

中国区域空气污染本底站的降水化学特征*

杨东贞¹⁾ 周怀刚²⁾ 张忠华³⁾

¹⁾ (中国气象科学研究院,北京 100081)

²⁾ (北京密云县上甸子区域本底站, 101507)

³⁾ (黑龙江五常县龙凤山区域本底站, 150209)

提 要

分析了 3 个代表不同背景特征的 WMO(世界气象组织)区域本底空气污染站黑龙江五常县龙凤山本底站,北京密云县古北口上甸子本底站和浙江临安本底站的降水化学特征。分析内容为降水的 pH 值和 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 F^- 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 诸离子的浓度。结果表明,降水 pH 值和 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 具有年际变化和年变化的特征,但其变化趋势各站及各要素不尽一致。离子 Cl^- 、 F^- 、 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 浓度偏低,变化不明显。就多年平均而言,临安站的 pH 值为 3 站最低, SO_4^{2-} 为最高。上甸子除了 SO_4^{2-} 浓度次于临安外,其余所有离子浓度均为 3 站之首,而且 pH 值也为 3 站最高。龙凤山除了降水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子浓度略高于临安外,其它各离子的浓度是 3 站中最低的,pH 值在 3 站中的位置居中。降水化学特征演变趋势为:3 个站的降水皆呈酸性,其中临安最严重,龙凤山其次,上甸子相对轻一些,但其酸化的速率为 3 站之首。

关键词:区域空气污染本底站 降水 pH 化学组分

引 言

降水的化学成分是非常重要的环境因子。根据降水的化学成分及其分布特征的变化趋势,我们可以了解到由于经济发展、人口的膨胀、工业化程度的加剧、能耗的增加等人类活动导致人类赖以生存的大气环境和生态环境恶化程度。在我国,对城市地区的降水化学特征已有较多的分析和研究^[1-3],但对于区域尺度的背景地区的降水化学特征的系统研究尚不多。背景地区降水化学特征的变化除其内在的自然原因外,人类活动同样地影响背景地区。为此,本文通过对区域尺度的背景地区的降水化学特征作基本分析,以便了解背景地区大气质量的变化。这不但是检验大气环境质量的一个重要途径,而且通过长期监测还可了解到人类活动的影响程度。文中所得的结果可以代表区域尺度的阶段性的大气环境背景质量,同时为今后进一步研究大气降水化学特征的演变以及对我国可持续发展提供科学依据。

* 本文得到中国气象局科教司“我国大气环境本底特征和变化规律的研究”课题的资助。

2000-10-28 收到,2001-05-29 收到修改稿。

1 概 况

本文所讨论的 3 个本底站属 WMO 的区域本底站。龙凤山区域本底站位于黑龙江省五常县龙凤山(44°44' N, 127°36' E, 331 m), 该站代表了中国东北农业区域尺度环境的背景;北京上甸子本底站位于北京密云县古北口(40°19' N, 117°07' E, 286.5 m), 代表首都环境的背景;浙江临安本底站位于浙江省临安县双板乡(30°18' N, 119°44' E, 131 m), 代表东南沿海经济发达区的背景环境。由于一些客观原因和建站的时间不同, 3 站的资料年代也不同。本文所用的龙凤山资料为 1991~1997 年, 有 134 个降水样品;上甸子为 1989~1997 年, 156 个降水样品;临安为 1985~1997 年, 384 个降水样品。由于样品个数多, 3 站间仍有可比性。

降水样品是人工采集的。降水的 pH 值用上海雷磁分析仪器厂生产的 pH 计, 型号为雷磁 25 型、PH3-C 型, 精度为 ± 0.01 pH 单位。阳离子 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 用原子吸收, 检测限为 $0.02 \times 10^{-6} \sim 0.2 \times 10^{-6}$ 。对 1996 年以前的 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 F^- 、 NH_4^+ 资料用 Water431 型离子色谱仪分析, 1996 年后用 DENIX 型离子色谱仪分析, 它们的检测限为 $0.05 \times 10^{-6} \sim 0.1 \times 10^{-6}$ 。pH 值在降水样品采集点就地测定, 离子在中国气象科学研究院的中心实验室分析和测定。文中的各要素的平均值均以降水量为权重进行统计分析。

