6.83~7.22, 1992~1994 年有所降低, 但仍维持在 6.36~6.61^[9]. 王文兴等^[14]基于 1994~1995 年在安慧里的降水观测, 指出北京出现了酸雨. 杨复沫等^[15]研究北京 2001~2003 年的降水指出, pH 值的变化范围

收稿日期: 2008-10-16; 修订日期: 2009-03-04

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2007CB407303); 中国科学院知识创新工程重大项目(KZCX1-YW-06-01); 国家杰出青年科学基金项目(40525016)

作者简介: 王跃思(1961~), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为大气环境、大气化学, E-mail: wys@mail.iap.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: yaoli05@mail.iap.ac.cn

为 3.94 ~ 6.89, 约有 12% 的降水呈酸性(用 $\text{pH} < 5.6$ 作为判据). 显然, 北方早期以地壳成分为主的碱性气溶胶对酸雨的中和是北京一直以来被报道未出现酸雨的原因^[16]. 事实上, 雨水对大气中气溶胶的冲刷作用仅出现在降水的初期, 因此将整场雨混合样品测定所得的 pH 值作为降水雨水酸度研究其环境效应显然有不妥之处, 而一个降雨过程对土壤、植被和建筑乃至人体健康的影响前后也各不相同, 分时段采集降水样品分析研究酸度和化学成分的差异, 对进一步认识酸雨对生态环境的影响研究具有重要意义, 同时从这一侧面研究北京大气污染状况及其污染物来源也具有积极作用. 本实验对 2007 年北京夏季 5 次典型降水过程进行了分时段采样分析研究, 以揭示北京夏季降水过程中雨水的酸度变化、电导率和各种水溶性离子成分随时间的变化特征; 同时通过区分降水的云下清除和云内清除, 得到降水云团携带污染物的性质和含量, 并利用降水云团后向轨迹分析, 分析不同云团来向所含污染物种类和浓度的不同.

1 材料与方法

1.1 采样地点和采样时间

采样点位于中国科学院大气物理所铁塔分部 ($39^{\circ}58'27.6''\text{N}$, $116^{\circ}22'17.5''\text{E}$), 在北京市区北部, 北三环路以北四环路之间, 东 200 m 为南北走向的八达岭高速公路, 北 80 m 为东西走向的北土城西路. 采样器放置在距地 10 m 高的二层楼顶, 地面为水泥地或者地砖, 不起烟尘, 四周 100 m 内无高大建筑. 5 次降水过程的采样时间为 2007 年的 6 月 27 日、7 月 18 日、8 月 1 日、8 月 6 日和 8 月 7 日.

1.2 样品采集、保存和分析

使用直径 28 cm、高 40 cm 的直壁聚乙烯桶 3 只, 散落在采样区约 20 m^2 范围内, 在降水过程中分时段采水样(一般每隔 10 min 采样 1 次)混合后称重计算降水量, 然后依次测定降水样品的电导率和 pH 值 (DDS-307 型电导率仪和 PHS-3S 酸度计, 上海精密科学仪器有限公司). 剩余样品置于冰箱 4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏, 3 d 内测定完毕其中水溶性无机离子: Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 F^- (离子色谱仪, 美国戴安公司 Dionex-90C).

每次采样前, 使用高纯水冲洗采样聚乙烯桶多次, 确保采样桶对样品无污染, 并留存最后样本进行空白分析. 在分段采样的同时, 也用同样规格的聚乙烯桶采集全程样, 另外用 SYC-2B 型降水降尘自动采

样器(青岛崂山电子仪器有限公司)采集全程样与手工收集样品进行对比.

1.3 计算方法

1.3.1 pH 值的统计方法

文中所涉及到的各个阶段平均 pH 值时是用所测得的分段样品的 pH 值和降水量的加权平均值, pH 值的加权平均浓度计算方法为:

$$\overline{\text{pH}} = -\lg[\overline{\text{H}^+}],$$

$$[\overline{\text{H}^+}] = \frac{\sum_{i=x}^{N+x-1} [\text{H}^+]_i \cdot V_i}{\sum_{i=x}^{N+x-1} V_i}$$

$$[\text{H}^+]_i = 10^{-\text{pH}_i}$$

式中, $[\overline{\text{H}^+}]$ 为降水中 H^+ 浓度加权平均值, 单位为 $\mu\text{eq/L}$; V_i 为第 i 次采样时段内的降水量, mm; X 为 i 的初始值; 如果是计算迅速下降阶段的加权平均 pH 值, i 的初始值为 1; 如果是平缓阶段, i 的初始值就是平缓阶段开始的第一个分段样品在此次降水中的采样次序数; N 为该降水事件的分段样品数.

