

泰州市降水化学组成的研究

毛慧^{1,2}, 姚军³, 肖姣¹

(1. 泰州市环境监测中心站, 江苏泰州 225300; 2. 江苏省土壤有机物重点实验室, 江苏泰州 225300; 3. 泰州市环境保护局海陵分局, 江苏泰州 225300)

摘要 通过对泰州市2011~2012年期间的57次降水样品进行化学组成测试,研究了降水中的阴阳离子浓度总和与电导率的关系,发现降水的平均pH和电导率分别为5.90和42.3 $\mu\text{S}/\text{cm}$,总体上看,降水呈中性,并且比较清洁。降水中各离子浓度按大小顺序排列为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{F}^- > \text{K}^+ > \text{H}^+$,其中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 是泰州地区主要的致酸物质。在阳离子组成中,对降水中酸性物质的中和作用,钙要大于氨。降水中的离子浓度总和与电导率之间呈相关关系,降水中的阴阳离子计算得出的理论电导率与实测电导率在数值上基本也是一致的。

关键词 降水;化学组成;电导率;总离子浓度

中图分类号 S161.6 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2013)22-09404-03

Study on Chemical Composition of Rainfall in Taizhou City

MAO Hui et al (Taizhou Environmental Monitoring Central Station, Taizhou, Jiangsu 225300)

Abstract Through the measurement of chemical composition of 57 times rainwater in Taizhou City from 2011 to 2012, the relationship between total ions' concentration and electrical conductivity (EC) of the rainwater was investigated. It was found that the average pH value and EC of the rainwater in this region are 5.90 and 42.3 $\mu\text{S}/\text{cm}$, respectively. Generally speaking, the rainwater in this region is neutral and clean. The order of the concentration of each ion in the rainwater is $\text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{F}^- > \text{K}^+ > \text{H}^+$. Among them, SO_4^{2-} and NO_3^- are the main substances of leading acidity in Taizhou region. Among the cationic ions in the rainwater, Ca^{2+} has more ability than that NH_4^+ for the neutralization of acidity of rainwater. The relationship between total ion concentration and EC in the rainwater is in accordance with that theoretically calculated in numerical value.

Key words Rainwater; Chemical component; Electrical conductivity; Total ion concentration

随着经济的快速发展,工业化、城市化进程的加快,以化石燃料燃烧为主的人类活动向大气排放了大量有毒有害气体污染物,致使空气污染日趋严重,对人类赖以生存的生态环境系统构成了巨大威胁^[1-3]。当今世界资源消耗产生的环境污染问题越来越严重,其中城市酸性降水问题成了人们普遍关注的环境问题之一。如果降水的 $\text{pH} < 5.6$,就是通常所说的“酸雨”,包括酸性雨、雪、冰雹、露、雾、霜等多种形式^[4]。人类活动对大气降水的化学成分产生了巨大的影响,特别是大气中离子浓度的升高和酸性的增加使降水形成酸性。由于降水化学组成,特别是降水的酸度对人类及生态系统产生了一系列重大影响,因此大气降水的化学组成和降水酸度的研究一直是大气降水化学的研究重点^[5-7]。

酸雨是大气污染到一定程度的产物,就其本质而言是大气环境中阴阳离子浓度比值的反映。该研究根据江苏省泰州市2011~2012年间3个酸沉降监测点的监测数据,应用统计学的方法阐述了年度内降水化学成分特征,并综合分析了造成大气降水污染、形成酸雨的主要污染因子,为泰州市的酸雨防治提供理论依据和决策支持。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, 7000DV, 美国Perkin Elmer公司);离子色谱仪(瑞士万通881型);流动分析仪(SAN⁺⁺-5000型, 荷兰SKALAR);数字电导率仪(DDS-11C型, 上海天达仪器有限公司);pH计(PHS-3C, 上海精密科学仪器有限公司雷磁仪器厂)。阴、阳离子标准溶液(中国环境保护总局标准样品研究所);

其他试剂均为优级纯,试验用水均为二次去离子水(电阻率 $> 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

