

大气颗粒物和降水化学特征的相互关系

霍铭群, 孙倩, 谢鹏, 白郁华, 刘兆荣*, 李金龙, 陆思华

(北京大学环境科学与工程学院, 北京 100871)

摘要: 分别于 2007 年在泰安市郊区和深圳市郊区采集了大气颗粒物并同时降水进行了分级采样, 通过降水过程中降水化学特征的变化和降水前后颗粒物浓度和化学组成的改变, 讨论了云下冲刷过程中大气颗粒物对降水化学组分的贡献和降水对颗粒物的去除作用. 泰安降水雨量加权 pH 为 5.97, 总可溶解离子浓度为 $1\,187.96\,\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$, PM_{10} 的质量浓度为 $131.76\,\mu\text{g}/\text{m}^3$, $\text{PM}_{2.5}$ 为 $103.84\,\mu\text{g}/\text{m}^3$. 深圳降水雨量加权 pH 为 4.72, 总可溶解成分离子浓度为 $175.89\,\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$, PM_{10} 的质量浓度为 $56.66\,\mu\text{g}/\text{m}^3$, $\text{PM}_{2.5}$ 为 $41.52\,\mu\text{g}/\text{m}^3$. 泰安和深圳降水过程中 pH 和离子浓度都逐渐降低, 冲刷过程主要是中和作用. 泰安和深圳降水中 Na^+ 和 Ca^{2+} 的去除效率较高, NH_4^+ 和 NO_3^- 去除效率较低. 两地降水化学性质的差别取决于云水酸度、大气颗粒物性质和大气中酸碱性气体差别的共同作用. 降水对大气颗粒物质量浓度、离子组分和元素组分都有显著清除作用.

关键词: 酸雨; 大气颗粒物; 云下冲刷; 中和作用; 清除作用

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)11-3159-08

Relationship Between Atmospheric Particles and Rain Water Chemistry Character

HUO Ming-qun, SUN Qian, XIE Peng, BAI Yu-hua, LIU Zhao-rong, LI Ji-long, LU Si-hua

(College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Rain and atmospheric particle samples were collected in the rural area of Taian and Shenzhen in 2007, respectively. Rain sampling was carried out during the precipitation process and several samples were got from the beginning of one precipitation to the end. The chemical character changes during precipitation and the changes of concentration of particles before and after rain were studied in this research to understand the contribution of particles on the rain chemical character and the rain-out effect for particles. The volume-weighted mean pH of rainwater in Taian was 5.97 and the total concentration of ions was $1\,187.96\,\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$. The mass concentration of PM_{10} in Taian was $131.76\,\mu\text{g}/\text{m}^3$ and that of $\text{PM}_{2.5}$ was $103.84\,\mu\text{g}/\text{m}^3$. The volume-weighted mean pH of rainwater in Shenzhen was 4.72 and the total concentration of ions was $175.89\,\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$. The mass concentration of PM_{10} in Shenzhen was $56.66\,\mu\text{g}/\text{m}^3$ and that of $\text{PM}_{2.5}$ was $41.52\,\mu\text{g}/\text{m}^3$. During precipitation process pH and ion concentration of rain decrease and it is shown the neutralizing effect happens. The difference between rainwater of Taian and Shenzhen is due to cloud water acidity, atmospheric particles character and atmospheric acid-basic gases concentration. The clean-up effect of Na^+ and Ca^{2+} by rain is high and which of NH_4^+ and NO_3^- is low. The clean-up effect for mass concentration, ions concentration and element concentration of particles by rain are significant.

Key words: acid rain; atmospheric particles; rain-out; neutralizing effect; clean-up effect

降水是大气污染物去除的一个重要途径, 降水化学离子的改变可以反映大气污染水平的变化^[1]. 在降水形成和沉降过程中大气颗粒物起着非常重要的作用, 影响着降水的性质^[2-10]. 颗粒物质量浓度和化学性质的变化能反映出降水与颗粒物的相互关系^[10]. 国外的研究表明, 降水酸度主要形成于云水或来源于酸性气体的冲刷, 云下冲刷颗粒物的贡献相对较小^[7]. 我国大气污染不同于国外的一个很突出的特点就是大气颗粒物质量浓度比较大, 不同地区大气颗粒物的浓度、化学组成和粒径不同, 对酸雨的贡献也不同. 随着我国大气复合型污染的加剧, 大气颗粒物性质与以前研究时也发生了变化, 颗粒物性质的不同是否是我国不同地区降水化学特征差别显著的原因尚无明显结论, 因此研究大气颗粒物和降水的关系具有很重要的科学意义.

泰山山顶作为北方典型高山的降水成分已有报道^[11, 12], 泰安郊区可以作为华北平原地区代表, 大气颗粒物对降水化学特征的影响研究鲜见报道; 深圳是华南沿海地区典型城市代表, 降水特征与北方明显不同, 已有近年的研究结果^[13], 可以进一步研究大气颗粒物和降水的相互关系. 为了解我国不同地区颗粒物与降水的相互关系, 本研究分别选择在我国北方泰安郊区和南方深圳郊区同步采集降水和大气颗粒物, 讨论了云下冲刷中大气颗粒物对降水酸度的贡献和降水对颗粒物去除作用.