1.3.2 平缓阶段污染离子浓度的统计方法

平缓阶段污染离子浓度是指分段样品的离子浓度与降水量的加权平均浓度, 其计算方法如下:

$$\bar{c}_j = \frac{\sum_{i=x}^{N+x-1} c_{ij} \cdot V_i}{\sum_{i=x}^{N+x-1} V_i}$$

式中, $\bar{c}_j$ 为 j 离子浓度均值, $\mu\text{eq/L}$; c_{ij} 为第 i 次采样样品中 j 离子浓度, $\mu\text{eq/L}$; V_i 为第 i 次采样时段内的降水量, mm; X 为 i 的初始值, 指平缓阶段开始的第一个分段样品在此次降水中的采样次序数. N 为该降水事件的分段样品数.

2 结果与讨论

2.1 降水 pH 值和 EC

2.1.1 pH 值

5 次降水分段采样概况(包括降水历时、降雨量、雨的级别)和分段样品 pH 变化范围如表 1 所示, 作为对照, 同时列出了手工采集的全程样 pH 值和降水降尘自动采样仪采集的全程样 pH 值. 可以看出, 5 次降水分段采样的 pH 值跨度为 0.5 ~ 2.5 个单位, 降水过程中的最低 pH 值均小于 5.0, 最低至 3.7, 如 8 月 6 日和 8 月 7 日. 仪器自动采集全程样品的 pH 值均要高于手工累积采样, 究其原因可能是偏碱性大气粒子干沉降至雨水自动接收系统的管路之

中不容易清除干净.由于仪器盖板密封不严,未降水时有干沉降粒子进入雨水收集器,特别是含地壳元素的大粒子,对酸雨具有很强的中和缓冲作用.所以本实验手工采样分析结果更加接近实际情况.手工采集的降水全程样品 pH 值在分段样品的变化范围

之内,在一定程度上反映了雨水总体酸性.5次降水中有4次降水样品呈酸性(pH 值 < 5.6),且最低一次 pH 值为 4.0.从一个侧面反映出,雨水接收器的不恰当使用可导致降水酸度的误判.

从图 1 可以看出,pH 值在降水初期较高(8月7

表 1 15 次降水分段采样概况、分段样品 pH 变化范围以及全程样 pH 值

降雨日期 (月-日)	段数	降水历时/h	降雨量/mm	级别	pH 值			
					分段样品变化范围	跨度	全程样 ¹⁾	全程样 ²⁾
06-27	12	7.97	6.40	中雨	4.64 ~ 7.01	2.37	5.81	6.08
07-18	8	1.59	4.40	中雨	4.04 ~ 6.85	1.21	4.46	6.70
08-01	17	2.33	118.4	特大暴雨	4.63 ~ 7.13	2.50	5.20	6.06
08-06	7	2.50	75.5	特大暴雨	3.74 ~ 5.64	1.90	3.98	4.19
08-07	6	1.25	2.9	中雨	3.75 ~ 4.19	0.44	3.97	5.13

1)手工采样测量结果; 2)仪器采样测量结果

日除外),然后随着降水时间的推移,降水 pH 值逐渐下降至平缓期,降水临近结束时 pH 值有所升高.如 6 月 27 日、7 月 18 日和 8 月 1 日,或逐渐低下(8 月 6 日).黄世鸿等^[17,18]通过对湖南省邵阳市、南京市大气颗粒物的理化属性分析表明,大气中的大粒径碱性颗粒物经过雨水的冲刷,显示出很强的缓冲能力,颗粒物对酸的缓冲能力是随着粒径的增大而增强;小粒径颗粒物主要影响云中的云水酸度,而在云下大粒径的颗粒物对雨水酸度起中和作用.在降水初期,降水酸性最弱,这体现出由于大气中含有丰富的颗粒物,这些颗粒物在降水过程中对雨水的酸性起到了抑制缓冲作用,随着降水时间的持续,这些起缓冲作用的碱性物质不断从大气中湿沉降 to 地面,若没有明显的外来污染源,雨水中的组成成分基本维持各自的正常水平,空气变得相对清洁,pH 值逐渐减小,即酸性增大.

