

深圳大气降水的化学组成特征

牛戩文^{1,2}, 何凌燕^{1,2}, 胡敏^{2*}

(1. 北京大学深圳研究生院城市人居环境科学与技术重点实验室, 深圳 518055; 2. 北京大学环境科学与工程学院环境模拟与污染控制国家联合重点实验室, 北京 100871)

摘要: 为了了解近年来深圳降水的化学特征与大气污染状况, 连续 2 a 采集了深圳降水样品, 分析其化学组分. 结果表明, 与北京等中国北方内陆城市相比, 深圳降水中离子浓度比较低, 但降水的酸化程度和酸化频率非常高, 雨量加权 pH 值在 2004 年和 2005 年分别为 4.48 和 4.68, 酸化频率分别为 88% 和 91%, 降水酸化严重; 相对中国内陆酸雨城市, 深圳降水中 SO_4^{2-} 对雨水酸性贡献相对较低, 而 NO_3^- 和 Cl^- 对雨水阴离子总量及降水酸性的贡献相对较大; Cl^- 和 Na^+ 对雨水阴阳离子的贡献较高, 深圳降水受海洋的影响显著; SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 等二次组分在雨水中占有很高比例, 三者之和超过离子总量的 40%, 表明深圳大气环境中二次污染突出; 降水中不同组分的来源差别较大, Cl^- 、 K^+ 、 Na^+ 主要来自海洋源, 而 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 主要来自非海洋源; 甲酸、乙酸和乙二酸是深圳降水中主要的有机酸, 三者之和在 2004 年和 2005 年分别占检测到的有机酸总量的 94% 和 99%.

关键词: 大气降水; pH 值; 化学组分; 有机酸; 深圳

中图分类号: X131.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)04-1014-06

Chemical Characteristics of Atmospheric Precipitation in Shenzhen

NIU Yu-wen^{1,2}, HE Ling-yan^{1,2}, HU Min²

(1. Key Laboratory for Environmental and Urban Sciences, Shenzhen Graduate School, Peking University, Shenzhen 518055, China; 2. State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, College of Environmental Science and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: The precipitation chemical components are good indicators of the air pollution. With rapid economic developing, air quality has greatly changed in Shenzhen. To investigate Chemical feature of precipitation and atmospheric pollution characteristics in Shenzhen, two-year precipitation samples in Shenzhen were collected and analyzed. Based on the dataset, chemical characteristics of rainwater in Shenzhen were discussed. Results show that the concentration of the sum of anions and cations in Shenzhen rainwater was lower compared to northern cities like Beijing, whereas the acidification of rainwater was very serious in Shenzhen. Volume-weighted mean pH values of rainwater were 4.48 and 4.68 respectively, and 88% and 91% of rain events were acidic in 2004 and 2005, respectively. The contribution of SO_4^{2-} to Shenzhen rainwater acidity was smaller than that in northern cities and NO_3^- and Cl^- played an important part to acidification of Shenzhen precipitation. The contribution of Cl^- and Na^+ to rainwater chemical components was higher, indicating the significant marine influence on Shenzhen precipitation. The secondary components like SO_4^{2-} , NO_3^- and NH_4^+ contributed significantly to total ions of rainwater and they accounted for more than 40% of total ions in 2004 and 2005, which indicated the severe secondary pollution in Shenzhen. There was the obvious difference in origins for different rainwater components. Cl^- , K^+ and Na^+ were mainly from marine contribution while SO_4^{2-} , NO_3^- , Ca^{2+} and Mg^{2+} were mainly from non-sea salt fraction. Formic acid, acetic acid and oxalic acid were most abundant low-molecular weight organic acids and the sum of their concentrations accounted for 94% and 99% of total organic acids determined in 2004 and 2005, respectively.