收稿日期: 2008-12-14; 修订日期: 2009-03-17

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2005CB422200)

作者简介: 霍铭群(1982~), 男, 博士, 主要研究方向为大气颗粒物和降水化学特征, E-mail: ppqhuo@163.com

* 通讯联系人, E-mail: zdiu@pku.edu.cn

1 材料与方法

本研究于 2007-06-31~2007-07-31 在山东省泰安市郊区马庄镇和 2007-04-15~2007-04-26 在深圳市南山区分别采集了大气颗粒物和降水样品。马庄镇位于泰安东南约 30 km, 采样点在民族希望小学院内, 周围无明显污染源, 人为活动较少, 可以作为华北地区区域代表。深圳采样点位于南山区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, 可以反映深圳地区大气降水和颗粒物的污染情况。

颗粒物采样使用武汉天虹 TH-16A 型和 Andersen 大气颗粒物四通道采样器, 每台采样器 4 个通道, 分别采集 PM₁₀ 和 PM_{2.5}, 采样流量为 16.7 L/min, 采样前采样器流量用皂膜流量计进行校正。采样膜为 Teflon 膜(Whatman), 直径 46.2 mm。采样前将滤膜放入超净实验室在恒温、恒湿(20℃±1℃, 45.0%±5%)条件下平衡 48 h 后用十万分之一电子天平(AX105DR 型, 瑞士 Mettler Toledo)称重, 再平衡 24 h 后, 进行 2 次称量, 连续 2 次之差<40 μg, 则认为已达到恒重, 否则重复上述步骤, 直到恒重为止。颗粒物采样时间 23.5h, 每日 08:00~次日 07:30 采样。

降水收集采用长沙湘蓝 APS-3A 型降水分级自动采样器, 每次采样均为分段采集, 分别测定了各段降水的 pH、电导和水溶性离子浓度。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、漏斗和收集降水的聚乙烯塑料瓶在每次采样前都要用去离子水清洗干净。

降水和颗粒物的离子成分分析利用美国 Dionex 公司离子色谱仪(ICS-1500)。阳离子分析采用 CS12A 阳离子分析柱, CAES 阳离子抑制器, 淋洗液为 20 mmol/L MSA, 流量 1.0 mL/min, 抑制器电流 65 mA; 阴离子分析采用 AS14 阴离子分析柱, ASRS-4 mm 阴离子抑制器, 淋洗液为 3.5 mmol/L Na₂CO₃ 及 1.0

mmol/L NaHCO₃, 流量 1.2 mL/min, 抑制器电流 30 mA。颗粒物的元素成分分析采用美国 Agilent 7500c 电感耦合等离子体质谱仪。将采集了颗粒物的 Teflon 膜除去石英圈后放入消解罐中, 加入 3 mL HNO₃+1 mL HCl+0.2 mL HF, 按设定好的消解程序消解, 消解结束后, 用超纯水定容到 100.00 g, 上机测定。降水样品过滤后上机测定。

下面将对两地降水和大气颗粒物化学特征做简单呈现, 重点讨论大气颗粒物和降水化学特征的相互关系。

2 结果与讨论

2.1 泰安、深圳降水和大气颗粒物化学特征

在泰安共采集到了 5 场降水, 如表 1 所示。雨量加权 pH 为 5.97, 雨量加权电导为 59.99 μS/cm, 总降雨量 92.5 mm。其中 1 场降水显弱酸性, 降水 pH 最低为 5.13, 最高为 6.50。泰安 5 场降水总可溶解成分浓度为 1187.96 μeq·L⁻¹, 其中阳离子 588.96 μeq·L⁻¹, 阴离子 599.00 μeq·L⁻¹, R=0.98。采样期间泰安市颗粒物污染较为严重, 只有 3 d 的颗粒物日均值浓度达到国家 2 级标准, 另有 5 d 的颗粒物污染较为严重超过国家的 3 级标准(150 μg/m³), 如表 2 所示。

降水中的离子成分浓度和比例如表 3 和图 1 所

表 1 泰安降水酸度和电导

Table 1 Volume-weighted mean pH value and electrical conductivity of rain water in Taian

编号	降水日期、时间	雨量 /mm	雨量加权 pH	雨量加权电导 /μS·cm ⁻¹
1	7月11日 15:07~16:30	13.7	5.13	126.18
2	7月14日 22:46~7月15日 09:58	19.0	5.67	93.16
3	7月18日 20:14~7月19日 06:17	38.4	6.19	13.99
4	7月25日 08:29~7月26日 05:06	16.7	6.50	77.13
5	7月31日 06:11~08:43	4.7	6.02	47.98

表 2 泰安降水期间颗粒物质量浓度分布/μg·m⁻³

Table 2 Mass concentration of atmospheric particles in Taian/μg·m⁻³

粒径	最大值	最小值	平均值
PM ₁₀	169.09	62.69	131.76
PM _{2.5}	142.05	47.67	103.84

表 3 泰安降水和颗粒物上离子成分

Table 3 Concentration of soluble compositions of rainwater and atmospheric particles in Taian

项目	H ⁺	F ⁻	Ac ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
降水/μeq·L ⁻¹	2.71	11.88	0	18.69	94.99	442.97	7.54	374.33	15.48	11.03	145
PM ₁₀ /μg·m ⁻³	0.018	0.11	1.05	2.93	17.54	43.63	0.56	19.45	2.82	0.20	1.69
PM _{2.5} /μg·m ⁻³	0.022	0.05	0.48	2.07	16.33	41.88	0.14	18.56	1.85	0.10	0.62

示,主要离子包括 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 和 NO_3^- .