冲刷期后,雨水维持明显酸性,pH 值缓慢下降或者渐趋平稳,本研究称之为平缓期,此时雨水化学组分主要来自于云内清除过程,即降水云团的化学成分,同时这说明北京雨水中的 H⁺ 的来源以云内清除过程为主,云下的气体 NH₃ 和气溶胶中的 Ca²⁺、Mg²⁺、NH₄⁺ 起碱化作用.刘帅仁等^[19]对北京地区云下清除的数值模拟结果表明,北京地区的 NH₄⁺ 浓度高是初期雨水呈碱性或酸度不高的首要原因.8 月 7 日的 pH 值初始值较低,原因是 8 月 6 日的特大暴雨已将空气中的气溶胶清除干净,短时间内污染物在大气中累积较少,此时雨水中的离子组成主要来自云内清除,所以 pH 值维持在较低的 3.7~4.2.

终期 pH 值反弹升高认为是结束降水时,雨滴

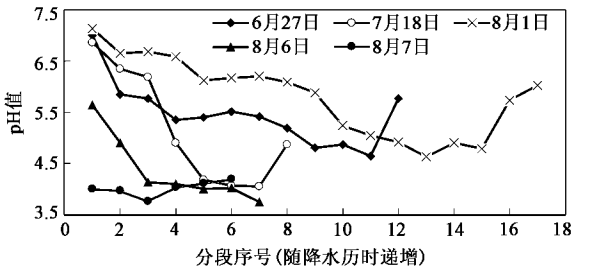


图 1 2007 年北京夏季 5 次雨水分段采样过程中 pH 值的变化

Fig.1 pH value vibration in multi-step sample with the rain duration for the five events occurred in summer, Beijing, 2007

变小,蒸汽压变大,雨滴中盐酸、硝酸等挥发性酸随同水汽部分蒸发,使收集到的雨水酸性下降、pH 值上升.由此可得出,降水局地气溶胶颗粒中和、降水云团凝结核化学成分及细雨滴的蒸散是降水 pH 值分段变化的主要原因.

将 5 次降水过程按 pH 值变化分为迅速下降阶段、平缓阶段和反弹阶段统计(8 月 6 日无反弹阶段,8 月 7 日全部过程为平缓阶段),见表 2 所示,pH 加权均值在降水初期即迅速下降阶段为 5.70 ± 0.73 ;中后期即平缓阶段为 4.35 ± 0.56 ;在降水终止期 pH 值又稍有反弹,为 5.30 ± 0.53 .使用 $\text{pH} < 5.6$ 为酸雨的判据,北京 2007 年夏季这 5 次降雨云团均呈酸性.之所以鲜见北京降酸雨的原因,有可能是雨水收集器被污染,或是对全程混合样品的测定结果.

小粒径颗粒物主要影响云中的云水酸度,而云下大粒径的颗粒物对雨水酸度起中和作用^[1,17].最近 5a 北京市环保局观测结果公告 PM₁₀ 质量浓度下降(<http://www.bjee.org.cn/api/>),但本课题组 PM_{2.5} 观测结果为浓度增加.且 PM_{2.5} 在 PM₁₀ 中所占比例有

逐年增高的趋势: 2004 ~ 2006 年 $PM_{2.5}/PM_{10}$ 的年平均比值依次为 46.3%、49.6%、50.5%^[20], 本课题组观测 2007 年的 $PM_{2.5}/PM_{10}$ 年平均比值约为 55%, 2008 年为 65% .He 等^[21]、徐宏辉等^[22]、Zhang 等^[12, 23] 对二者化学成分析证实, 83% ~ 90% 硫酸盐和 60% ~ 71% 的硝酸盐存在于细粒子 $PM_{2.5}$ 水溶性盐中. 由此看来, 北京地区近年来大气中的呈碱性的粗颗粒减少, 而酸性细颗粒增加, 造成北京地区降水酸度正逐年增加.