Key words: atmospheric precipitation; pH value; chemical composition; organic acid; Shenzhen

20 世纪 60、70 年代, 酸雨先后在欧洲和北美的许多工业地区被发现^[1~4], 20 世纪 80 年代以来, 随着中国经济快速发展, 煤炭、石油等化石燃料消耗迅速增长, 相应向大气环境排放的酸性物质大幅增加, 中国长江以南成为继欧洲和北美之后的世界第三大酸雨区^[5]. 酸雨对中国南部地区的环境和经济造成了严重影响^[6]. 据报道, 近年在华北和东北的部分地区也出现了酸雨^[7~9], 酸雨面积已超过中国国土面积的 30%, 王文兴等^[10]预测中国酸雨面积将继续扩大, 降水酸性将继续增强. 酸雨污染给中国造成的损

失每年超过 1 100 亿元人民币^[11], 严重影响了中国经济社会的可持续发展.

深圳作为中国华南沿海的新型城市, 由一个小渔村经过短短 20 多年发展为一个拥有几百万人口

收稿日期: 2007-04-10; 修订日期: 2007-07-27

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2002CB211605, 2005CB422204); 国家自然科学基金项目(20420130348, 40490260)

作者简介: 牛戩文(1979~), 男, 硕士研究生, 助理工程师, 主要研究方向为大气气溶胶和降水化学, E-mail: niuyuwen@yahoo.com.cn

* 通讯联系人, E-mail: minhu@pku.edu.cn

的大城市,随着珠三角城市群工业化进程的加快及深圳本地工业燃料消耗及机动车数量快速增长(2004 年深圳机动车已超过 62 万辆),深圳本地及周边城市密集的工业企业以及快速增长的机动车向大气环境排放的酸性污染物逐年上升^[12];此外,深圳地处亚热带,太阳辐射强烈,来自天然和人为排放的挥发性有机物排放较多,在高温强辐射条件下,大气光化学反应强烈,大气氧化性增强,这些都对降水化学产生了重要影响,酸雨污染成为深圳面临的重要环境问题.本研究连续 2 a 对深圳降水化学组分进行了测定,分析当前深圳降水的酸化程度、致酸因素、化学组成及其来源.

1 材料与方法

1.1 样品采集

深圳是中国南部海滨城市,地处广东省南部,北部与东莞、惠州两城市接壤,南边和香港仅一河之隔,西南和中国南海相连,西北 200 km 是广州市.采样器放置在北京大学深圳研究生院环境楼四楼平台,距地面约 12 m 左右,采样点地处深圳西北部,周围没有明显局地污染源.采样器为中国长沙 APS-3 型降水降尘自动采样器,该仪器可以对降水按照降雨量分段采集,本研究中每场降水的数据由每段降水数据加权计算得到.降水的采集和分析执行严格的质量保证和质量控制,采样仪器的滤布、漏斗、定量瓶和收集降水的聚乙烯塑料瓶在每次采样前都要用自来水和去离子水清洗干净,避免降水样品受到污染.在 2004-04 ~ 2004-12 和 2005-03 ~ 2005-08 共采集降水 75 场(2004 年 52 场,2005 年 23 场).

1.2 样品分析

在每次降水结束后 2 h 内把样品从采样器上取下,取 10 mL 用 pH 计(上海雷磁仪器厂 pHS-3C 型)和电导率仪(上海雷磁仪器厂 DDS-307 型)分别测定其 pH 值和电导率, pH 计精确度为 0.005,电导率仪误差为 0.002 ~ 0.000 1 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.剩余的样品用玻璃针筒和 0.45 μm PTFE 过滤头滤去其中不溶颗粒,装入洁净塑料瓶中置于冰箱 - 18℃ 保存.保存的样品尽快使用离子色谱仪(美国 Dionex 公司 ICS-2500 型)测量样品中的无机离子 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 F^- 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+ 等和甲酸、乙酸、甲磺酸、戊二酸、丁二酸、丙二酸、乙二酸 7 种水溶性有机酸,具体分析方法详见文献[13].各种离子的相对标准偏差均低于 5%,所有离子的检测限都低于 1 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