泰安市 PM_{10} 上可溶性离子中,阳离子主要为 NH_4^+ 、 K^+ 和 Ca^{2+} ,阴离子主要有 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Cl^- . $\text{PM}_{2.5}$ 上阳离子主要为 NH_4^+ 、 K^+ 和 Ca^{2+} ,阴离子主要有 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Cl^- ,与 PM_{10} 上完全相同,说明 PM_{10} 中 $\text{PM}_{2.5}$ 贡献很大(图 2).

深圳共采集了 3 场降水,如表 4 所示,均为酸性降水,雨量加权 pH 为 4.72,雨量加权电导为 17.46 $\mu\text{S}/\text{cm}$,总降雨量 103.4 mm. 深圳采样期间 3 场降水总可溶解成份浓度为 175.89 $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$,其中阳离子 86.49 $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$,阴离子 89.40 $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$, $R=0.97$. 采样期间深圳颗粒物质量浓度均满足国家 2 级标准,如表 5 所示.

深圳降水中离子成分浓度和比例如表 6 和图 3 所示. 主要离子是 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 和 NO_3^- .

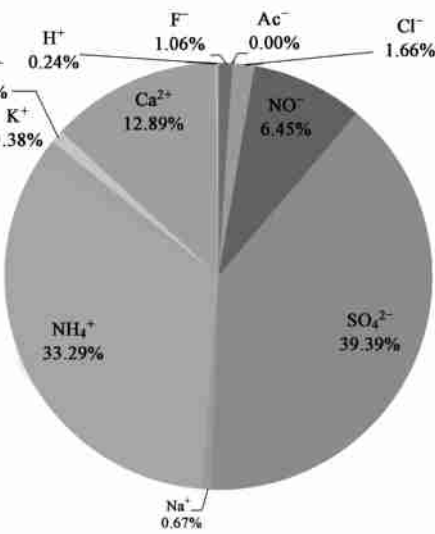


图 1 泰安降水离子百分比组成

Fig. 1 Percent of rainwater ions in Taian

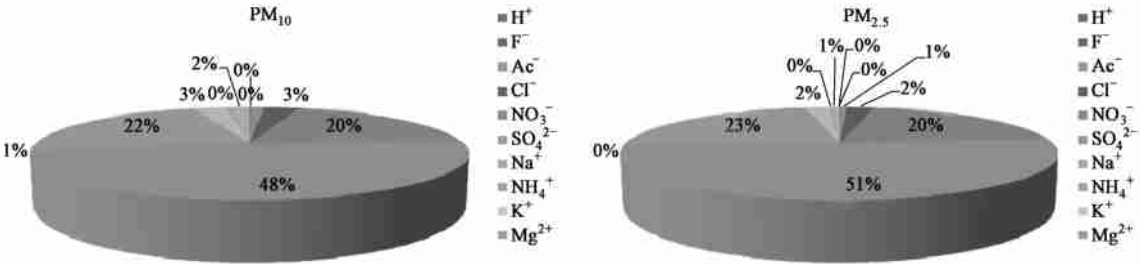


图 2 泰安颗粒物上可溶性离子组分比例

Fig. 2 Percent of ions in particles in Taian

表 4 深圳春季降水过程中酸度和离子成分的变化

Table 4 Volume-weighted mean pH value and electrical conductivity of rain water in Sherzhen

编号	降水日期、时间	雨量 mm	雨量加 权 pH	雨量加权电导 / $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
1	4 月 17 日 19:49~ 4 月 18 日 09:33	15.77	4.69	18.17
2	4 月 22 日 16:51~ 4 月 23 日 16:06	6.86	4.70	46.72
3	4 月 24 日 09:29~ 4 月 25 日 09:00	80.77	4.73	14.84

表 5 深圳采样期间颗粒物浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 5 Mass concentration of atmospheric particles in Shenzhen/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

粒径	最大值	最小值	平均值
PM_{10}	98.46	26.75	56.66
$\text{PM}_{2.5}$	70.77	17.85	41.52

深圳市 PM_{10} 上可溶性离子中阳离子主要为 NH_4^+ 、 Na^+ 和 Ca^{2+} ,阴离子主要有 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Ac^- . $\text{PM}_{2.5}$ 中阳离子主要是 NH_4^+ 、 Na^+ 和 Ca^{2+} ,阴离

表 6 深圳降水和颗粒物上离子成分

Table 6 Concentration of soluble compositions of rainwater and atmospheric particles in Shenzhen

项目	H^+	F^-	Ac^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
降水/ $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$	21.24	0.50	0.48	10.57	21.39	54.55	9.83	36.35	2.35	3.20	26.33
$\text{PM}_{10}/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	0.0013	0.06	1.44	1.38	4.24	14.04	0.87	6.19	0.76	0.17	0.74
$\text{PM}_{2.5}/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	0.0037	0.00	1.25	0.75	2.15	11.61	0.58	4.92	0.63	0.09	0.32

子主要有 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Cl^- ,如图 4 所示.