2 结果和分析

2.1 降水的 pH 值和化学组分的年变化特征

2.1.1 降水中阳离子 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 浓度的年变化特征

图 1 为 3 站降水中的离子 NH_4^+ 浓度的年变化曲线。由图可知, 3 站降水的离子 NH_4^+ 的浓度上甸子最高, 龙凤山最低, 临安居中。浓度有明显的月际变化, 变化幅度最大的是上甸子。3~7 月是 NH_4^+ 浓度的高值阶段, 最高值 3.15 mg/L, 出现在 4 月份, 其它月份为低值阶段, 最低值 1.08 mg/L, 在 1 月份, 极值差为 2.07 mg/L。临安降水中的离子 NH_4^+ 浓度最高值在 8 月, 为 1.55 mg/L, 最低在 9 月, 为 0.79 mg/L, 极值差为 0.76 mg/L, 浓度月际变化幅度较小。龙凤山离子 NH_4^+ 浓度年变化的特点是 3~6 月和 9~12 月浓度基本上处于逐月上升, 1~3 月和 6~9 月则是稳定下降, 最高值出现在初夏的 6 月和初冬的 12 月, 其值分别为 2.0 和 1.96 mg/L, 最低值出现在 2 月, 其值为 0.0 mg/L, 最高值与最低值的差为 2.0 mg/L。

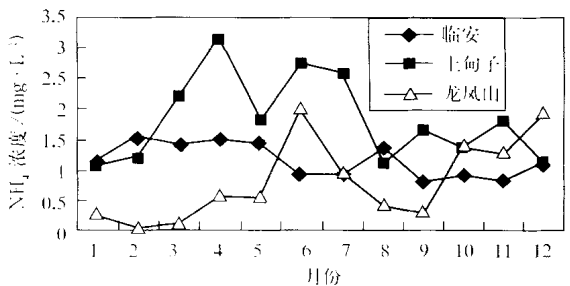


图 1 降水中的离子 NH_4^+ 浓度的年变化

NH_4^+ 分布与土壤类型有较明显的关系, 碱性土壤地区降水中的 NH_4^+ 相对增加^[4]。

上甸子降水中的 NH_4^+ 浓度偏高与此有关。临安位于南方,土壤偏酸性^[5],土壤对其贡献可能不大,但南方作物的生长期长,生物的腐败和反硝作用及海洋挥发的影响以及外地源的输送使得降水中 NH_4^+ 的浓度增加。龙凤山 1~3 月、7~9 月 NH_4^+ 浓度较低,是否与风向有关,尚需进一步研究。

图 2 是 3 站降水中的离子 Ca^{2+} 浓度的年变化。上甸子降水中的离子 Ca^{2+} 浓度 1 至 12 月均高于龙凤山和临安,而且有明显的月际变化,变化幅度大。冬季月份(12、1、2 月)浓度较高,最高值在 2 月,7.41 mg/L;春季其次,变幅最小;夏季的 6、7、8 月份偏低,最低值在 7 月,1.46 mg/L;极值差为 5.95 mg/L。上甸子的 Ca^{2+} 是该站浓度最高的阳离子,对酸雨起到缓解的作用。华北地区降水的酸性较弱与气溶胶中元素 Ca 浓度高有关。临安降水中的离子 Ca^{2+} 不仅浓度是 3 站中最低,而且没有明显的年变化特征。龙凤山冬季月份浓度比较高,冬春之交时,变幅较大,最高值与最低值的差为 3.64 mg/L,其它月份浓度低,虽有月际变化,但幅度较小。

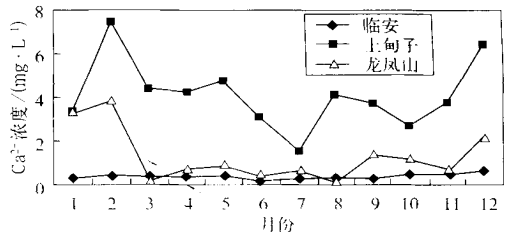


图 2 降水中的离子 Ca^{2+} 浓度的年变化

2.1.2 降水中阴离子 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 浓度的年变化特征

分析降水中的离子 NO_3^- 浓度的年变化特征(图 3)可知:离子 NO_3^- 浓度仍是上甸子最高,最高值在 3 月份,达 13.79 mg/L。4 月份浓度大幅度下降:4~12 月除 7 月有个次高值(7.66 mg/L)外,浓度的月际变化属于小幅度起伏,2 月份达最低,只有 1.48 mg/L。龙凤山和临安除 1 月浓度两站相差略大外,其它月份浓度彼此相近,年变化特征也基本相似,浓度的月际变化幅度小,总的来说这两站夏季月份 NO_3^- 浓度偏低。

