

· 研究报告 ·

# 广州市白云山降水的化学特征及源解析

曹玉珍<sup>1,2,3</sup>, 王少毅<sup>3</sup>, 张干<sup>1</sup>, 罗继英<sup>3</sup>, 陆少游<sup>1,2</sup>

(1 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, 广东 广州 510640

2 中国科学院研究生院, 北京 100049 3. 广州市环境监测中心站, 广东 广州 510030)

**摘要:** 以 2006 年广州市白云山降水监测资料为基础, 对其降水样品的化学特征进行了分析。结果表明, 白云山降水样品 pH 值分布为 3.04~6.41, 雨量加权 pH 平均值为 4.26, 酸雨频率为 70.2%, 降水中的主要阳离子是  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{NH}_4^+$  分别占阳离子总量的 46.4% 和 17.5%; 主要阴离子为  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$ , 分别占阴离子总量的 59.0% 和 19.9%。相对酸度 (FA) 和中和因子 (NF) 计算结果表明, 约有 84.7% 的降水酸度被碱性成分  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{NH}_4^+$  中和。利用富集系数方法, 计算结果表明  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  主要来源于人类活动, 而  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{K}^+$  主要来源于岩石/土壤风化。

**关键词:** 降水; 化学特征; 源估计; 富集系数; 中和因子; 广州白云山

中图分类号: X823 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2009)06-0020-04

## Chemical Characteristic and Source Assessment of Wet Precipitation at Mountain Baiyun, Guangzhou

CAO Yu-zhen<sup>1,2,3</sup>, WANG Shaoyi<sup>3</sup>, ZHANG Gan<sup>1</sup>, LUO Jieying<sup>3</sup>, LU Shao-you<sup>1,2</sup>

(1 State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong 510640 China; 2 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049 China; 3 Guangzhou Environmental Monitoring Center, Guangzhou, Guangdong 510030 China)

**Abstract** The chemical characteristic of wet precipitation was studied at Mountain Baiyun, Guangzhou on the basis of monitoring data in 2006. The rainwater was typically acidic with a volume weighted mean pH value of 4.26, which ranged from 3.04 to 6.41. 70.2% of the total samples had pH values less than 5.60. The percent contribution to anions for  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$  were 59.0% and 19.9% respectively.  $\text{Ca}^{2+}$  was the highest concentration among the total cations with a contribution of 46.4%, while  $\text{NH}_4^+$  presented 17.5%. Nearly 84.7% of the acidity of rainwater was neutralized by main alkaline cations,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{NH}_4^+$ . Enrichment factors of major ions were computed to assess possible sources of major ions. The results showed that  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$  were from anthropogenic activities, while  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{K}^+$  from crust sources.

**Key words** Wet precipitation; Chemical characteristic; Source assessment; Enrichment factor; Neutralization factor; Mountain Baiyun, Guangzhou

酸雨问题已经在北美和欧洲得到了详细的研究。中国近 20 多年来, 随着经济发展和能源消耗增多, 继北美和欧洲之后成为世界第三大酸沉降区<sup>[1-2]</sup>, 降水平均 pH 值低于 5.60 的城市占统计城市数量的 56.3%, 酸雨发生面积约占我国国土面积的 30%。

广州是酸雨污染严重的城市之一, 而白云山酸雨监测点是广州市酸雨监控点。现利用 2006 年白

云山酸雨监测数据, 对该测点的降水化学特征进行分析, 并在此基础上对其来源进行解析, 对广州市的酸雨防治具有重要的意义。

收稿日期: 2009-02-01; 修订日期: 2009-10-23

基金项目: 广东省科学院分析测试基金资助项目 (s200804)

作者简介: 曹玉珍 (1972-), 男, 湖南汝城人, 高级工程师, 博士生, 从事化学计量学及环境科学方面的研究。

## 1 研究方法

### 1.1 区域

白云山位于广州北部,距市中心约 7 km,是五岭南部余脉,气候湿润,雨量充沛。酸雨监测点设于白云山观云阁,东经 113°17'69"、北纬 23°10'77",海拔 300 m。

### 1.2 采样和分析方法

统一使用 APS-3 型降水自动采样器采集降水,专用的无色聚乙烯桶收集样品。逢雨必测。降水收集后立即取部分样品,用 pH 仪测定 pH 值,其余样品用 0.45 μm 的微孔滤膜(Millipore)过滤,过滤后的样品装入无色聚乙烯塑料瓶,保存在 3℃~5℃的冰箱内。降水样品均采用离子色谱法分析 F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>。