1.2 样品采集 按照泰州市主城区的工业布局以及常年的主导风东南风的上、中、下风向,共设3个点。采样器及采样方法按照《空气和废气监测分析方法》第四版^[8]的要求。

1.3 样品分析 pH的测定采用电极法^[9],用PHS-3C测定;电导率用DDS-11C电导率仪测定^[10]; F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 离子组分经0.45 μm 滤膜过滤后用离子色谱仪测定^[11],分离柱为Metrosep A Supp 5型,淋洗液为 $\text{NaCO}_3/\text{NaHCO}_3$,样品定量环体积为20 μl ; K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 离子组分经0.45 μm 滤膜过滤后用电感耦合等离子发射光谱仪测定^[12],发射波长分别为766.480、317.933、589.592和285.209 nm; NH_4^+ 用荷兰SAN⁺⁺-5000型流动分析仪分析; H^+ 浓度通过pH计算获得。

2 结果与分析

2.1 降水的pH和电导率 2011~2012年期间降水样品的pH变化范围为4.82~6.65,其中 $\text{pH} < 5.6$ 的降水有4次。一般将 $\text{pH} < 5.6$ 的降水视为酸雨, $\text{pH} < 4.5$ 的视为较强酸雨,而 $\text{pH} < 4.0$ 则为强酸雨^[13]。在该研究一年四季的57次降水的pH测试中,酸雨的场次占有测试场次的0.07%。图1为降水样品的pH和电导率的分析结果,平均pH和电导率分别为5.90和42.3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。总体上看,泰州市的降水呈中性,并且比较清洁,冬、春季的个别降水样品的电导率较高,在冬、春季里大气中较高的气溶胶含量可能是导致电导率升高的原因。研究表明,对于降水样品来说,随着降水量的增大,电导率值出现减小的趋势,这种变化反映了大气气溶胶通过清除过程对降水性质的影响。

作者简介 毛慧(1984-),女,江苏高邮人,工程师,硕士,从事环境监测分析工作, E-mail: mhyskl1314@163.com。

收稿日期 2013-07-22

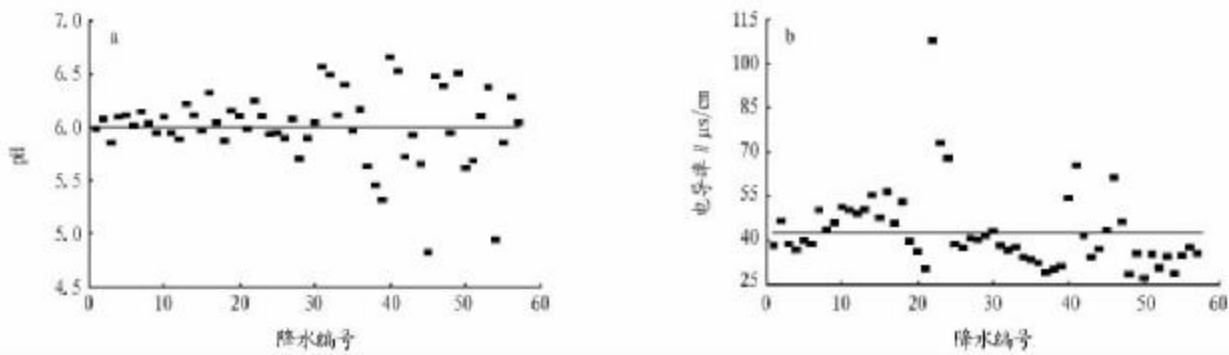


图1 泰州市降水 pH(a)和电导率(b)

2.2 降水的化学组成和离子平衡 表1为泰州市降水中离子的浓度。由表1可见,泰州市降水中各离子浓度大小顺序排列为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{F}^- > \text{K}^+ > \text{H}^+$ 。由于受当地人为污染和自然资源的影响, SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 离子成为降水中的首要离子,表明泰州地区降水的化学组成与当地大气颗粒物污染有直接关系,并且成为降水中主要离子的来源。在阴离子组成中, SO_4^{2-} 和 NO_3^- 是主要离子,分别占全部阴离子的38.2%和29.7%,这表明泰州市的酸雨虽然主要是由燃料燃烧产生的二氧化硫污染造成,但是机动车辆尾气排放造成的氮氧化物污染已经相当严重,不容忽视。在阳离子组成中, Ca^{2+} 和 NH_4^+ 是主要离子,分别占40.7%和24.8%,这表明对降水中酸性物质的中和作用,钙要大于氨。泰州地区农民生产生活中燃烧生物体可能会导致该地区降水及气溶胶中含有较高浓度的 NH_4^+ 离子。