离子平衡是对降水化学组分数据质量评价的重

要参数,美国环保局规定离子总量大于 100 $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$ 的降水样品可接受的最大离子偏差在 15% ~ 30% 之间,离子总量在 50 ~ 100 $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$ 的雨水样品可接受的最大离子偏差在 30% ~ 60% 之间^[14].本研究中对 2004 年和 2005 年降水的阴阳离子的分析结果表明,只有 10 场降水(2004 年 6 场,2005 年 4 场)的阴阳离子偏差超过了上面的可接受范围,其余降水的阴阳离子的偏差都小于 30%,对 2004 年和 2005 年深圳各场降水中阴离子总和与阳离子总和的相关分析表明二者的相关性较好(2 a 的 R^2 均为 0.87),2 a 研究期间降水的雨量加权阴、阳离子浓度比值分别为 0.90 和 0.94,说明本研究的数据质量较好,阴阳离子基本平衡,分析过程中不存在主要离子的缺失.

2 结果与讨论

2.1 降水的 pH 值及电导率

深圳全年降水主要集中在 4 ~ 9 月,2 a 研究期间采集的降水量分别占到了总降水量的 90% 和 70% 以上,采集的降水能够很好的代表全年降水的特点.

2004 年实测的 52 场降水的 pH 值介于 3.70 ~ 6.42 之间,雨量加权平均值为 4.48. 52 场降水中,仅有 6 场降水的 pH 值大于酸雨临界值 5.6,占总降水次数的 12%,其余降水的 pH 值全部小于 5.6,主要介于 4.0 ~ 4.5 之间,酸雨发生频率为 88%. 2005 年实测的 23 场降水的 pH 值介于 3.80 ~ 6.26 之间,雨量加权平均值为 4.68,比 2004 年有所升高.23 场降水中, pH 值大于 5.6 的只有 2 场,占总降水次数的 9%,其余降水都呈酸性, pH 值主要介于 4.5 ~ 5.0 之间,酸雨频率为 91%,比 2004 年略有升高.上述分析表明深圳降水的酸性及酸化频率非常高,雨水酸化已非常严重.

2004 年深圳降水的电导率在 9.4 ~ 181.1 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 之间,平均为 42.2 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,不同降水事件的电导率差别很大,可能与降水量、降水频率以及降水期间的大气污染状况有关.2005 年降水的电导率在 8.2 ~ 107.2 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 之间,平均为 33.4 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,比 2004 年有所降低.2 a 降水的电导率都远高于我国降水背景点瓦里关山降水的平均电导率 14.8 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ^[15],表明深圳大气降水受人为污染的影响比较大.

2.2 水溶性无机离子

与北京降水相比^[16],深圳 2 a 降水中阴阳离子浓度总体上比较低(表 1),降水中无机阴阳离子总量

的雨量加权浓度在 2004 年和 2005 年分别为 474.7 $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 274.9 $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$, 不到北京降水中阴阳离子浓度总和的 1/3, 说明深圳降水比我国北方内陆城市降水要清洁, 这与深圳和北京不同的气候条件和不同的能源结构有重要关系. 北京地处中国北方, 受中国西北部沙尘源区的影响比较大, 此外北京及其周边地区能源消耗主要以煤炭为主, 在冬季取暖期更为突出, 空气污染严重, 北京属半干旱气候条件, 年降水量较少, 各种空气污染物容易在大气中累积, 导致降水中离子的浓度较高. 而深圳地处中国南方沿海, 属亚热带海洋性气候, 受海洋季风的影响较大, 年降水量大, 尤其是在夏季, 降水频繁, 污染物不易在大气中累积; 此外深圳没有取暖期, 对煤炭的使用比北方城市少, 大气中污染物的浓度相对较低, 从而导致降水中离子浓度的水平相对较低.