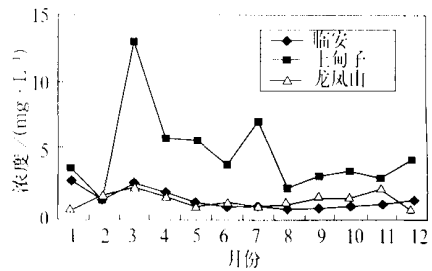


图 3 降水中离子 NO_3^- 浓度的年变化

上甸子 3 月和 7 月降水中离子 NO_3^- 浓度特高的主要原因是 1996 年的 3 月和 7 月降水中离子 NO_3^- 浓度大大超过其余年份的值。由于降水中 NO_3^- 离子的一部分来自人为污染源排放的 NO_x 和尘粒,有相当部分的 NO_3^- 可能来自空气放电产生的 NO_x ^[4]。1996 年 3 月份共两次降水,均为高层云降水,风向为 S、S W、W S W,该风向的上游是北京市及密云县城,同时风速也大,降水中的离子 NO_3^- 很有可能来自该上风地区的输送。7 月份 5 次降水,有 4 次是积雨云阵性降水,伴有雷暴,空气放电产生的 NO_x 可能对 NO_3^- 作出了贡献。

图 4 给出降水中离子 SO_4^{2-} 浓度的年变化特征。临安降水中离子 SO_4^{2-} 浓度略高于其它两站,最高值在 9 月,8.02 mg/L,11 月为次高值 7.21 mg/L,最低在 8 月,3.73 mg/L,3 月到 8 月浓度处于小幅度稳定下降,期间 7 月略有上升,8~12 月有 2 次较

大幅度的上升和下降。总的来说,夏季月份(6、7、8月)为全年浓度最低的月份。这与临安夏季月份气流多来自海洋有关,因为形成硫酸盐的前体物—— SO_2 减少。上甸子 SO_4^{2-} 浓度年变化特征表现为1~4、7~12月为稳定小幅度的上升,4、5、6、7月四个月的月际变化是上升、下降,再上升、下降,最高值在12月,6.50 mg/L,最低值在1月,3.36 mg/L。龙凤山降水中的离子 SO_4^{2-} 浓度年变化基本上可分3次上升下降过程,如7~11月连续4个月处于稳定小幅度上升,其它两次为1~4、4~7月,变化详情见图。最高浓度在2月,4.94 mg/L,最低浓度在12月,1.14 mg/L。与临安相同,龙凤山夏季月份(6、7、8月)的浓度也偏低。3站 SO_4^{2-} 浓度年变化的位相不完全一致。这可能是由于 SO_4^{2-} 的形成原因较复杂,同时还受制于气象条件及外地源的输送等问题。

由于离子 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 F^- 浓度偏低,变化小,同时根据我国的一些降水化学的研究,发现雨水的酸度与某一个单独离子没有明显的相关性,只有把主要离子(SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+)都考虑进去,才表现出 H^+ 浓度与它们的相关性^[4],因此对这些离子(Cl^- 、 F^- 、 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+})的变化特征暂不讨论。但上甸子 Cl^- 的浓度要明显高于其它站,尤其春季。这可能与华北地区春季沙尘气溶胶贡献较大,而沙尘气溶胶中 Cl^- 的含量高有关^[6]。因为气溶胶对降水的化学特征也有一定的影响。

2.1.3 降水 pH 值的年变化特征

图5是3站降水 pH 值的年变化。临安降水的 pH 值为3站最低,1月至12月都低于5.0,最低值在12月,为3.77,最高值在8月,4.65。5~9月的 pH 值略高于其它月份,月际变幅较小。上甸子降水的 pH 值为3站最高,1~10月总的趋势是下降,这期间有的月份表现为微弱的上升,最高值在1月,7.46,最低值在8月,4.89,10至12月略有上升,约在5左右,月际变化较其它两站略明显。龙凤山除1月份 pH 值最高,为5.83外,2至12月 pH 维持在5左右,月际变化的特征类似临安,只是其绝对值及变幅稍大于临安。

2.2 降水的 pH 值和化学组分的年际变化特征

2.2.1 降水中阳离子 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 浓度的年际变化

图6为离子 NH_4^+ 浓度的年际变化。由图可知,上甸子与龙凤山的 NH_4^+ 浓度年际变化趋势相似。上甸子自1990至1993年连续3年上升,此后又连续3年下降,至1996年达最低,1997年又有上升,1994年后浓度明显低于1994年前的浓度,平均每年以0.52 mg/L的速率递减。1989年 NH_4^+ 的浓度奇高,可能与降水样品数量少,代表性差有关,