2.2 降水过程中酸度和组分的变化

泰安和深圳降水的离子浓度相差非常悬殊,而颗粒物上可溶性离子浓度差别并不如此显著,可能

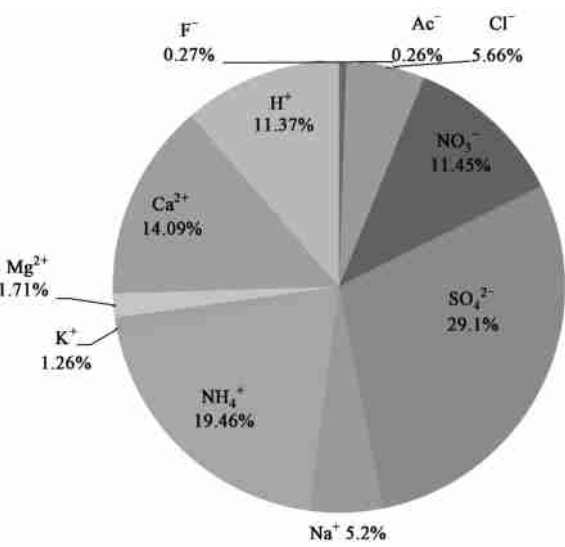


图 3 深圳降水离子百分比组成

Fig.3 Percent of rainwater ions in Shenzhen

的原因是影响降水化学特征的因素除了云下冲刷颗粒物外还有气态污染物的贡献, 以及云中的雨除作用. 因此虽然两地的大气颗粒物并没有显著差别, 但是降水差别很大, 反映了其它部分的显著贡献. 下面将对不同作用对降水化学的影响进行讨论.

降水是大气颗粒物和气态污染物去除重要的汇, 降水过程中酸度和化学组成的变化取决于降水对大气中气态污染物和颗粒物的捕集效率^[14]. 降水开始后大气中的颗粒物和气态污染物随着冲刷过程溶入降水, 随着降水的进行大气中污染物浓度逐渐降低, 因此降水中的各种离子浓度逐渐降低. 大气中的污染物存在状态不一样冲刷效率不同. 泰安和深圳降水过程中 pH 都逐渐降低, 如图 5 所示.

降水中离子浓度变化与 pH 变化具有相似性, 随着 pH 降低离子浓度也逐渐下降, 如图 6、7 所示. 离子浓度下降越显著, 表示降水的去除效率越高. 在

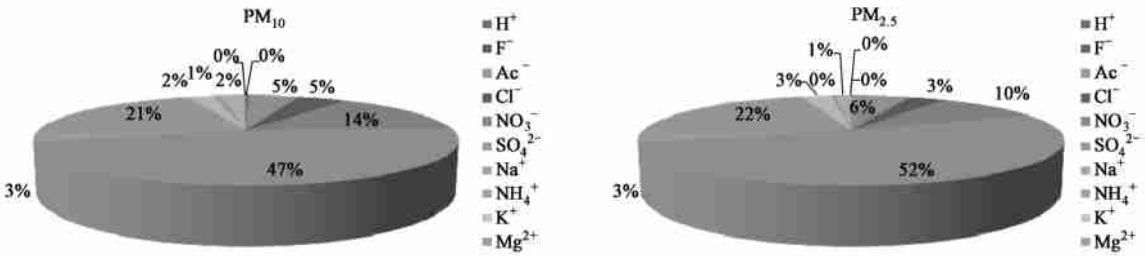


图 4 深圳颗粒物上可溶性离子组分比例

Fig.4 Percent of ions in particles in Shenzhen

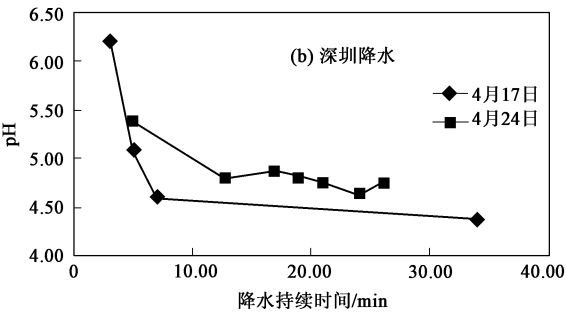
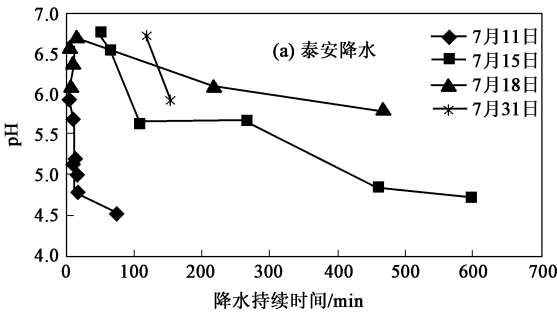


图 5 降水过程中 pH 变化

Fig.5 Changes of rainwater pH during precipitation process in Taian and Shenzhen

降水开始阶段各离子浓度迅速下降, 之后趋于平缓, 表明降水开始时对大气中各种组分的清除效率较高, 之后溶入的成分已经相对很少使得降水中离子浓度下降平缓, 最后收集的雨水中主要含有参与成云的凝结核中的成分^[15].

按采样时序分别测定样品各种离子的浓度, 以降水样品中开始阶段各离子浓度的最高测定值为

100%, 定义以后几个样品中各离子浓度分别为最高浓度样品中相应离子浓度的百分数表示去除效率^[9]. 在连续降水过程中, 每种离子的浓度均随降水强度及降水量的增加而逐渐减少, 只是离子不同其降低的速率不同(表 7). 泰安降水离子的去除率顺序为 $F^- = Na^+ > Ca^{2+} > SO_4^{2-} > K^+ > Mg^{2+} > Cl^- > NO_3^- > NH_4^+$, 深圳降水的去除率顺序为 $Ca^{2+} > Na^+$