表 2 5 次降水分阶段 pH 值统计

Table 2 Statistics of pH on three stages of five precipitation events			
降雨日期 (月-日)	pH 值		
	迅速下降阶段	平缓阶段	反弹阶段
06-27	6.03 ± 0.70	4.98 ± 0.33	5.77 ± 0.00
07-18	5.36 ± 0.83	4.09 ± 0.41	4.87 ± 0.00
08-01	6.66 ± 0.25	5.07 ± 0.69	5.80 ± 0.20
08-06	5.02 ± 0.52	4.01 ± 0.15	—
08-07	—	4.02 ± 0.15	—
统计	5.70 ± 0.73	4.35 ± 0.56	5.30 ± 0.53

2.1.2 电导率(EC)

降水样品的电导率 EC 反映了可溶性离子总浓度的高低. 在本实验 5 次降水过程中, 所测离子浓度总和与 EC 存在明显一致性变化趋势. 5 次降水中, 电导率随降水时间的变化如图 2 所示. 雨水 EC 值较高时通常对应着久旱首次降水, 此时降水的 pH 值和离子浓度也较高. 8 月 7 日降水从开始雨水酸度就较高, 而水溶性离子浓度偏低, 就是因为 8 月 6 日暴雨将空气冲刷得很干净, 而第 3 段的凸点可能是因为来自不同云团所含污染成分及浓度不同, 与冲刷无关.

2.2 降水中可溶性离子当量浓度随降水时间的变化

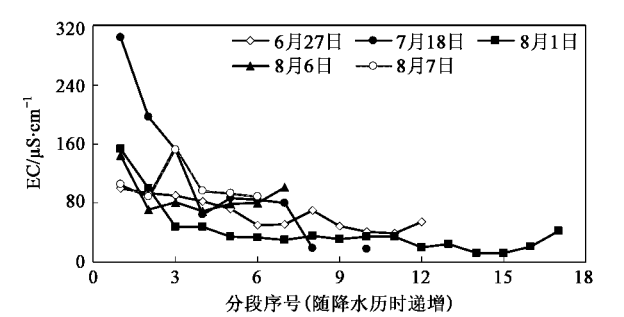


图 2 2007 年北京夏季 5 次雨水分段采样过程中电导率 EC 随降水历时变化趋势

Fig.2 Conductivity vibration in multi-step sample with the rain duration for the five events occurred in summer, Beijing, 2007

本研究中阴阳离子的当量浓度之比均小于 1, 说明阴离子缺失. 这可能是由于未测量碳酸氢盐与低碳链有机酸等阴离子^[1]. 阳离子当量浓度最高的是 NH_4^+ 和 Ca^{2+} , 为主要致碱成分; 阴离子当量浓度最高的是 SO_4^{2-} 和 NO_3^- , 为主要致酸成分. 多次观测结果分析表明, NH_4^+ 和 Ca^{2+} 的浓度在不同降水过程或同一过程的不同阶段显示出明显的拮抗作用, 由于 NH_4^+ 碱性强、易溶于水, 它的存在显然抑制了 Ca^{2+} 在雨水中的酸性溶解.

现以 7 月 18 日、8 月 1 日、8 月 6 日这 3 次典型分段采样的降水过程为例, 同时结合各个阶段的降雨量, 来讨论主要离子 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 随降水持续时间的变化趋势.

由图 3 ~ 5 可以看出, 尽管主要 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 在初期阶段处于较高水平, 但由于被同样较高浓度的碱性离子中和, 酸性很弱, 这再次表明溶液的 pH 值并不依赖于某种离子成分, 而是取决于降水中各阴阳离子的综合平衡, 受各种阴、阳离子综合作用的制约^[1].