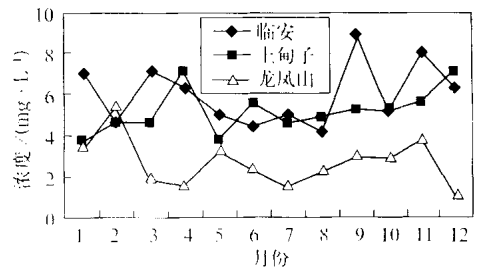


图4 降水中离子 SO_4^{2-} 浓度的年变化

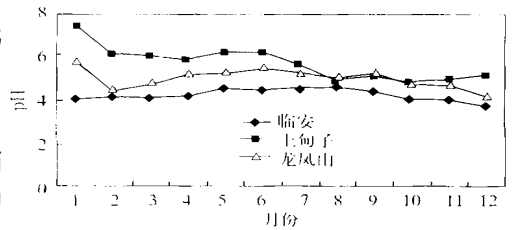


图5 降水 pH 值的年变化

原因待查。龙凤山 NH_4^+ 浓度的最高值在 1993 年,此后,虽然有小幅度的年际升降波动,但总趋势是下降的。自 1993 年以来,平均每年以 0.36 mg/L 的速率递减。临安降水中的离子 NH_4^+ 浓度 1985 年到 1990 年有较大幅度的降、升过程,最高值在 1989 年, 3.35 mg/L ,最低值在 1987 年, 0.39 mg/L 。除 1988 和 1989 年外,各年浓度在 1 mg/L 左右波动,没有明显的下降和上升,并且明显低于 1988 和 1989 年的值。3 站降水中的离子 NH_4^+ 年际变化的总趋势是下降的,下降速率最快的是上甸子,临安最慢。

离子 Ca^{2+} 浓度的年际变化见图 7,由图可见:①离子 Ca^{2+} 历年的浓度以上甸子为最高,临安最低,龙凤山略高于临安。②上甸子和临安降水中的离子 Ca^{2+} 浓度的年际变化趋势相似,最高值均在 1994 年,此后稳定下降(尽管临安的下降幅度很小);1985~1993 年,临安 Ca^{2+} 浓度基本上稳定少变。③龙凤山降水中的离子 Ca^{2+} 浓度的年际变化特点是逐年相间上升和下降,幅度也不大;与上甸子和临安相反,1994 年为龙凤山降水中的离子 Ca^{2+} 浓度最低的一年。截止 1997 年,离子 Ca^{2+} 浓度年际变化总趋势是上甸子与临安都是上升,但上甸子上升速率快于临安,龙凤山是下降。

2.2.2 降水中阴离子 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 浓度的年际变化

降水中阴离子 NO_3^- 的浓度以上甸子最高,尤其在 1996 年,其值奇高,达 27.34 mg/L (下文讨论)。因此造成了浓度的年变化明显,变幅明显大于临安和龙凤山。虽然浓度从 1996 年的高值下降至 1997 年的 1.24 mg/L ,但其总的年际变化是呈上升的趋势。临安也以 1996 年的浓度最高,其值为 4.6 mg/L ,1985~1990 年期间,基本上处于少变或不变状态。龙凤山从 1991~1997 年基本上处于小幅度的年际起伏,没有明显的上升和下降。临安和龙凤山这两站阴离子 NO_3^- 的浓度年际变化总的来说呈微弱的上升趋势(见图 8)。

上甸子 1996 年离子 NO_3^- 浓度特高的原因除了闪电产生大量的 NO_x 。另一个原因是 1996 年有 10 个月的降水,其中仅两个月降水离子 NO_3^- 浓度略低于其它年份的浓度,其余 8 个月的浓度明显高,这势必导致 1996 年的 NO_3^- 浓度偏高。其中人类活动的贡献