表 1 深圳 2 a 降水中水溶性无机离子的雨量加权平均浓度与北京降水的比较/ $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$

离子	深圳降水离子浓度		北京降水离子浓度 ^[16]	
	2004 年	2005 年	2003 年	2004 年
H ⁺	33.4	20.9		
Ca ²⁺	112.5	59.4	396.6	279.6
NH ₄ ⁺	48.2	30.7	375.6	288.9
Na ⁺	35.7	14.4	58.5	24.8
K ⁺	9.1	5.9	40.1	28.3
Mg ²⁺	11.3	10.7	159.9	41.7
阳离子总和	250.1	142.0	1 030.7	663.3
SO ₄ ²⁻	83.7	66.1	521.0	273.8
NO ₃ ⁻	63.6	23.6	174.0	173.1
Cl ⁻	62.6	24.5	82.8	37.3
F ⁻	14.7	18.7	31.2	10.6
阴离子总和	224.6	132.9	809.0	494.80

雨水中阴离子的当量浓度比依照从高到低的顺序在 2004 年和 2005 年分别为 SO₄²⁻:NO₃⁻:Cl⁻:F⁻=5.68:4.32:4.25:1 和 3.54:1.27:1.31:1. SO₄²⁻ 是浓度最高的阴离子, 其对无机阴离子总量的贡献在 2004 年和 2005 年分别为 37% 和 50%; 其次是 NO₃⁻ 和 Cl⁻, 二者在 2004 年对总无机阴离子贡献均为 28%, 2005 年均 18%, 二者对阴离子的贡献相当. 降水中 NO₃⁻ 主要是来自机动车尾气排放的 NO_x 经过大气化学反应生成气态和颗粒态的硝酸和硝酸盐, 在降水过程中进入雨水; 降水中 Cl⁻ 主要来自海盐, 其在深圳降水中对阴离子的贡献较高, 反映了深圳降水受海洋的影响较大. 雨水中阳离子的当量浓度比依照从高到低的顺序在 2004 年和 2005 年分别

为 Ca²⁺:NH₄⁺:Na⁺:Mg²⁺:H⁺:K⁺=12.43:5.32:3.94:3.69:1.24:1 和 10.12:5.23:2.46:3.56:1.83:1. Ca²⁺ 是浓度最高的阳离子, 但其值远远低于中国北方和西北地区降水中的浓度值^[5], 降水中的 Ca²⁺ 主要来自土壤、道路扬尘及建筑施工等, 深圳土壤呈酸性, 土壤中 Ca²⁺ 含量较低, 导致大气颗粒物中 Ca²⁺ 含量较少, 通过云下冲刷进入降水的 Ca²⁺ 较少; NH₄⁺ 主要是由来自农业活动以及工业排放的气态 NH₃ 中和大气环境中的硫酸和硝酸形成的, 是降水酸性的重要缓冲物质, 其对深圳降水中阳离子总量的贡献在 2004 年和 2005 年分别为 19% 和 22%; Na⁺、Mg²⁺、K⁺ 对降水中阳离子总量的贡献在 2004 年和 2005 年分别为 14%、5%、4% 和 10%、8%、4%; 通常认为海洋是大气中 Na⁺ 的唯一来源, 其对深圳降水阳离子较高贡献反映了降水受海洋的影响较大.