### 1.3 质量控制和质量保证

为了保证降水监测的质量,样品的采集与分析过程严格按照《酸沉降监测技术规范》(HJ/T 165-2004)要求进行。定期接受中国环境监测总站组织的模拟降水水质控样品的考核,所有离子成分分析项目测定时均带实验室空白。另外,每季度测定 1 次从采样到样品过滤等操作的全程序空白样品,

空白样品的分析结果应小于各项目分析方法的检出限。

## 2 结果与讨论

### 2.1 pH 值变化

2006 年白云山测点共采集降水样品 47 个。全年降水样品的 pH 值分布见图 1。

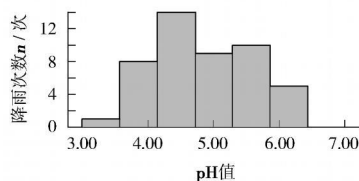


图 1 2006 年广州市白云山降水 pH 值分布

由图 1 知,全年降水样品的 pH 值分布为 3.04~6.41,雨量加权 pH 平均值为 4.26, pH 值 < 5.60 的样品有 33 个,酸雨频率为 70.2%。

### 2.2 降水的离子组成

降水中的阴、阳离子的含量、雨量加权 pH 平均值和标准偏差及占总离子的比例见表 1。

表 1 降水中各离子的含量和雨量加权 pH 平均值及标准偏差、各离子占总离子的比例

离子名称	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	pH
均值 / (μeq·L <sup>-1</sup> )	267.9	90.5	19.8	75.8	68.1	17.2	209.7	23.0	78.9	4.26
标准偏差 / (μeq·L <sup>-1</sup> )	445.6	148.8	33.2	76.2	94.6	22.3	336.0	38.4	147.1	0.8
占总离子比 / %	29.6	10.0	2.2	8.4	7.5	1.9	23.1	2.6	8.7	

由表 1 知,降水中离子含量的顺序依次为: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > Ca<sup>2+</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > Cl<sup>-</sup> > Na<sup>+</sup> > Mg<sup>2+</sup> > F<sup>-</sup> > K<sup>+</sup>。其中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Ca<sup>2+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 是降水中的主要离子。这与我国南方各地的降水组成状况基本一致<sup>[3-7]</sup>。各阴、阳离子占总阴、阳离子比例见图 2。

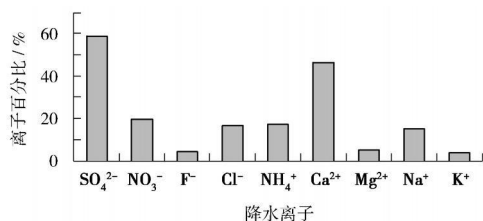


图 2 各阴离子、阳离子占总阴离子、总阳离子的比例

由图 2 知, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 是主要的阴离子,分别占总阴离子的 59.0% 和 19.9%; Ca<sup>2+</sup> 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 是主要的阳离子,分别占总阳离子的 46.4% 和 17.5%。Na<sup>+</sup> 和 Cl<sup>-</sup> 在降水离子中所占比例也比较高,而且两者比值接近于海水中的比例,说明降水受到较强海洋源的影响。

### 2.3 酸的中和及降水类型

在北半球的大部分地区,降水的酸度主要由强酸如 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 HNO<sub>3</sub> 引起<sup>[8]</sup>。因此,将 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 看作大气降水中主要致酸成分,利用 Balasubramanian<sup>[9]</sup> 提出的相对酸度 (Fractional acidity) 的计算公式 FA = [H<sup>+</sup>] / ([SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] + [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]), 计算出白云山降水的年平均相对酸度值为 0.153, 表明大约 84.7% 的降水酸度被碱性成分中和。NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 对

酸度的相对贡献比例用  $[\text{NO}_3^-] / ([\text{NO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}])$  表示, 该比例的年均值为 0.253, 表明  $\text{HNO}_3$  对降水酸度贡献为 25.3%, 而  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的相对贡献为 74.7%。

中和因子 (Neutralization factor) 是评价大气降水中  $\text{NH}_4^+$  和壳源组分等碱性物质中和程度的一个指标。它可以由 Parashar 提出的公式<sup>[10]</sup> 计算得到。文章中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{K}^+$  的中和因子值分别为 0.58、0.22、0.06 和 0.05, 表明  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{Ca}^{2+}$  是酸雨中主要的中和物质, 其他碱性组分  $\text{K}^+$

和  $\text{Mg}^{2+}$  对降水酸度的中和作用几乎可以忽略。

$[\text{SO}_4^{2-}] / [\text{NO}_3^-]$  的比值是分析和衡量的一个重要数据, 文章中  $[\text{SO}_4^{2-}] / [\text{NO}_3^-]$  为 2.96, 说明白云山降水为硫酸型降水, 但与 2000 年该值为 6.60 比较, 说明酸雨类型呈现出由硫酸型向硝酸型转化的趋势<sup>[11]</sup>。