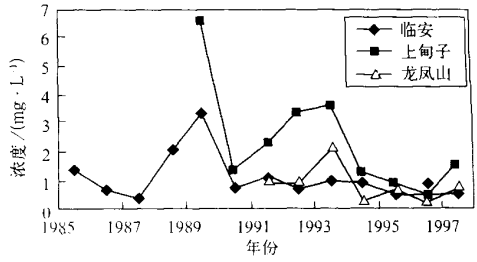


图 6 降水中 NH_4^+ 浓度的年际变化

下降速率最快的是上甸子,临安最慢。

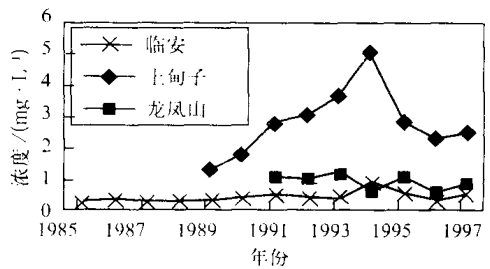


图 7 降水中 Ca^{2+} 浓度的年际变化

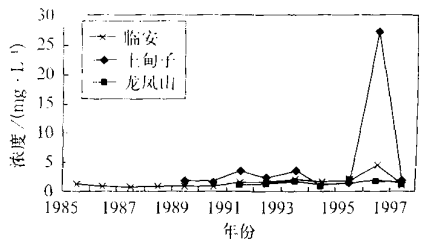


图 8 降水中的 NO_3^- 浓度的年际变化

也占有重要部分。上甸子位于北京市的东北部,每当吹偏西南风时,可将北京城区的 NO_x (主要来自汽车排放) 带到上甸子。

图 9 是 3 站降水中的离子 SO_4^{2-} 浓度的年际变化。在上甸子与临安 SO_4^{2-} 浓度值变化除 1996 年为反位相(上甸子处于谷,临安处于峰)外,其它年份的变化趋势基本相同,最高值均出现在 1991 年,上甸子与临安分别为 15.25 和 15.53 mg/L ,变幅相近,只是个别年份临安略大于上甸子。龙凤山在 1992~1997 年期间 SO_4^{2-} 浓度的年际变化特征表现为:升、降逐年相间进行,变幅相近也不大,年际变化趋势不明显。上甸子降水中离子 SO_4^{2-} 浓度的年际变化的总趋势是下降的,而临安是上升的,但上甸子的下降趋势要快于临安。

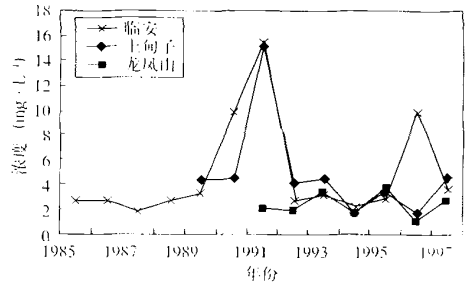


图 9 降水中的 SO_4^{2-} 浓度的年际变化

2.2.3 降水 pH 值的年际变化

降水 pH 值的年际变化见图 10。临安历年降水 pH 值都小于 5.0,最低值(3.79)在 1997 年,最高值(4.89)在 1985 年;pH 值年际变化的总趋势是稳定下降。上甸子降水中 pH 值的年际变化总趋势也是下降的;pH 的最低值出现在 1994 年,其值为 4.86;最高值在 1989 年,6.83;1989 至 1997 的 9 年期间前 3 年的 pH 值大于 5.6,占本文使用资料的 1/3,后 6 年 pH 值小于 5.6,也就是说在这 6 年(占总年数的 2/3)降水呈酸性。由此看来,20 世纪 80 年代尚未有酸雨的首都背景地区也开始面临着降水酸化的问题。龙凤山历年的降水 pH 值均小于 5.6,最高值出现在 1991 年,其值为 5.33,最低值出现在 1997 年,为 5.08。年际变化幅度较小,基本处于稳定下降的趋势。临安、上甸子和龙凤山 3 站的 pH 值分别平均以每年 0.092、0.196 和 0.042 的速率下降,下降速率最大的是上甸子。这意味着三个区域本底站的降水酸化呈逐年加剧的趋势。

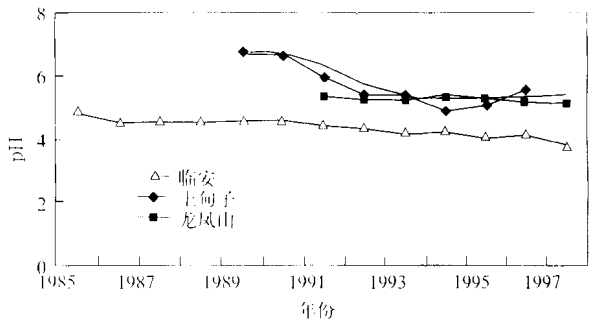


图 10 降水 pH 值的年际变化

2.3 3 站降水 pH 值和化学组分的比较

表 1 给出 3 个站降水的离子浓度和 pH 值的累年平均值。由表可看出 3 站降水化学特征的共同点是:1) SO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度在诸离子浓度中最高,离子 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 的浓度比 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的浓度低一个量级,尤其是 Mg^{2+} 为各站浓度最低。2) pH 值的多年平均都小于 5.6。