表1 泰州市降水中离子的浓度 μmol/L		
离子	浓度值范围	全市平均浓度
H^+	0.000 2~0.015 0	0.001 5
NH_4^+	11.800 0~98.300 0	48.800 0
K^+	1.030 0~66.200 0	11.000 0
Ca^{2+}	39.400 0~244.000 0	80.000 0
Na^+	0.870 0~85.900 0	28.700 0
Mg^{2+}	5.460 0~71.700 0	28.000 0
F^-	2.630 0~69.900 0	14.000 0
Cl^-	12.400 0~165.000 0	54.000 0
NO_3^-	26.100 0~191.000	62.700 0
SO_4^{2-}	44.900 0~186.000 0	80.700 0

图2为所有降水样品中的阴阳离子浓度比($\sum$ [阴离子微克当量总和]/ $\sum$ [阳离子微克当量总和])。由图2可见,降水样品的阴阳离子比值在0.67~1.14之间,其平均值为0.94,阴阳离子基本上达到平衡。研究认为,如果阴阳离子比值的波动范围在 1 ± 0.25 ,那么通常就认为数据是比较可靠的^[14]。部分降水样品的阴阳离子比值偏低,这有可能是因为降水中存在一定量的有机酸,阴离子的分析不够完全;另外用电感耦合等离子体发射光谱法分析阳离子的过程中加入的酸性溶液可能导致少量存在的颗粒物溶解,过高地估计了部分样品中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子浓度。

2.3 降水中离子浓度总和及电导率 对57个降水样品的电导率(y)和离子浓度总和(x)进行线性回归分析,建立的回

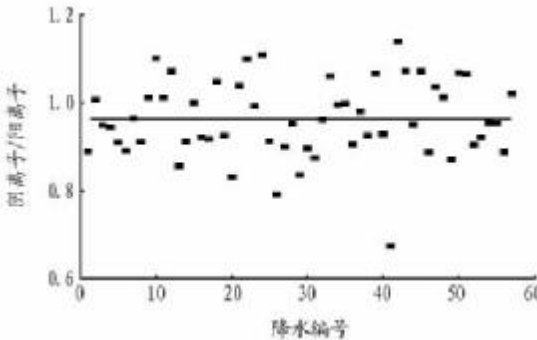


图2 泰州市所有降水样品中的阴阳离子浓度比

归方程模型为 $y = bx + a$,实际得到的回归方程为 $y = 0.068 7x + 1.457$,相关系数 r 为0.906 4,如图3所示。对获得的回归方程进行线性关系的检验(即 F 检验),该检验是用来检验自变量 x 与因变量 y 之间的线性关系是否显著,变量之间的关系能否用线性数学模型来表示。经计算, F 值为543.62,远远大于临界值 $F_{\alpha=0.001}(7,31)$,说明降水的电导率和离子浓度总和之间的线性关系显著性较高。

利用回归系数的显著性检验(t 检验)来检验自变量 x 对因变量 y 的影响程度是否显著。首先是 b 值检验, $t_b = b/S_b$,其中 S_b 是回归系数 b 的标准偏差,经计算 t_b 的数值为23.3。其次进行 r 值检验, $t_r = r \sqrt{n-2} / \sqrt{1-r^2}$,经计算 t_r 的数值为15.9。查表可知, $t_{55,0.001(\text{双侧})} = 3.476$, t_b 和 t_r 均大于 $t_{55,0.001(\text{双侧})}$,说明变量离子浓度总和对因变量电导率的影响是显著的,这与以上 F 检验所得出的结论是一致的。