#### 2.4 降水成分的季节变化

2006 年广州市白云山降水中主要离子的季节平均含量列于表 2。

表 2 广州白云山 2006 年降水成分季节平均值

季节	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{F}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{NH}_4^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{H}^+$
春季	412	162	28.6	91.0	198	310	34.4	79.8	18.4	54.4
夏季	192	103	14.1	59.4	56.6	179	21.9	58.5	18.4	74.3
秋季	296	69.6	18.3	95.1	97.8	181	19.0	67.7	21.0	38.1
冬季	568	126	49.3	59.3	120	456	37.2	47.8	19.1	19.2

由表 2 可知,  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  春冬季节明显高于夏秋季节, 这可能与夏秋季节降水远多于春冬季节, 雨水对大气中上述离子的稀释效应有关。

$\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  则呈现出春秋季节高, 而冬夏季节较低, 这可能与春秋季节降水大多为海洋性降水有关。而  $\text{K}^+$  一年四季的变化都比较稳定, 无明显的季节变化规律。

#### 2.5 来源解析

##### 2.5.1 富集系数

大气化学研究中, 富集系数 (Enrichment Factor) 常被用于大气和降水中元素来源的解析。

以  $\text{Na}^+$  作为海洋源参考元素,  $\text{Ca}^{2+}$  作为土壤的参考元素, 利用下面的公式计算了降水中主要组分的富集系数。

$$EF_{\text{marine}} = \frac{([X] / [\text{Na}^+])_{\text{rainwater}}}{([X] / [\text{Na}^+])_{\text{marine}}}$$

$$EF_{\text{soil}} = \frac{([X] / [\text{Ca}^{2+}])_{\text{rainwater}}}{([X] / [\text{Ca}^{2+}])_{\text{soil}}}$$

式中 X 是降水中不同的离子, 海水中  $[X] / [\text{Na}^+]$  参照 Keene 等 (1986) 海水成分数据<sup>[12]</sup>, 土壤中  $[X] / [\text{Ca}^{2+}]$  参照 Taylor (1964) 的地壳成分数据<sup>[13]</sup>。降水中主要组分计算结果见表 3。

表 3 降水样品相对于海洋和土壤的富集系数

离子名称	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$
海水	0.022	0.044	0.227	1.16	0.125	—
降水	0.250	3.08	0.340	1.11	3.94	—
$EF_{\text{marine}}$	11.5	70.0	1.50	0.96	31.5	—
土壤	0.504	0.569	0.561	0.0031	0.0188	0.0021
降水	0.082	0.320	0.110	0.360	1.28	0.516
$EF_{\text{soil}}$	0.160	0.570	0.200	117	68.0	246

表 3 中富集系数远 > 1 或者远 < 1 表明降水中的离子组成相对于参考物质被富集或稀释。由表 3 知,  $\text{Cl}^-$  的  $EF_{\text{marine}}$  在 1 附近波动, 而且  $EF_{\text{soil}}$  为 117 > 1, 很明显降水中的  $\text{Cl}^-$  属于典型的海盐源离子, 主要来自海水的贡献。

$\text{Mg}^{2+}$  有大部分来自海洋, 但是陆源的贡献仍然比较重要。 $\text{SO}_4^{2-}$  的  $EF_{\text{marine}}$  和  $EF_{\text{soil}}$  分别为 31.5 和 68.0 均远 > 1, 表明土壤和海水源的  $\text{SO}_4^{2-}$  可以忽略, 降水中的  $\text{SO}_4^{2-}$  绝大部分来自于人为源的贡献。 $\text{NO}_3^-$  的  $EF_{\text{soil}}$  为 246, 此外, 海水中  $\text{NO}_3^-$  含量极其低, 因此人为活动是降水中  $\text{NO}_3^-$  的主要来源。 $\text{K}^+$  和  $\text{Ca}^{2+}$  的  $EF_{\text{marine}}$  值为 11.5 和 70.0 表明它们主要来源于陆源的贡献。

##### 2.5.2 源的贡献

如果忽略火山及其他天然源的贡献, 大气降水中离子组分的主要来源包括海水溅射、岩石/土壤风化和人为活动。

为了确定降水中离子组分不同来源的构成, 利用下列公式来计算海相 (SSF)、岩石/土壤风化 (CF) 和人为活动 (AF) 的相对贡献<sup>[5, 14]</sup>。

$$SSF(\%) = 100 \times \frac{([X]/[Na^+])_{\text{marine}}}{([X]/[Na^+])_{\text{rainwater}}}$$

$$CF(\%) = 100 \times \frac{([X]/[Ca^{2+}])_{\text{soil}}}{([X]/[Ca^{2+}])_{\text{rainwater}}}$$

$$AF(\%) = 100 - SSF(\%) - CF(\%)$$

式中  $([X]/[Na^+])_{\text{marine}}$  参照 Keene 等 (1986) 海水成分数据<sup>[12]</sup>,  $([X]/[Ca^{2+}])_{\text{soil}}$  参照 Taylor (1964) 的地壳成分数据<sup>[13]</sup>。