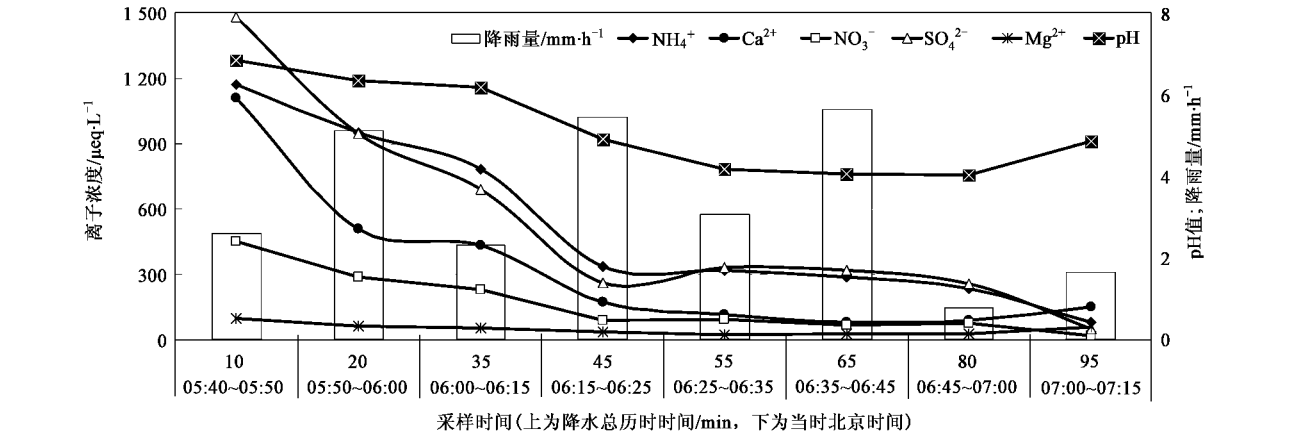


图 3 7 月 18 日雨水(中雨)分段过程中 pH 值及主要离子浓度随时间变化趋势

Fig.3 Vibration of pH value and major ion concentration in multi-step sample with the rain duration on July 18, 2007

同样也可以将降水中各离子浓度随持续时间变化分为 3 个阶段:迅速下降阶段、平缓阶段和反弹阶段.降水中的离子浓度一般在前 10~35 min 内较高,对应的是第一和第二时段降水,体现了云下清除对雨水中化学成分的重要贡献,同时也体现了雨水对

悬浮在大气中的污染物的清除作用;随着降水时间的延续,雨水中污染物浓度逐渐降低并逐步趋于稳定,此时雨水中的污染离子主要是云凝结核中的离子或是云团运移过程对所经之处污染物的吸收,即云内清除.

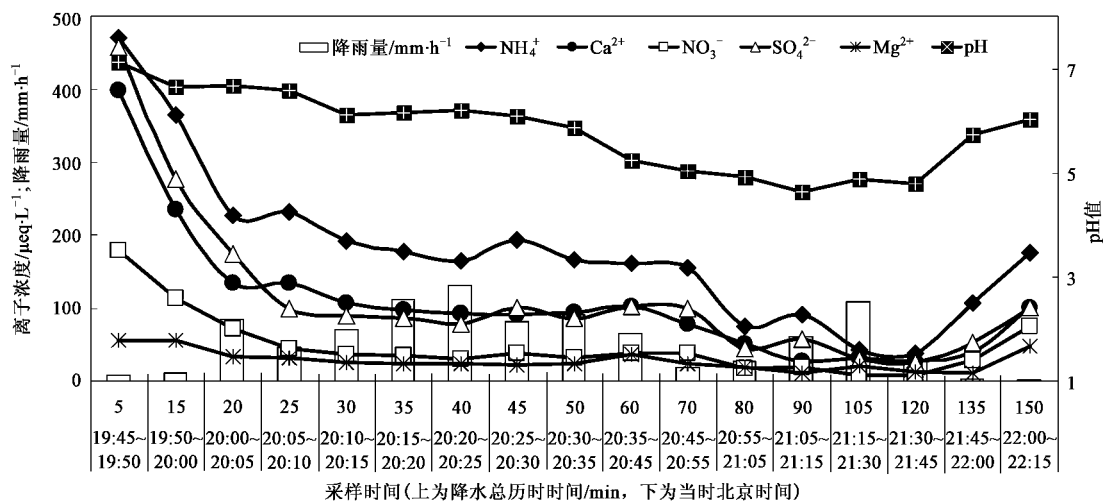


图 4 8 月 1 日雨水(特大暴雨)分段过程中 pH 值及主要离子浓度随时间变化趋势

Fig.4 Vibration of pH value and major ion concentration in sequential cumulative rainwater with the rain duration on August 1, 2007

分析 7 月 18 日、8 月 1 日、8 月 7 日降水中主要离子浓度随降水时间的变化发现,同一次降水各离子被湿清除的速率也有所不同,二次污染性离子 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 和 NO_3^- 总是先于地壳元素 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 进入平缓阶段,表现出 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 较长时间处于被冲刷阶段.这说明雨水中的 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 和 NO_3^- 含量较高,冲刷获取的小量上述离子不足以引起其在降水中的显著变化,而云水本身含 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度较低,其主要来自云下气溶胶颗粒清除,表现为被冲刷的时间较长.表 3 列出了迅速下降阶段 3 次不同降水

过程中污染离子和地壳离子大约所历时时间,以及各离子浓度下降百分比以及平缓期间 3 种主要污染离子的平均当量浓度.在 8 月 1 日和 8 月 6 日的特大暴雨中,由于短时间大雨量的冲刷作用,10~15 min 所有离子浓度都进入了平缓期,比中雨过程提前了 20~40 min.在平缓阶段,3 种污染离子的浓度在 8 月 1 日最低,7 月 18 日与 8 月 6 日相差不大.因为平缓阶段的离子浓度主要来自成云凝结核,所以浓度差异与云团来向和运移轨迹有关.具体分析见 2.3.