3 站不同之处是:1) 降水的 pH 值临安为 3 站最低,这意味着临安降水酸化最严重,其次是龙凤山。上甸子 pH 值最高,但其酸化速率最快。2) 降水中的诸离子浓度除 SO_4^{2-}

是临安最高外,其余均为上甸子最高。龙凤山除离子 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的浓度比临安略高外,其它各项为 3 站最低,即离子污染为 3 站最轻。

表 1 3 站降水中的离子浓度和 pH 值累年平均值

$\mu\text{g/L}$

	临安	上甸子	龙凤山
pH	4.33 ± 2.50	5.33 ± 2.81	5.18 ± 2.90
SO_4^{2-}	5.14 ± 1.21	4.32 ± 1.20	2.23 ± 0.36
NO_3^-	1.55 ± 0.31	5.49 ± 1.26	1.40 ± 0.12
Cl^-	0.94 ± 0.19	1.37 ± 0.34	0.91 ± 0.23
F^-	0.41 ± 0.10	0.65 ± 0.18	0.32 ± 0.12
NH_4^+	1.15 ± 0.23	2.08 ± 0.56	0.90 ± 0.27
Ca^{2+}	0.40 ± 0.04	2.89 ± 0.38	0.82 ± 0.15
K^+	0.18 ± 0.01	0.47 ± 0.10	0.15 ± 0.04
Na^+	0.15 ± 0.02	0.22 ± 0.04	0.14 ± 0.02
Mg^{2+}	0.04 ± 0.01	0.27 ± 0.05	0.12 ± 0.02

3 讨 论

(1) 临安的降水酸度在 3 站中最为严重:

如上所述,临安降水的 pH 值是 3 站最低,而且年、月平均值都小于 5.6,最低达 3.79。导致降水酸化机制很复杂,大气中酸性物质增加可以导致雨水酸化,大气中碱性物质减少同样也可以使雨水酸化^[4]。临安降水的 pH 值为 3 站最低与该站的离子 SO_4^{2-} 浓度最高有关。临安 SO_4^{2-} 浓度高的原因一方面可能是临安本底站位于东南沿海经济发达区(如上海、无锡等城市), SO_2 气体的人为排放量大。另一方面该地区全年降水丰富,大气中水汽含量高,这极有利于前体气体转化成硫酸盐。 SO_4^{2-} 的形成不仅与其前体气体 SO_2 的排放有关,还依赖于气-粒的转化率。在临安这两个条件,尤其是后者,要优于其它两站,这是临安降水酸度强的原因之一。临安对降水酸度能起缓解作用的碱性物质离子 Ca^{2+} 的浓度在 3 站中最低,同样也增强了降水的酸化程度。

(2) 上甸子降水中的离子 Ca^{2+} 对降水酸化的缓解作用:

在首都 SO_2 和 NO_x 排放量很大,受其影响,上甸子的 NO_3^- 浓度为 3 站最高,分别为临安和龙凤山的 4~3 倍, SO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度之和也是 3 站中最高的。然而上甸子的 pH 年均值仍是 3 站最高的。这与我国的酸雨是硫酸型有关,上甸子 NO_3^- 浓度最高,但对降水酸化的贡献并非最大。更重要的是这个现象证实了影响降水的酸度不仅仅是硫酸盐、硝酸盐等,其他大气气溶胶对降水的酸度也有重大的影响。云水和雨水中收集的气溶胶物质主要是硫酸盐、硝酸盐、金属氯化物和地壳矿物成分。而气溶胶中,重要地壳矿物成分是 CaO ,它被酸性溶液吸收后可以起到降低溶液的酸度的作用^[7]。北京气溶胶中 90% 的 Ca 存在于 CaO 中^[7],当降水吸收气溶胶时就可降低降水的酸度。上甸子为首都北京的背景区,其气溶胶的成分与北京相似,而北京地处华北,华北地区气溶胶中 Ca 的含量高。事实上,上甸子降水中的 Ca^{2+} 浓度为 3 站最高,是临安的 7 倍以上,龙凤山的 3 倍以上。Ca 对降水酸度的缓解起着关键作用。

(3) 龙凤山降水中多数离子浓度为 3 站最低:

龙凤山降水中主要阴离子 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的浓度比其它两站要低得多。pH 值也低于上甸子。这可能是与其阳离子浓度尤其是离子 Ca^{2+} 的浓度比上甸子低有关。虽然决定降水 pH 值的物理和化学过程非常复杂,但降水中的阴、阳离子浓度的比例对降水的 pH 值起着重要的作用。

龙凤山降水的诸阳离子浓度中 NH_4^+ 的浓度稍高,但仍不及上甸子和临安。 NH_4^+ 较高与许多因素有关。降水中的 NH_4^+ 主要来自气溶胶中的硫酸铵和气相 NH_3 , 大气中的气相 NH_3 主要来自土壤。一般来说,碱性土壤的 NH_3 排放率高^[5]。我国北方土壤偏碱性,东北平原大片土壤的排放,加之大片农田使用含氮化肥,农业区及东北大森林等作物自身的反硝作用等等均会产生 NH_3 , 通过输送等途径均会导致该站降水中 NH_4^+ 增高。与其它两站比较,显示出该站农业区的特色。

从降水化学特征可以反映出不同类型的区域本底站的特征。从这 3 个本底站多年平均值看,龙凤山降水中多数离子浓度在 3 站中最低;上甸子除 SO_4^{2-} 外,诸离子浓度最高;临安降水酸度最强。

(4) 风向对降水中诸离子浓度的影响:

风向是影响污染的重要因子。吹 NE 风时,到达临安的空气经过中国最大的城市上海、无锡、苏州等地,所以临安站污染严重。临安在秋季吹 NE 风的机率较大,大气气溶胶总悬浮物质(TSP)浓度高。来自东北气流的降水对临安污染的影响较大。如 1991 年 10 月 9 日的 TSP 浓度为 $372 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ^[8] 就是受东北气流影响之故。临安站春季多吹 SW 风,其上风方为临安县城,距本底站仅 12 km,受县城中小工业排放的影响,诸离子的浓度为次高;夏季多吹偏 SE 风,由于气流来自海洋,较为干净,离子浓度偏低。

上甸子夏季以 NE、SW 风为主,而且吹 NE、SW 风时往往下雨。冬季吹 NW 风的机率最大,春、秋季多种风向交叉。上甸子采样点的北面是山,山外是铁路。冬季吹偏北风时受火车烟气的污染。其南面和西南面是密云县城和北京市区,是两个大污染源,因此吹 NE 和 SW 风时,采样点受其影响较大,污染物浓度较高。其中 SO_2 、 NO_x 气体对降水中的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的增加提供条件。

龙凤山站的西北方是五常县城,该县城是一个不足 10 万人口的小城市,且工业不发达,以农业为主,因此来自该方位的污染不严重。东边的牡丹江市虽是一个较大的城市,但龙凤山吹东风的机率很小,且相距较远,其影响可忽略不计。西北偏北方向约 180 km 处是哈尔滨市,在龙凤山出现 NWN 扇区内风的频率较低,而且持续的时间短,来自哈尔滨的气流难以抵达龙凤山^[9]。龙凤山的主导风向是 WSW、SW、SSW 和 NNE、NE、ENE。由于 NNE、NE 和 ENE 风向的上游没有重要的污染源,对龙凤山影响最大的风向是 WSW、SW 和 SSW,而这 3 个风向上风方分别是吉林、长春和沈阳。因此,来自吉林、长春、沈阳和抚顺的气流所带来的降水对龙凤山的影响是主要的,尤其是沈阳和抚顺。

4 结 论

综上所述,我们可以得出以下初步结论:

(1) 临安、上甸子和龙凤山降水的 pH 值以临安最低,其次是龙凤山,上甸子最高。它们的多年平均值均低于 5.6,降水呈酸性。3 站降水的 pH 值逐年均呈下降趋势。根据截止到 1997 年的资料,临安降水的酸性程度为最严重;上甸子降水的 pH 值下降的速率最快。

(2) 临安、龙凤山降水中的离子浓度均以 SO_4^{2-} 浓度为最高,上甸子以 NO_3^- 浓度最高。3 站的 NO_3^- 浓度年际变化总趋势是:临安和龙凤山这两站总的呈微弱的上升趋势,上甸子有较明显的上升趋势。3 站的 SO_4^{2-} 浓度年际变化的总趋势是:上甸子是下降的,临安是上升的,但上甸子下降要快于临安的上升,龙凤山有年际变化,总趋势略有上升,但不明显。 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 对各站的降水的酸化起着重要的作用。3 站降水中的离子 NH_4^+ 浓度的年际变化总趋势均是下降,以上甸子下降最快。离子 Ca^{2+} 浓度年际变化的总趋势是:临安与上甸子是上升的,龙凤山是下降的。3 站降水中的离子 Cl^- 、 F^- 、 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 的浓度不仅低,而且年及年际变化也不明显。