大气降水中不同离子组分各种来源的相对贡献计算结果见表 4。

表 4 大气降水中不同离子组分各种来源的相对贡献 %

离子名称	海相贡献	陆相源贡献	
		岩石/土壤风化	人为活动
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3.2	1.5	95.3
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		0.5	99.5
Cl <sup>-</sup>	99.1	0.9	
Ca <sup>2+</sup>	1.4		98.6
Mg <sup>2+</sup>	66.5		33.5
K <sup>+</sup>	8.7		91.3

由表 4 知, 几乎所有的 K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup> 都来自陆相输入, 海相输入的比例非常少。非海盐部分的 K<sup>+</sup> 和 Ca<sup>2+</sup> 来自以岩石和土壤风化为为主的陆相输入; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 则不同, 大约 95.3% 来自于人类活动的影响。

Mg<sup>2+</sup> 主要来自于海洋 (66.5%), 但陆相输入也不容忽视, 大约占 33.5%。Cl<sup>-</sup> 则属于海盐性离子, 岩石/土壤风化仅占 0.9%。而 99.5% 的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 都归于化石燃料燃烧等人为源的贡献。

### 3 结论

(1) 2006 年白云山降水样品 pH 值的分布为 3.04~6.41, 雨量加权 pH 平均值为 4.26, 酸雨频率为 70.2%。

(2) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 是降水中主要的阴离子, 分别占降水中阴离子总量的 59.0% 和 19.9%; 而 Ca<sup>2+</sup> 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 则是降水中的主要阳离子, 分别占降

水中阳离子总量的 46.4% 和 17.5%。

(3) 降水中的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 99.5% 的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 来源于人为活动的影响, 98.6% 的 Ca<sup>2+</sup> 和 91.3% 的 K<sup>+</sup> 来源于陆相输入, 99.1% 的 Cl<sup>-</sup> 则主要来自于海源, 而 Mg<sup>2+</sup> (66.5%) 主要来自于海相, 但陆相源 (33.5%) 的贡献也不容忽视。

### 【参考文献】

- [1] 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.
- [2] 丁国安, 徐晓斌, 房秀梅, 等. 中国酸雨现状及发展趋势 [J]. 科学通报, 1997, 42(2): 169-173.
- [3] 齐立文, 王文兴. 我国低纬度、亚热带地区的降水化学及其雨水酸化趋势分析 [J]. 环境科学研究, 1994, 8(1): 12-20.
- [4] 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.
- [5] 张苗云, 王世杰, 张迎, 等. 金华市大气降水的化学组成特征及来源解析 [J]. 中国环境监测, 2007, 23(6): 86-92.
- [6] 黄小蕾, 李军. 连云港市酸雨污染特征分析及控制 [J]. 环境监测管理与技术, 2003, 15(4): 19-22.
- [7] 朱宇芳, 杨文武. 泰州市降水主要特征及酸雨污染特征及酸雨成因浅析 [J]. 环境监测管理与技术, 2004, 16(2): 20-22.
- [8] BARRIEL A, HALES JM. The spatial distributions of precipitation acidity and major ion wet deposition in North America during [J]. Tellus B, 1984, 36(5): 333-355.
- [9] BALASUBRAMANIAN R, VICTOR T, CHUN N. Chemical and statistical analysis of precipitation in Singapore [J]. Water Air Soil Pollution, 2001, 130(2): 451-456.
- [10] PARASHAR D C, GRANAT L, KULSHRESHTHA U C, et al. Chemical composition of precipitation in India and Nepal. A preliminary report on an Indo-Swedish project on atmospheric chemistry [R]. Stockholm: Department of Meteorology, Stockholm University and International Meteorological Institute, Stockholm University, 1996.
- [11] 于涛. 浅议白云山酸雨现状与发展趋势 [J]. 云南环境科学, 2006, 25(A1): 134-135.
- [12] KEENE W C, PSZENNY A P, GALLOWAY N, et al. Sea salt correction and interpretation of constituent ratios in marine precipitation [J]. Geophys Res, 1986, 91(D6): 6647-6658.
- [13] TAYLOR S R. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1964, 28(8): 1273-1285.
- [14] SAFA I P D, RAO P S P, MOMING A, et al. Chemical composition of precipitation during 1984-2002 at Pune, India [J]. Atmos Environ, 2004, 38(12): 1705-1714.