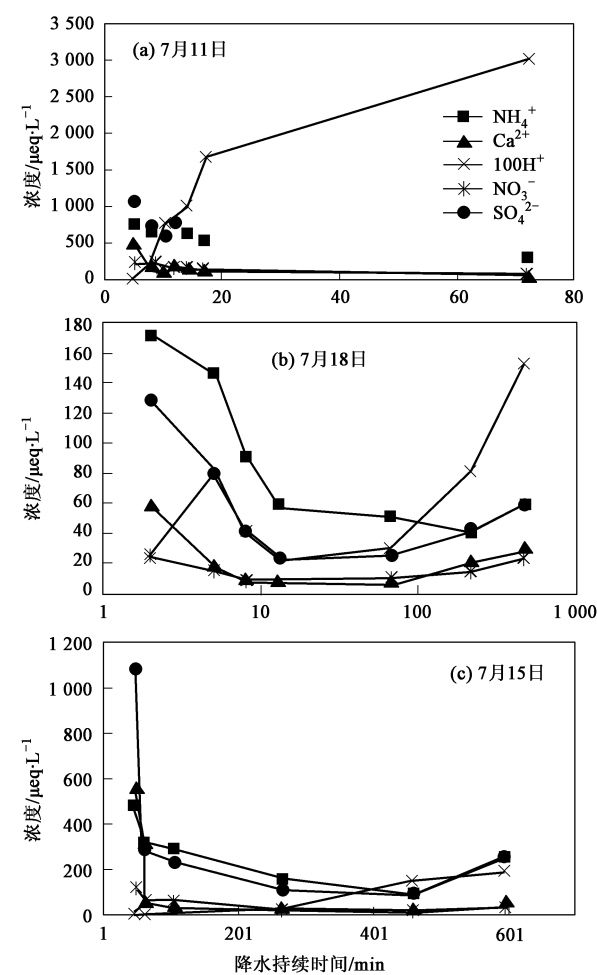
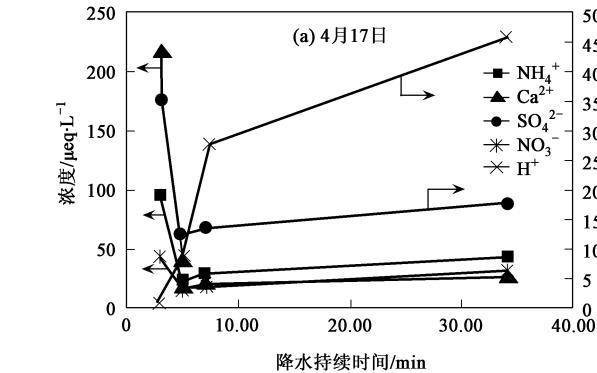


图 6 泰安降水过程中主要离子浓度变化

Fig. 6 Main composition changes of rainwater during precipitation process in Taian

$> \text{Mg}^{2+} > \text{F}^- > \text{K}^+ > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^-$. 在降水冲刷的过程中, 大气中存在的组分可以以颗粒态和气态 2 种形式进入降水^[11]. 去除效率高表示组分主要以颗粒态形式存在, 去除效率越低表明污染物以气态形式进入降水的比例越大. NO_3^- 主要以气



态 HNO_3 的形式进入降水^[7], 去除效率相对较小. NH_4^+ 可以分别以气态 NH_3 的形式或以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的形式存在于颗粒物上冲刷进入降水, 泰安和深圳两地降水 NH_4^+ 的去除效率都较小, 表明主要是通过气态形式进入降水. Ca^{2+} 和 Na^+ 主要存在于颗粒物上进入降水, 去除效率较大. SO_4^{2-} 既可以颗粒态进入降水, 也可以由 SO_2 进入降水后再氧化生成. 泰安降水 SO_4^{2-} 的去除效率较高, 主要以颗粒态形式进入降水, 深圳降水 SO_4^{2-} 去除效率较低, 由气态 SO_2 进入降水形成的贡献较大. 总体来讲因为大气颗粒物浓度更高, 泰安降水去除效率更高.

表 7 降水中云下冲刷所占比例 %

Table 7 Contribution percent of rain-out in Taian and Shenzhen/ %					
地区	电导率	F^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
泰安	74.6	89.6	76.2	76.1	81.6
深圳	58.4	84.7	75.1	62.2	72.1
地区	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
泰安	89.6	65.8	78.4	77.0	89.3
深圳	90.5	69.5	86.2	87.1	90.9

在降水过程中, 由于降水的冲刷作用可被清除的气态物质和颗粒物逐渐减少, 而 pH 逐渐降低, 证明云下冲刷过程均起到中和降水的作用, 随着降水的进行进入降水的组分逐渐减少, 中和能力减弱, 降水 pH 下降. 冲刷对降水的中和作用主要体现在开始阶段, 之后降水的 pH 趋于稳定, 接近降水形成时的酸度. 下面分别讨论气态污染物和颗粒物在云下冲刷中的作用.