2.3 降水酸性成因分析

SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 是降水中主要的致酸因素, 深圳降水中 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 的雨量加权浓度比值在 2004 年和 2005 年分别为 1.32 和 2.80, 低于中国中部和北部地区城市降水的比值^[13, 17, 18], 说明 SO₄²⁻ 对深圳降水酸化的贡献相对我国北方城市要低, 而 NO₃⁻ 对深圳降水酸化的贡献相对其他城市要突出, 这主要与深圳的能源结构有关, 深圳对燃煤的消耗相对低于北方内陆城市, 相反近年来由于机动车的快速增长, 机动车尾气排放的 NO_x 在逐年升高^[19], 降水中 NO₃⁻ 对阴离子的贡献相对较高, 对降水酸化贡献较大, 说明机动车尾气排放对深圳大气污染的贡献已不容忽视; 2 a 降水中 SO₄²⁻ 和 Cl⁻ 的平均比值分别为 1.34 和 2.70, NO₃⁻ 与 Cl⁻ 的平均比值分别为 1.02 和 0.96, SO₄²⁻ 和 Cl⁻ 的比值与 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 的比值相当, NO₃⁻ 与 Cl⁻ 的比值接近 1:1, 说明 Cl⁻ 对深圳降水酸性的贡献也不容忽视, 已接近 NO₃⁻ 对降水酸性的贡献, 这也是深圳降水和中国内陆城市降水的一个不同之处. 深圳地处南海之滨, 在 4~9 月的降水季节主要受来自西南方向的海洋季风影响, 来自海盐的 Cl⁻ 对降水中化学组分及降水酸性贡献比内陆地区大, 因此深圳降水中主要的致酸因子除了来自人为排放的 SO₂ 和 NO_x 外, 来自海洋源的 Cl⁻ 也是导致降水酸化的重要因素, 而在中国西南和中、东部地区的降水酸化主要是由燃煤排放的 SO₂ 造成的^[18, 20].

2.4 海盐对降水化学组成的贡献

深圳夏季主要受来自西南和东南方向的海风影响, 而在春、秋季节主要受来自东北内陆的气团影

响,大气降水受到海洋和内陆的共同影响,了解降水中不同组分的海盐和非海盐贡献对于揭示大气污染及降水化学受海洋和内陆的相对贡献有着重要意义.通常认为海洋是 Na^+ 的唯一来源, Na^+ 被作为参照元素来估计降水中不同组分来自海盐部分(SSF)与非海盐部分(NSSF)的贡献^[21].表 2 是深圳 2 a 降水中 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 相对于 Na^+ 的比例及其在降水中海盐和非海盐部分,同时也给出了这些组分在雨水中相对于 Na^+ 的富集因子(EF),富集因子的计算公式如下^[21]:

$$\text{EF} = (X/\text{Na}_{\text{rain}}^+)/ (X/\text{Na}_{\text{sea water}}^+)$$

式中, X 是计算富集因子的离子, $\text{Na}_{\text{rain}}^+$ 是雨水中 Na^+ 的浓度, $\text{Na}_{\text{sea water}}^+$ 是海水中 Na^+ 的浓度.降水中海盐部分(SSF)和非海盐部分(NSSF)由下面的公式计算得到:

$$\text{SSF}_X = (\text{Na}_{\text{rain}}^+) \times (X/\text{Na}_{\text{sea water}}^+)$$

$$\text{NSSF}_X = [X_{\text{rain}}] - (\text{Na}_{\text{rain}}^+) \times (X/\text{Na}_{\text{sea water}}^+)$$

式中, X 为要计算海盐部分的离子^[22].

从表 2 可以看出,雨水中 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 与 Na^+ 的比例都高于海水中的比例,说明降水中的这些组分除了海洋来源外,还有人为及地壳来源.通过计算海盐部分与非海盐部分的比例发现,

Cl^- 和 K^+ 主要来自海洋源的贡献,非海洋源的贡献相对较少,反映了深圳大气降水受海洋的影响比较大,而 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 主要来自非海洋源,其在雨水中的富集因子非常高,说明局地源对深圳降水中 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的浓度影响较大, SO_4^{2-} 主要来自燃煤及工业排放, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 主要来自地壳源,包括土壤尘、道路扬尘以及建筑施工等活动.