(3) 3 个区域本底站降水中离子 SO_4^{2-} 浓度以临安最高。其它离子浓度均以上甸子最高,龙凤山较低。上甸子离子 Ca^{2+} 浓度高对缓解其降水的酸化起至关重要的作用。

(4) 风对 3 站降水化学组分浓度有明显的影响。影响的主要风向在临安是 NE、S W,上甸子是 NE、S W,龙凤山是 S、SS W 和 S W。

(5) 从 3 站的降水化学特征的总体上看,龙凤山降水受离子污染最轻(虽然其降水的 pH 值低于上甸子),大气环境质量总的来说较好,临安较差。从降水化学特征演变趋势来看,3 站的大气质量与建站时相比,在不同程度上都有所下降,而且还在不断地下降,有关部门应给予重视。

致谢:对北京密云县上甸子本底站、黑龙江省五常县龙凤山本底站和浙江省临安县本底站全体同志采集降水样品和测定 pH 值及中国气象科学研究院地环中心于晓岚和程红兵等同志分析降水样品的离子浓度,在此一并致谢。

参考文献

- 1 李洪珍,王木林.我国降水酸度的初步研究.气象学报,1984,42(3):332~339.
- 2 王文兴.中国酸雨成因研究.中国环境科学,1994,14:323~329.
- 3 丁国安,徐晓斌,房秀梅,等.中国酸雨现状及发展趋势.科学通报,1996,42(2):170~173.
- 4 唐孝炎(主编).大气环境化学.北京:高等教育出版社,1990.230,244~245.
- 5 杨昂,孙波,赵其国.中国酸雨分布成因及其对土壤环境的影响.土壤,1999,31(1):13~18.
- 6 杨东贞,王超,温玉璞,等.1990年春季两次沙尘暴特征分析.应用气象学报,1995,6(1):18~16.
- 7 王明星.大气化学.北京:气象出版社,1991.189,408.
- 8 杨东贞,于晓岚,李兴生,等.临安大气污染本底站气溶胶特征分析.大气科学,1995,19(2):219~227.
- 9 徐晓斌,丁国安,李兴生,等.龙凤山地区地面 O_3 、 NO_x 及 SO_2 浓度变化特征和原因.中国地区大气臭氧及其对气候环境的影响(一).北京:气象出版社,1996.48~66.

CHEMICAL CHARACTERISTICS OF PRECIPITATION IN REGIONAL AIR POLLUTION BACKGROUND STATIONS OF CHINA

Yang Dongzhen¹⁾ Zhou Huangang²⁾ Zhang Zhonghua³⁾

¹⁾ (*Chinese Academy of Meteorological Sciences, Beijing 100081*)

²⁾ (*Shangdianzi Atmospheric Background Station, Beijing, Miyun 101507*)

³⁾ (*Longfengshan Atmospheric Background Station, Heilongjiang Province, Wuchang 150209*)

Abstract

Investigation was conducted on the chemical characteristics of precipitation in three WMO regional atmospheric background stations, the representatives of three different background features: Longfengshan (Wuchang County, Heilongjiang Province), Shangdianzi (Gubeikou village, Miyun county, Beijing) and Lin' an (Lin' an County, Zhejiang Province) background stations. The pH value and the contents of ions SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , F^- , NO_3^- , Cl^- , F^- , NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+} in the precipitation were analyzed. The results show that the pH values and concentrations of SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ and Ca^{2+} have obvious annual and inter-annual variation features. The variation trends are different for the three stations and between various elements. However, the concentrations of ions Cl^- , F^- , K^+ , Na^+ , and Mg^{2+} are quite low, and their variations are negligible. As for the multi-year average, the pH value for Lin' an is the lowest at the three stations, but the SO_4^{2-} concentration is the highest; while all values at Shangdianzi are the highest, except SO_4^{2-} concentration is in the middle; and all ion concentrations for Longfengshan are the lowest, except Ca^{2+} and Mg^{2+} concentrations are slightly higher than those for Lin' an, and the pH value is in the middle. The precipitation chemical features of these background stations show that the precipitation is acid at all the three stations. The worst is at Lin' an, better at Longfengshan and the slightest at Shangdianzi. It indicates that the air quality for all these three air pollution background stations is becoming worse.

Key words: Regional air pollution background station Precipitation pH Chemical composition