一次降水过程中浓度最高的样品代表冲刷作用的最大贡献, 浓度最低的样品最近接云水中的浓度. 用自由酸度 $\text{H}^+ / (\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$ 来表示酸的中和情况^[16-18], 通过比较降水和颗粒物的自由酸度分析酸度是否在降水中发生了富集, 颗粒物对降水中的酸

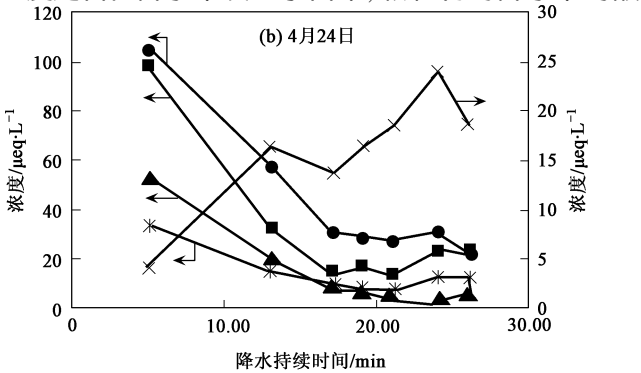


图 7 深圳降水过程中离子浓度变化

Fig. 7 Main composition changes of rainwater during precipitation process in Shenzhen

度的贡献^[7].

如表 8、表 9 所示,深圳和泰安大气颗粒物中都是 PM_{2.5} 的酸度高于 PM₁₀. 深圳和泰安降水分级采样中浓度最低样品的自由酸度都远高于浓度最高的样品,反应冲刷过程主要是中和作用.

如表 8 所示,深圳降水的酸度略高于浓度最低时的样品,说明云水酸度较高,当云下冲刷作用减弱时雨水变酸. 深圳降水的自由酸度高于颗粒物,酸性成分在降水中富集,说明还有气态污染物贡献了降水中的酸性物质,降水酸度有 1.3% 是由云下冲刷颗粒物贡献的,90.9% 的酸度来自于云中,7.8% 来自于云下酸性气体的贡献.

表 8 深圳降水和大气颗粒物自由酸度比较/ %

Table 8 Acidity of rainwater and atmospheric particles in Shenzhen/ %

PM ₁₀	PM _{2.5}	降水	离子浓度最高样品	离子浓度最低样品
0.36	1.34	27.97	1.23	25.42

如表 9 所示,泰安降水开始阶段降水基本被中和,云水具有一定酸度. 降水酸度低于云水酸度,表明云下冲刷过程起了中和作用,而降水的自由酸度低于颗粒物,表明酸性成分在降水中被中和,大气中的碱性气体(主要是 NH₃) 中和了降水中 93.7% 的酸.

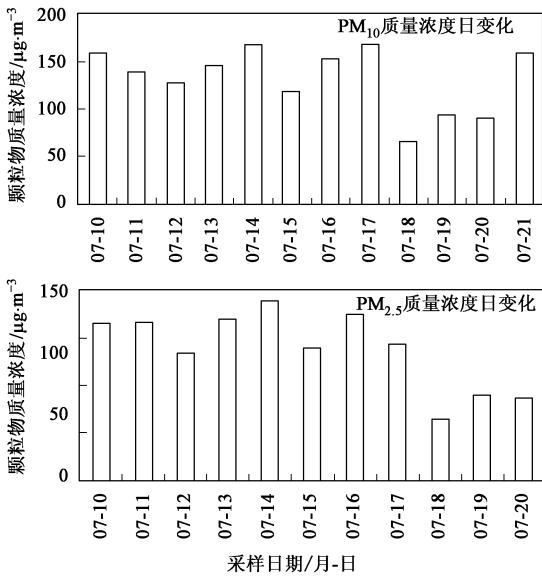


表 9 泰安降水和大气颗粒物自由酸度比较/ %

Table 9 Acidity of rainwater and atmospheric particles in Taian/ %

PM ₁₀	PM _{2.5}	降水	离子浓度最高样品	离子浓度最低样品
1.51	1.94	0.50	0.08	6.51

SO₄²⁻ 是降水和颗粒物上最重要的离子成分,由泰安和深圳降水自由酸度讨论的冲刷过程中颗粒物和气态污染物的贡献与前文由冲刷率讨论的降水中 SO₄²⁻ 来源结果一致. 泰安和深圳降水酸度都主要来自云水,云下冲刷过程主要起中和作用,冲刷过程中气态污染物的作用大于颗粒物. 两地降水化学性质的差别取决于云水酸度、大气颗粒物性质和大气中酸碱性气体差别的共同作用.

2.3 降水前后颗粒物组分的变化

2.3.1 降水前后颗粒物质量浓度的变化

采样期间泰安颗粒物质量浓度 24 h(采样时间为 08:00~次日 08:00)和 12 h(采样时间为 08:00~20:00, 20:00~次日 08:00)变化如图 8 所示,椭圆框表示有降水日. 降水对颗粒物的清除作用主要受降水量影响,总降雨量越大对颗粒物的清除作用越明显,18 日降水的雨量高于其它降水,占当月总降雨量的 41%,当日颗粒物浓度的降低也最明显. 降水后颗粒物的质量浓度重新上升.

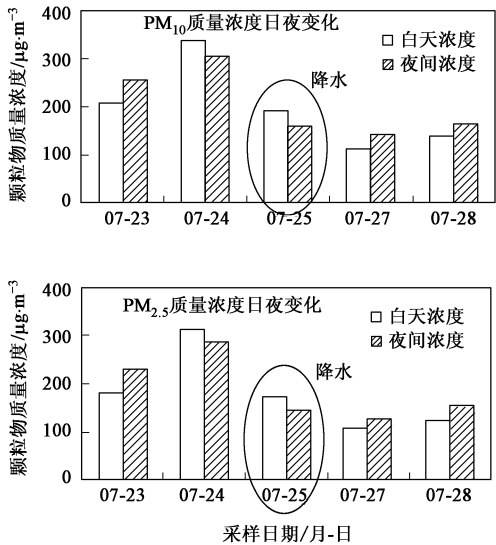


图 8 泰安颗粒物质量浓度日均值降水前后变化

Fig. 8 Changes of mass concentration of atmospheric particles before and after rain in Taian

与泰安降水一致,深圳降水日颗粒物日均值浓度相比降水前显著降低(图 9).