表 3 7 月 18 日、8 月 1 日和 8 月 6 日离子浓度迅速下降阶段和平缓阶段各参数比较

Table 3 Comparison on the parameters in the ion concentration rapidly decreasing stage and steady stage										
降雨日期 (月-日)	迅速下降阶段							平缓阶段污染离子浓度/ $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$		
	阶段历时/min		离子下降百分比/%							
	污染离子	地壳离子	NH_4^+	SO_4^{2-}	NO_3^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	NH_4^+	SO_4^{2-}	NO_3^-
07-18	35	45	71	82	81	90	79	307.2	295.6	80.8
08-01	25	35	52	62	60	76	58	117.3	65.4	23.9
08-06	10	15	51	63	67	92	79	249.8	310.8	95.7

2.3 云团后向轨迹与降水中的污染成分

降水过程中平缓期的离子浓度主要来自云内清除,即云团本身携带的化学成分.由表 3 可以看出,3 次降水平缓期 8 月 1 日污染离子浓度最低(NH_4^+ 、

NO_3^- 和 SO_4^{2-} 分别为 117.3、23.9 和 65.4 $\mu\text{eq/L}$),8 月 6 日最高(NH_4^+ 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 分别为 249.8、95.7 和 310.8 $\mu\text{eq/L}$).为了对降雨气团来源进行后向轨迹分析,选择北京(39.9°N, 116.3°E)8 月 1 日 20:00(对

应 12 UTC)和 8 月 6 日 15:00(对应 07 UTC)作 1 500 m 和 1 000 m 高度气团后向轨迹模拟(NOAA ARL Website: <http://www.arl.noaa.gov/ready/open/hysplit4.html>),图 6 为 8 月 1 日降水前 36 h 后向轨迹图,图 7 为 8 月 6 日降水前 48 h 后向轨迹图.

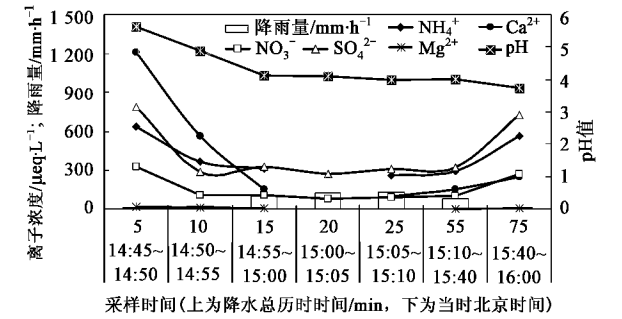


图 5 8 月 6 日雨水(特大暴雨)分段过程中 pH 值及主要离子浓度随时间变化

Fig.5 Vibration of pH value and major ion concentration in sequential cumulative rainwater with the rain duration on August 6, 2007