2.5 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 对降水化学组分的贡献

SO_4^{2-} 、 NO_3^- 及 NH_4^+ 是大气颗粒物中主要的二次组分,由于其具有吸湿性特征,可以通过降水从大气环境中去除,研究降水中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 及 NH_4^+ 对降水化学组分的贡献一定程度上可以反映大气颗粒物中二次组分的污染状况及降水对其的去除作用. SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 在深圳降水中占有很高比例,三者之和在 2004 年和 2005 年最大分别占到阴阳离子总量的 61% 和 58%,平均分别为 42% 和 44%,超过了阴阳离子总量的 1/3,雨水中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 主要是由人为排放的 SO_2 、 NO_x 以及来自天然和人为源的 NH_3 在大气环境中反应生成的二次污染物,在降水过程中以颗粒态或气态的形式进入降水成为降水的化学组分,其在降水中较高的比例反映了深圳大气环境中二次污染比较严重.

表 2 2004 年和 2005 年深圳降水中不同离子海盐和非海盐部分的比较¹⁾/%
Table 2 Comparison of SSF and NSSF of Cl^- , SO_4^{2-} , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} in rainwater in 2004 and 2005/%

比例	$\text{Cl}^- / \text{Na}^+$	$\text{SO}_4^{2-} / \text{Na}^+$	K^+ / Na^+	$\text{Mg}^{2+} / \text{Na}^+$	$\text{Ca}^{2+} / \text{Na}^+$
海水比例	1.167	0.125	0.227	0.022	0.044
雨水比例(2004)	1.755	2.345	0.254	0.316	3.154
SSF	67	5	89	7	1
NSSF	33	95	11	93	99
EF	1.5	18.8	1.1	14.3	71.7
雨水比例(2005)	1.699	4.583	0.407	0.744	4.117
SSF	69	3	56	3	1
NSSF	31	97	44	97	99
EF	1.5	36.7	1.8	33.8	93.6

1)SSF、NSSF 和 EF 分别表示雨水中 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 来自海洋源、非海洋源的比例以及在雨水中的富集因子

从($\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$)对深圳 2 a 不同月份降水中阴阳离子总量的贡献来看(表 3),2004 年 4 月、8 月、9 月、11 月较高,均高于 2004 年的平均值 42%,而 5 月、6 月、7 月相对较低,2005 年仍然是 3 月、4 月、8 月较高,而 5 月、6 月、7 月相对较低,采用美国大气资源实验室的 On-Line Hysplit_4 软件^[23]进行反向轨迹计算表明,在 4 月初之前和 8 月底 9 月初之后深圳近地面气团主要来自东北方向的内陆,而在 4 月中旬以后直到 8 月中旬深圳近地面气团主

要来自西南方向的海洋.说明 3 月、4 月、8 月、9 月、11 月深圳降水中的 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 除了本地源的贡献外,来自北方内陆地区含有 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 的颗粒物及其气态前体物的云及空气气团的长距离传输可能对深圳降水中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 的浓度变化影响比较大;此外,3 月、4 月、9 月、11 月的降水量及降水频率相对小于 5 月、6 月、7 月,污染物容易在大气环境中累积,大气污染物浓度较高,从而导致 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 等二次组分在 4 月之前 8 月之后

在降水中的比重较高,5月、6月、7月深圳主要受来自西南方向清洁的海洋气团影响,降水量及降水频率较大, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 对降水化学组分的贡献相对较低于其他月份.

表 3 2004 年和 2005 年深圳不同月份降水中($\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$)占无机阴阳离子总量的质量分数/%

Table 3 Monthly ratio of the sum of $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$ in total inorganic ions in 2004 and 2005/%		
月份	2004 年	2005 年
3		58
4	48	51
5	25	41
6	38	40
7	35	41
8	43	49
9	46	
11	49	

2.6 水溶性有机酸

水溶性有机酸在大气环境中的含量较少,但由于其具有吸湿性,可以作为云的凝结核,对云的形成以及气候有重要影响^[24,25],在一些地区有机酸对降水酸化也有重要影响^[26].