2.3.2 颗粒物上无机离子的变化

泰安雨天颗粒物上可溶性组分的大气浓度比晴天显著降低,表示降水对大气颗粒物的整体清除作用非常显著,如图 10 所示.

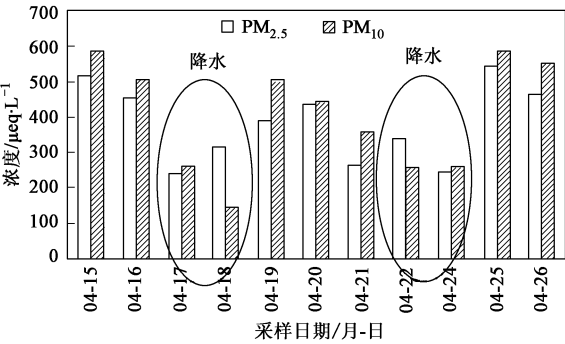


图 9 采样期间深圳颗粒物离子浓度变化

Fig.9 Change of mass concentration of atmospheric particles before and after rain in Shenzhen

深圳降水对颗粒物的清除作用不如泰安明显, 如图 11 所示. 由降水的总离子浓度和大气颗粒物浓度可知, 泰安的大气颗粒物浓度比深圳高很多, 大气颗粒物浓度越高, 降水对颗粒物的清除效果越显著. PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 中都有部分离子在雨天的浓度高于晴天, 变化不是非常显著, 可能这部分离子有别的来源, 受降水冲刷作用不大, 还需进一步研究.

2.3.3 颗粒物上元素成分的变化

晴天和雨天颗粒物上各元素的大气质量浓度差别反映了降水对元素的整体洗脱作用^[10, 19]. 泰安的研究表明, 除了 $PM_{2.5}$ 中的 Zn, 其它元素浓度均是晴天高于雨天, 如图 12 所示. 降水对 PM_{10} 中洗脱作用

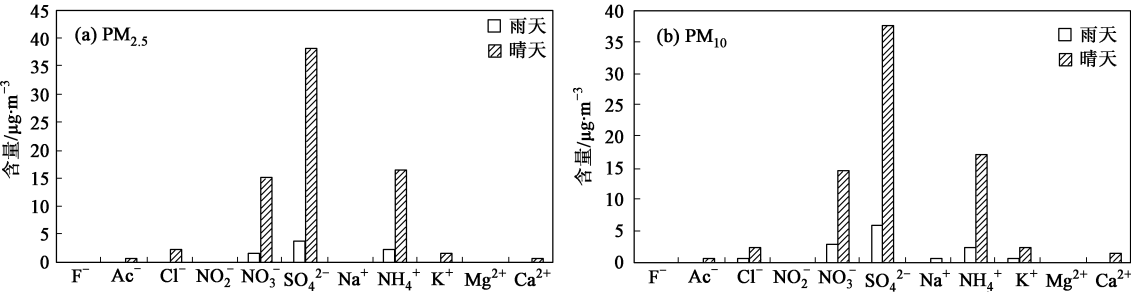


图 10 泰安大气颗粒物离子成份在降水前后变化

Fig. 10 Changes of mass concentration of soluble ions in atmospheric particles between clear day and rainy day in Taian

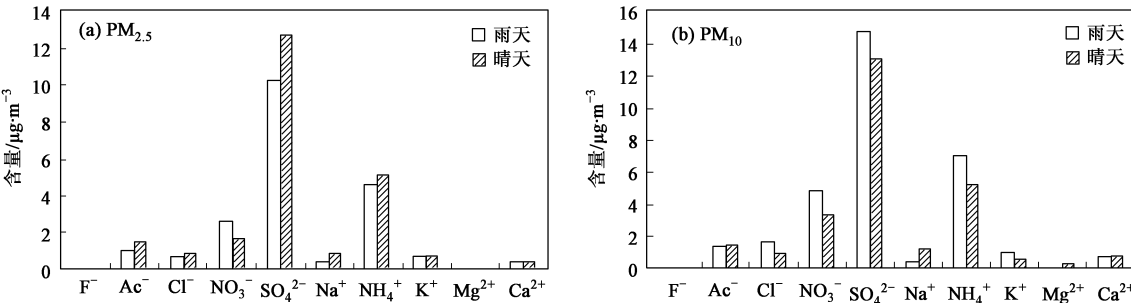


图 11 深圳颗粒物降水前后离子含量变化

Fig. 11 Change of mass concentration of soluble ions in atmospheric particles between clear day and rainy day in Shenzhen

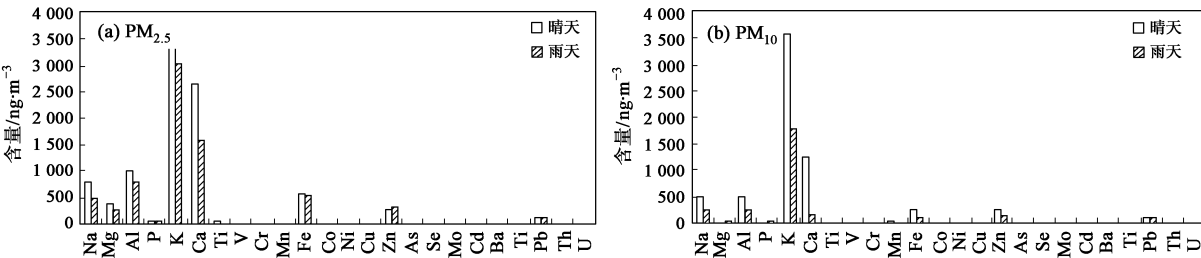


图 12 泰安颗粒物晴天和雨天上元素含量对比

Fig. 12 Comparison of element components in atmospheric particles between clear day and rainy day in Taian