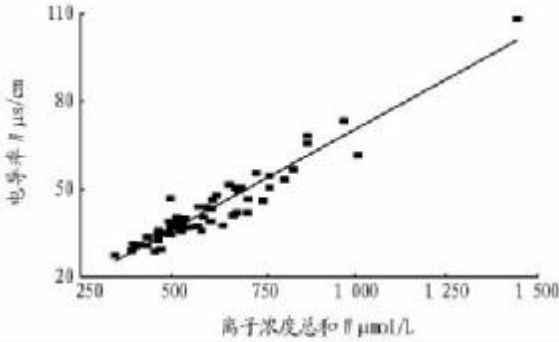


图3 泰州市降水样品的电导率和离子浓度总和的线性回归曲线

2.4 降水的实测电导率和计算电导率 电导率是指物质的传电能力,是衡量水溶液携带电流能力的度量值,这个能

力与离子的类型、浓度等有关。根据实测离子的浓度,按照公式 $\lambda_{\text{计算}} = [349.7 \times 10^{(6-\text{pH})} + 80.0 \times 2C_{\text{SO}_4^{2-}} + 71.5C_{\text{NO}_3^-} + 76.3C_{\text{Cl}^-} + 73.5C_{\text{NH}_4^+} + 50.1C_{\text{Na}^+} + 73.5C_{\text{K}^+} + 59.8 \times 2C_{\text{Ca}^{2+}} + 53.3 \times 2C_{\text{Mg}^{2+}}] / 1000$, 理论上计算 25℃ 时无限稀释的溶液中阴阳离子的电导率值(单位: $\mu\text{S}/\text{m}$)。根据上述方法,可以获得 57 个计算的电导率值,与对应实测的电导率值相比较(图 4),两者存在较好的相关性(相关系数为 0.930 3)。

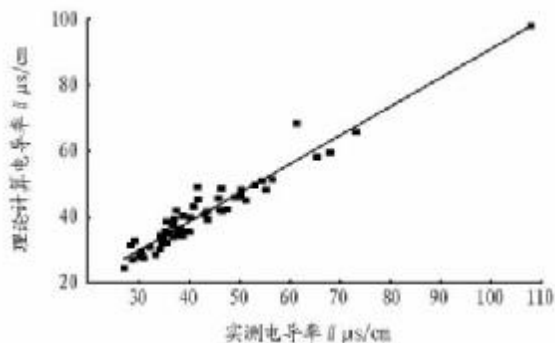


图 4 泰州市降水的计算电导率和实测电导率关系曲线

降水的实测电导率与计算电导率的比较参数可以通过公式 $R_2 = (\lambda_{\text{计算}} - \lambda_{\text{测量}}) / (\lambda_{\text{计算}} + \lambda_{\text{测量}}) \times 100\%$ 来计算。通过计算, R_2 值的范围在 $-8.24 \sim 8.02$ 之间,平均值为 -2.37 。 R_2 的数值均在参考范围之内,说明根据降水的阴阳离子计算得出的理论电导率与实测电导率在数值上基本是一致的。

3 结论

通过研究泰州市 2011~2012 年期间的 57 次降水的化学组成得出,该地区降水的雨量加权平均 pH 和电导率分别为 5.90 和 $42.3 \mu\text{S}/\text{cm}$,总体上看,降水呈中性,并且比较清洁。降水中各离子浓度大小顺序排列为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{F}^- > \text{K}^+ > \text{H}^+$, SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 离子成为降水中的首要离子,泰州地区降水的化学组成与当地大气颗粒物污染有直接关系。其中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 是泰州地

区主要的致酸物质,分别占全部阴离子的 38.2% 和 29.7%;在阳离子组成中,对降水中酸性物质的中和作用, Ca^{2+} 要大于 NH_4^+ 。

对 57 次降水的数据进行分析,利用 F 检验和 t 检验方法均得出,降水中的离子浓度总和与电导率之间呈相关关系,降水中的阴阳离子计算得出的理论电导率与实测电导率在数值上基本也是一致的。因此根据回归方程,可利用易测得的电导率快速预测总离子的浓度,这对降水中各化学组分分析的质量控制工作有参考意义。