深圳 2004~2005 年降水中,甲酸、乙酸和乙二

酸是最丰富的有机酸,几乎在每场降水中都能检测到,而甲磺酸、丙二酸、丁二酸和戊二酸的检出率较低,仅在个别降水事件中能检测到.表 4 是深圳 2 a 降水中有有机酸浓度与北京、美国洛杉矶和西班牙西北地区降水中有有机酸浓度的比较,可以看出,甲酸、乙酸和乙二酸是深圳大气降水中浓度较高的有机酸,甲酸在 2 a 降水中都是三者中浓度最高的有机酸.和北京降水相比,深圳 2 a 降水中甲酸和乙二酸的浓度均高于北京,而乙酸的浓度均低于北京^[16].在 2004 年和 2005 年深圳降水中的甲酸、乙酸和乙二酸三者之和分别为 $11.79\ \mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $11.83\ \mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$,分别占检测到的有机酸总量的 94% 和 99%,三者是降水中有有机酸的最主要部分,三者之和在 2004 年和 2005 年分别占降水中阴离子总量的 5% 和 8%,高于北京降水中三者对阴离子总量的贡献,说明有机酸对深圳大气降水化学的影响比北京更为显著,主要与深圳年平均气温高于北京,太阳辐射强烈,大气光化学反应活跃,有利于有机酸的形成有关;此外深圳一年四季都有植物在生长,植物排放有机酸比北京活跃.和美国及欧洲一些城市的降水相比^[27,28],深圳降水中甲酸、乙酸和乙二酸的浓度仍然较低.

表 4 深圳降水中水溶性有机酸浓度水平与国内外其他地区的比较/ $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$					
Table 4 Comparison of organic acid concentration between this study and other literature/ $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$					
有机酸	深圳降水		北京降水 ^[13]	美国洛杉矶降水 ^[27]	西班牙西北地区降水 ^[28]
	2004 年	2005 年	(2003 年)	(1981~1984 年)	(1996~1997 年)
甲酸	5.20	5.32	4.62	6.5	11.9
乙酸	3.71	2.93	4.60	5.6	11.6
乙二酸	3.18	3.58	1.17	3.9	3.8
甲磺酸	0.23				
丙二酸	0.03				
丁二酸	0.09				
戊二酸	0.03	0.03			
有机酸总和	12.49	11.87	10.39		
有机酸/总阴离子	0.05	0.08	0.02		

3 结论

(1)深圳降水的酸性及酸化频率非常高,降水酸化非常严重.与北京等中国北方内陆城市相比,深圳降水中离子浓度比较低,降水相对比较清洁.

(2)和中国内陆酸雨城市相比, SO_4^{2-} 对深圳降水酸化贡献相对较低,而 NO_3^- 和 Cl^- 对降水中阴离子及雨水酸性的贡献相对较大; Cl^- 和 Na^+ 对雨水阴阳离子的贡献较高,反映深圳降水受海洋的影响显著.

(3) SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 等二次组分在雨水中占有很高比例,三者之和在 2 a 降水中对雨水离子总量的贡献均超过了 40%,反映深圳大气环境中二次污染突出.

(4)降水中不同化学组分的来源差别很大, Cl^- 、 K^+ 、 Na^+ 主要来自海洋源,而 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 主要来自人为和地壳等非海洋源.

(5)甲酸、乙酸和乙二酸是降水中主要的有机酸,三者之和对阴离子的贡献高于北京,反映了有机酸对深圳降水化学的影响比北京更为显著,和美国

及欧洲一些地区的降水相比,深圳降水中有有机酸的浓度仍然很低.

致谢:衷心感谢姚婷婷、刘辰、曾立武在样品采集和处理过程中给予的帮助和支持.

参考文献:

[1] Odén S. The acidity problem—an outline of concepts [J]. *Air Water Soil Pollution*, 1976, **6**(2-4): 137-166.