较为显著的元素依次为: $\text{Co} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Th}$. 降水对 PM_{10} 中其它元素的清除效率相对比较接近. 在 $\text{PM}_{2.5}$ 中洗脱作用比较明显的元素依次是: $\text{Ca} > \text{Cu} > \text{Mg}$. 这 3 种元素洗脱作用相对其它元素非常显著, 这与其他研究结果不同^[15].

3 结论

(1) 泰安降水酸度高于酸雨判定标准, 但是降水和大气颗粒物污染严重; 深圳降水酸度低于酸雨判定标准, 水溶性离子浓度较低, 大气颗粒物污染相对较轻.

(2) 泰安和深圳降水过程中 pH 和离子浓度都逐渐降低. 在降水开始时对大气中各种组分的冲刷效率较高, 之后溶入的成份已经相对很少使得降水中离子浓度下降平缓, 接近降水形成时的酸度.

(3) 泰安和深圳降水中 Na^+ 和 Ca^{2+} 的去除效率较高, 说明主要存在于颗粒物上被降水冲刷; NH_4^+ 和 NO_3^- 去除效率较低, 说明主要以气态形式被降水冲刷. 泰安降水中的 SO_4^{2-} 主要以颗粒态形式进入降水, 深圳降水中的 SO_4^{2-} 由气态 SO_2 进入降水形成的贡献较大. 总体来讲因为大气颗粒物浓度更高, 泰安降水去除效率更高.

(4) 深圳和泰安大气颗粒物中都是 $\text{PM}_{2.5}$ 的酸度高于 PM_{10} . 深圳和泰安云水都有一定酸度, 降水冲刷过程主要是中和作用. 深圳降水云下酸性气体对降水酸度的贡献大于颗粒物. 泰安降水中大部分的酸被大气中的 NH_3 中和了. 两地降水化学性质的差别取决于云水酸度、大气颗粒物性质和大气中酸性气体差别的共同作用.

(5) 降水对大气颗粒物质量浓度、离子组分和元素组分都有显著清除作用.

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] 花日茂, 李湘琼. 我国酸雨的研究进展(综述)[J]. 安徽农业大学学报, 1998, 25(2): 206-210.

[3] 王文兴, 岳燕珍, 张婉华, 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.
[4] Tang A, Zhuang G S, Wang Y, *et al.* The chemistry of precipitation and its relation to aerosol in Beijing[J]. Atmospheric Environment 2005, 39: 3397-3406.
[5] Harrison R M, Casimiro A P. A comparative study of the ionic composition of rainwater and atmospheric aerosol: Implications for the mechanism of acidification of rainwater [J]. Atmospheric Environment, 1983, 17(12): 2539-2543.
[6] 杨书申, 邵龙义, 肖正辉, 等. 中国典型城市 2004 年大气质量及颗粒物浓度与气象条件关系分析[J]. 中原工学院学报, 2005, 16(5): 5-9.
[7] Plerson W R, Brachaczek W W, Gorse R A, *et al.* Acid Rain and Atmospheric Chemistry at Allegheny Mountain [J]. Environ Sci Technol, 1987, 21(7): 679-691.
[8] Kim M G, Kang M H, Park K J, *et al.* Evaluation of precipitation composition at urban and a rural area for the central Korean peninsula [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2001, 130: 439-444.
[9] 李中愚, 罗军, 祁洪喜, 等. 降水化学成分及其与 pH 值关系的探讨[J]. 环境科学与技术, 1998, 3: 5-8.
[10] 王玮, 王文兴, 赵德山, 等. 大气颗粒物与降水相互影响及其在酸雨形成中作用的探讨[A]. 见: 中国环境科学学会. 酸雨文集[C]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989. 58-70.
[11] 王艳, 葛福玲, 刘晓环, 等. 泰山降水化学及大气传输的研究[J]. 环境科学学报, 2006, 26(7): 1187-1194.
[12] 王艳, 葛福玲, 刘晓环, 等. 泰山降水的离子组成特征分析[J]. 中国环境科学, 2006, 26(4): 422-426.
[13] 牛文, 何凌燕, 胡敏. 深圳大气降水的化学组成特征[J]. 环境科学, 2008, 29(4): 1015-1019.
[14] Seinfeld J H, Spyros N P. Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change [M]. New York: Wiley, 2002.
[15] 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 378-379.
[16] Zhang G S, Zhang J, Liu S M. Chemical composition of atmospheric wet depositions from the Yellow Sea and East China Sea [J]. Atmospheric Research, 2007, 85: 84-97.
[17] 张龚, 曾光明, 蒋益民, 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.
[18] Sema T, Inceek S, Atimtay A T. Chemical composition of rainwater at EMEP station in Ankara, Turkey [J]. Atmospheric Research, 2002, 65: 77-92.
[19] 郭璇华, 高瑞英, 黄瑞毅, 等. 大气颗粒物中无机元素特性的研究[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(6): 59-51.