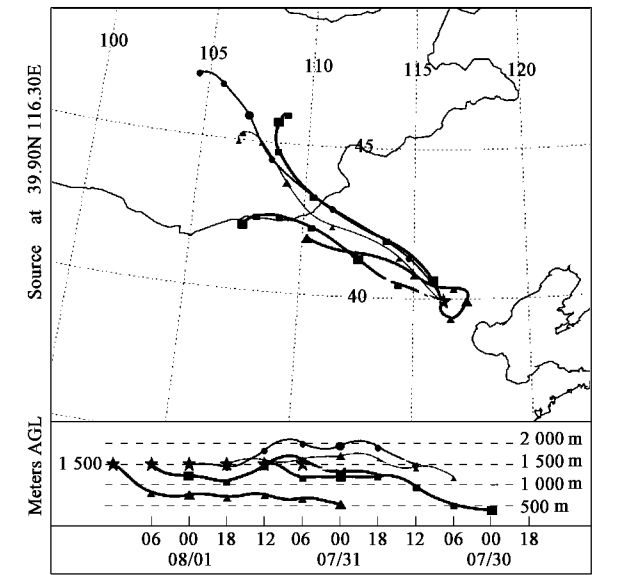


图 6 8 月 1 日后向轨迹图

Fig.6 Backward trajectory on August 1

由图 6 和图 7 可知,8 月 1 日降水云团来自西北方向,而 8 月 6 日降水云团来自偏南方向,偏南降水云团降水酸度明显高于西北云团,pH 值分别为 3.98 和 5.20;所含污染离子 NH_4^+ 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 也是来自西北降水云团的 2.1、4.0 和 4.7 倍,说明 2 次降水云团来向和路径是雨水本身所含污染物差异的根本原因.这一结果与北京周边区域污染物传输研究结果具有很好一致性.孙扬等^[24]对北京地区一次大气环境持续严重污染过程中 SO_2 的垂直分布分析

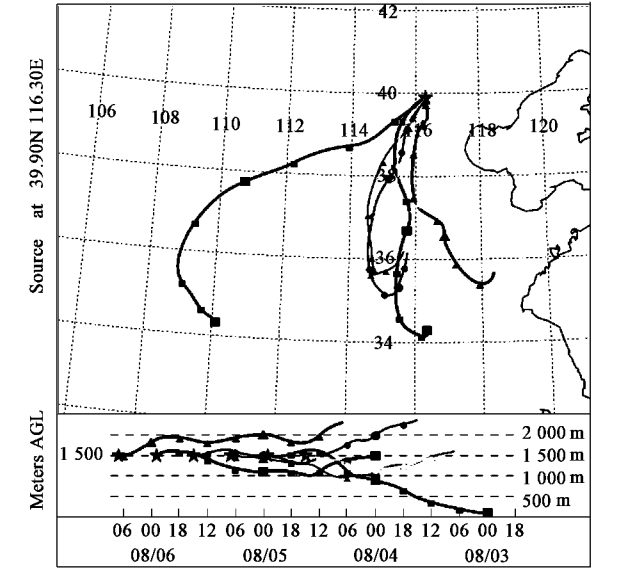


图 7 8 月 6 日后向轨迹图

Fig.7 Backward trajectory on August 6

得出北京东南方向的工业排放和老城区面源排放是非采暖期北京大气污染物的主要源的结论;马志强等^[25]对北京市与香河县大气臭氧及氮氧化合物的变化特征进行分析,得出偏南风会使污染物大量积累,导致北京市和香河地区氧化型污染物浓度升高.任希岩等^[26]通过分析 2007 年 8 月 17~20 日机动车限行期间,北京及周边地区区域气象特征、细颗粒物污染物浓度特征,及其主要化学成分的特征,并参照反向轨迹演算发现,以硫酸盐为表征的北京周边地区污染物随弱南向气团向北京输移,从而证明偏南气流将北京周边地区的细颗粒物污染物输移向北京的特征.由此可见,测定降水平缓污染期离子浓度结合分析降水云团来向,也可为北京与周边区域污染物相互输送研究提供重要信息.值得注意的是,西北云团表现出铵盐含量相对较高,原因有待进一步观测研究.

3 结论

- (1) 北京夏季降水云团均为较强酸性,但地面降水酸度则取决于雨水被大气气溶胶中和的程度.由于北京地区近年来大气中的碱性粗颗粒急剧减少,而酸性细颗粒迅速增加,造成北京地区降水酸度正逐年增加.
- (2) 北京地区夏季雨水降水前期 pH 和 EC 值较高,随后酸性加强并进入平缓期,降水接近结束时 pH 值又有所反弹.降水局地气溶胶中和、降水云团

运行轨迹和凝结核化学成分及细雨雨滴的蒸散被认为是降水 pH 值分段变化的主要原因.

(3) 云团运行轨迹决定降水平缓期雨水酸度和污染离子浓度差异. 来自偏南方向降水云团水溶性污染物浓度比来自西北云团高 2~4 倍.

(4) 随着大气气溶胶化学特性的转型, 预计北京地区降水酸度会逐渐增强, 对北京区域生态系统的影响将会达到显著水平, 形成新的人为环境灾害.

致谢: 对胡波副研究员提供的气象数据以及张文研究员、刘广仁高级工程师在实验中给予的帮助谨致感谢.

参考文献:

[1] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学[M]. (第二版). 北京: 高等教育出版社, 2006. 305-446.