[2] Ottar B. Organization of long range transport of air pollution monitoring in Europe[J]. *Air Water Soil Pollution*, 1976, **6**(2-4): 219-229.

[3] Beamish R J, Harvey H H. Acidification of the La Cloche Mountain Lakes, Ontario, and resulting fish mortalities [J]. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada*, 1972, **29**(8): 1131-1143.

[4] Beamish R J. Acidification of lakes in Canada by acid precipitation and the resulting effects on fishes [J]. *Air Water Soil Pollution*, 1976, **6**(2-4): 501-504.

[5] 王文兴, 丁国安. 中国降水酸度和离子浓度的时空分布[J]. *环境科学研究*, 1997, **10**(2): 1-6.

[6] 冯宗炜. 中国酸雨的生态影响和防治对策[J]. *云南环境科学*, 2000, **19**(Z1): 1-6.

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

[8] 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): 538-541.

[9] 王文兴, 刘红杰, 汤大纲, 等. 辽宁凤凰山酸雨来源研究[J]. *环境科学研究*, 1997, **10**(1): 22-26.

[10] 王文兴. 中国酸雨成因研究[J]. *中国环境科学*, 1994, **14**(5): 323-329.

[11] <http://www.dvun.com/html/4/1/4/2/90529.htm>.

[12] 深圳市环保局. 广东省深圳市环境质量报告书[R]. 2005.

[13] 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*, 2005, **35**(2): 169-176.

[14] Ayers G P. Some practical aspects of acid deposition measurement [A]. Presentation to the Third Expert Meeting on Acid Deposition Monitoring Network in East Asia[C]. Japan: Niigata Prefecture,

1995. 1-20.

[15] 汤洁, 薛虎圣, 于晓岚, 等. 瓦里关山降水化学特征的初步分析[J]. *环境科学学报*, 2000, **20**(4): 420-425.

[16] 张静. 北京降水化学组成特征及其对颗粒物的去除作用[D]. 北京: 北京大学, 2005. 40-43.

[17] 檀满枝, 阎伍玖. 安徽省酸雨污染特征分析[J]. *环境科学研究*, 2001, **14**(5): 13-16.

[18] 张龚, 曾光明, 蒋益明, 等. 湖南省大气湿沉降化学研究[J]. *中国环境监测*, 2003, **19**(5): 7-11.

[19] 深圳市环保局. 环境状况公报[EB/OL]. <http://www.szepeb.gov.cn>.

[20] 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.

[21] Kulshrestha U C, Sarkar A K, Srivastava S S, *et al.* Investigation into atmospheric deposition through precipitation studies at New Delhi (India)[J]. *Atmospheric Environment*, 1996, **30**(24): 4149-4154.

[22] Das R, Das S N, Misra V N. Chemical composition of rainwater and dustfall at Bhubaneswar in the east coast of India[J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(32): 5908-5916.

[23] <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4/html>.

[24] Kerminen V M. Relative roles of secondary sulfate and organics in atmospheric cloud condensation nuclei production [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2001, **106**(D15): 17321-17333.

[25] Facchina M C, Mircea M, Fuzzi S, *et al.* Cloud albedo enhancement by surface-active organic solutes in growing droplets [J]. *Nature*, 1999, **401**(6750): 257-259.

[26] Keene W C, Galloway J N. Organic acidity in precipitation of North America [J]. *Atmospheric Environment*, 1984, **18**(11): 2491-2497.

[27] Kawamura K, Steinberg S, Ng L, *et al.* Wet deposition of low molecular weight mono- and di-carboxylic acids, aldehydes and inorganic species in Los Angeles [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, **35**(23): 3917-3926.

[28] Pena R M, Garcia S, Herrero C, *et al.* Organic acids and aldehydes in rainwater in a northwest region of Spain [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**(34): 5277-5288.