参考文献

- [1] 曲聪,瞿娇. 浅谈大气污染的治理[J]. 科学之友, 2012(9): 141-142.
- [2] 马静. 兰州市大气污染现状分析及防治对策建议[J]. 环境研究与检测, 2008, 21(1): 21-27.
- [3] 平措. 我国城市大气污染现状及综合防治对策[J]. 环境科学与管理, 2006, 31(1): 18-21.
- [4] 王文兴, 许鹏举. 中国大气降水化学研究进展[J]. 化学进展, 2009(21): 266-281.
- [5] 黄奕龙, 王仰麟, 张利萍, 等. 深圳市大气降水化学组成演化特征分析: 1980-2004 年[J]. 生态环境, 2008, 17(1): 147-152.
- [6] 白莉, 王中良. 西安地区大气降水化学组成特征与物源分析[J]. 地球与环境, 2008, 36(4): 289-297.
- [7] 肖红伟, 肖化云, 王燕丽. 贵阳大气降水化学特征及来源分析[J]. 中国环境科学, 2010, 30(2): 1590-1596.
- [8] 国家环境保护总局. 空气和废气监测分析方法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2003: 284-286.
- [9] 中国环境监测总站. 大气降水 pH 值的测定电极法 GB/T13580.4-1992[S]. 北京: 中国标准出版社, 1993.
- [10] 中国环境监测总站. 大气降水电导率的测定, GB/T13580.3-1992[S]. 北京: 中国标准出版社, 1993.
- [11] 中国环境监测总站. 大气降水氟、氯、亚硝酸盐、硝酸盐、硫酸盐的测定 GB/T13580.5-1992[S]. 北京: 中国标准出版社, 1993.
- [12] 何泽能, 高阳华, 谭炳全. 重庆市主城区 15 年来酸雨变化趋势分析[J]. 高原山地气象研究, 2009, 29(1): 59-62.
- [13] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2003.
- [14] KEENE W C, PSZENNY A P, GALLOWAY J N. Sea-salt correction of constituent ratios in marine precipitation[J]. Geophysical Research, 1986, 91: 6647-6658.
- [15] 刘剑霞, 王军, 胡小玲. 降水对青海同德高寒草地牧草产量影响的积分回归分析[J]. 畜牧与饲料科学, 2010, 31(1): 83-84.

(上接第 9296 页)

贡献率最低,在后期则出现肥料贡献率为负的现象。

参考文献

- [1] 唐忠厚, 李洪民, 张爱君, 等. 长期定位施肥对甘薯块根产量及其主要品质的影响[J]. 浙江农业学报, 2010, 22(1): 57-61.
- [2] 刘恩科, 赵秉强, 李秀英, 等. 长期施肥对土壤微生物量及土壤酶活性的影响[J]. 植物生态学报, 2008, 32(1): 176-182.
- [3] 刘恩科, 赵秉强, 胡昌浩, 等. 长期不同施肥制度对玉米产量和品质的影响[J]. 中国农业科学, 2004, 37(5): 711-716.

- [4] 杨兆顺, 吴俊强, 钱芳, 等. 不同施肥制度对土壤肥力及玉米产量的影响[J]. 华北农学报, 2010, 25(1): 208-219.
- [5] 李秀英, 李燕婷, 赵秉强, 等. 褐潮土长期定位不同施肥制度土壤生产功能演化研究[J]. 作物学报, 2006, 32(5): 683-689.
- [6] 陈磊, 郝明德, 张少民. 黄土高原长期施肥对小麦产量及肥料利用率的影响[J]. 麦类作物学报, 2006, 26(5): 101-105.
- [7] 介晓磊, 杨先明, 刘世亮, 等. 潮土长期定位施肥对小麦生理特性、产量及面粉品质的影响[J]. 华北农学报, 2011, 26(3): 157-163.
- [8] 赵秉强, 李絮花, 李秀英, 等. 施肥制度与土壤可持续利用[M]. 北京: 科学出版社, 2012.