[2] 王文兴, 张婉华, 石泉, 等. 影响我国降水酸性因素的研究[J]. 中国环境科学, 1993, **13**(6): 401-407.

[3] Samara C, Tsitouridou R. Fine and coarse ionic aerosol components in relation to wet and dry depositions [J]. Water, Air and Soil Pollution, 2000, **120**(1/2): 71-88.

[4] Luo W Q. The characterization of hydrogen ion concentration in sequential cumulative rainwater [J]. Atmospheric Environment, 2001, **35**: 6219-6225.

[5] 王河涌, 张文平, 胡欣, 等. 南昌市一次降水自动监测结果的综合分析[J]. 中国环境监测, 2004, **20**(5): 44-46.

[6] 袁薇. 中国沙尘天气对区域环境影响的初步研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2006. 67-81.

[7] 王保安, 张远航, 张铮, 等. 庐山降水化学特征[J]. 中国环境科学, 1996, **16**(3): 218-222.

[8] Zhang F Z, Zhang J Y, Zhang H R, *et al.* Chemical composition of precipitation in a forest area of Chongqing, Southwest China [J]. Water, Air and Soil Pollution, 1996, **90**(3-4): 407-415.

[9] Feng Z W, Huang Y Z, Feng Y W, *et al.* Chemical Composition of precipitation in Beijing Area, Northern China[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2001, **125**: 345-356.

[10] Tang A H, Zhuang G S, Wang Y, *et al.* The chemistry of precipitation and its relation to aerosol in Beijing [J]. Atmospheric

Environment, 2005, **39**(19): 3397-3406.

[11] 胡敏, 张静, 吴志军. 北京降水化学组成特征及其对大气颗粒物的去除作用[J]. 中国科学 B 辑化学, 2005, **35**(2): 169-176.

[12] Zhang K, Wang Y S, Wen T X, *et al.* Properties of nitrate, sulfate and ammonium in typical polluted atmospheric aerosols (PM₁₀) in Beijing [J]. Atmospheric Research, 2007, **84**(1): 67-77.

[13] Yao X H, Cha K C, Ming F, *et al.* The water-soluble ionic composition of PM_{2.5} in Shanghai and Beijing, China [J]. Atmospheric Environment, 2002, **36**(26): 4223-4234.

[14] 王文兴, 张婉华. 论北京降水的酸性[J]. 环境科学研究, 1997, **10**(4): 6-9.

[15] 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.

[16] 王明星. 北京地区的非酸性降水 and 气溶胶[J]. 气象学报, 1985, **43**(1): 45-51.

[17] 黄世鸿, 张国君. 城市降水酸度分布与气溶胶水冲刷[J]. 气象科学, 1989, **9**(2): 177-183.

[18] 黄世鸿, 储惠芸, 邹万年. 南京市大气颗粒物缓冲作用和降水酸度[J]. 气象科学, 1992, **4**: 4-11.

[19] 刘帅仁, 黄美元. 大气气溶胶在云下雨水酸化过程中的作用[J]. 环境科学学报, 1993, **1**: 3-12.

[20] 徐宏辉. 北京及周边地区大气气溶胶的质量浓度和无机组分的特征及其来源研究[D]. 北京: 中国科学研究生院, 2007. 35-41.

[21] He K, Yang F, Ma Y, *et al.* The characteristics of PM_{2.5} in Beijing, China [J]. Atmospheric Environment, 2001, **35**: 4959-4970.

[22] 徐宏辉, 王跃思, 温天雪, 等. 北京大气气溶胶中水溶性离子的粒径分布和垂直分布[J]. 环境科学, 2007, **28**(1): 14-19.

[23] 张凯, 王跃思, 温天雪, 等. 北京夏末秋初大气细粒子中水溶性盐连续在线观测研究[J]. 环境科学学报, 2007, **27**(3): 459-465.

[24] 孙扬, 王跃思, 刘广仁, 等. 北京地区一次大气环境持续严重污染过程中 SO₂ 的垂直分布分析[J]. 环境科学, 2006, **27**(3): 408-414.

[25] 马志强, 王跃思, 孙扬, 等. 北京市与香河县大气臭氧及氮氧化合物的变化特征[J]. 环境化学, 2007, **26**(6): 832-837.

[26] 任希岩, 吉东生, 王跃思, 等. 北京大气细粒子及其成分浓度变化特征[J]. 地球信息科学, 2008, **4**: 426-430.