

近3年太原市夏季降水的化学特征研究

郭晓方¹, 崔阳¹, 王开扬¹, 何秋生^{1*}, 王新明²

(1. 太原科技大学环境与安全学院, 太原 030024; 2. 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, 广州 510640)

摘要: 本研究采集了2011~2013年太原市夏季66场降水样品, 分析了pH值、电导率和水溶性阴阳离子, 探讨了太原市夏季降水的化学组成及来源。结果表明, 近3年太原市夏季降水pH值范围为4.63~8.02, 加权平均值为5.19; 2011~2013年酸雨频率分别为37.0%、31.2%和17.4%。太原夏季降水的化学组成以 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Ca^{2+} 和 NH_4^+ 为主, 阴离子 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 加权平均浓度分别占阴离子总浓度的67.2%和22.0%, 阳离子 Ca^{2+} 和 NH_4^+ 加权平均浓度分别占阳离子总浓度的55.1%和29.0%; 降水中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Ca^{2+} 和 NH_4^+ 浓度水平随年度有明显的下降趋势。近3年 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 的当量浓度比分别为2.97、3.06和3.08, 平均值为3.02, 说明太原市夏季酸性降雨类型为硫酸和硝酸复合型, 且硝酸盐的贡献逐年增强。通过中和因子分析, 表明太原市夏季降水中 Ca^{2+} 和 NH_4^+ 对酸性中和起主导作用, 但 Mg^{2+} 的作用不可忽略。太原市夏季降水中水溶性化学组分主要与燃煤排放有关; 结合气团的后向轨迹分析表明太原市夏季降水主要受山西省内南部低空运行的短距离输送气团的控制; 西南和东南气团是太原市夏季降水中水溶性化学组分的主要来源。为了有效改善太原市的空气质量, 太原南部及本地焦化企业和燃煤电厂污染物的排放应给予关注。

关键词: 太原; 降水; 化学特征; 中和因子; 后向轨迹

中图分类号: X517 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)02-0388-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.02.003

Chemical Characteristics of 3-year Atmospheric Precipitation in Summer, Taiyuan

GUO Xiao-fang¹, CUI Yang¹, WANG Kai-yang¹, HE Qiu-sheng^{1*}, WANG Xin-ming²

(1. School of Environment and Safety, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China; 2. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The chemical characteristics of the precipitation in Taiyuan in summer of 2011–2013 were investigated. The results showed that the pH of precipitation varied from 4.63 to 8.02 with a volume-weighted mean of 5.19. The frequency of acid rain was 37.0%, 31.2% and 17.4%, respectively, in 2011–2013. SO_4^{2-} and NO_3^- were dominant anions in the precipitation, which accounted for 67.2% and 22.0% of the total anions, respectively. While Ca^{2+} and NH_4^+ were dominant cations in the precipitation, which accounted for 55.1% and 29.0% of the total cations, respectively. There were evident declining trends in the concentration of SO_4^{2-} , NO_3^- , Ca^{2+} and NH_4^+ in the precipitation over the study period. The mean ratio of SO_4^{2-} to NO_3^- in summer precipitation was 3.02, indicating that the acid rain was of sulfuric-nitrous mixed type, however, NO_3^- was very important for the acidity of rain water. Neutralization factors (NF) were calculated to show that Ca^{2+} and NH_4^+ were the predominant neutralizers in rainwater samples, but Mg^{2+} could also not be negligible. The correlation analysis revealed that coal combustion was the dominant source of chemical composition of rainwater in summer of Taiyuan. The back trajectory analysis demonstrated that the air pollutants of Taiyuan were from the local plants and the coal coking plants in the southern Taiyuan basin. However, to improve the air quality in this city, both industrial emissions from thermal power plants and coal coking plants in Taiyuan basin need to be controlled.

Key words: Taiyuan; precipitation; chemical characteristics; neutralization factors; backward trajectory

近年来,人们对降水酸化问题的关注不断增强,大气降水化学组成的研究受到广泛重视^[1]。大气降水过程是大气污染物的主要去除方式,降水的化学组成来源于雨滴形成过程中对云中气溶胶的溶解以及降水过程中对低层气溶胶的冲刷,近地表雨水化学组成与当地的大气污染组成有直接的相关性,能够反映大气环境特征及其污染状况^[2]。从20世纪80年代开始,国内大中城市逐步开展了降水中化学组成特征研究,结果表明我国降水中水溶性离子浓

度处在较高水平,尤其是致酸离子 SO_4^{2-} 和 NO_3^- ,这与我国以煤炭为主要的能源结构有关。胡敏等^[3]报道了 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 是北京降水中主要

收稿日期: 2014-07-29; 修订日期: 2014-09-23
基金项目: 国家自然科学基金项目(41172316, 41401584); 国家教育部重点项目(211026); 山西省青年科技研究基金项目(2011021025-2, 2014021035-2); 山西省回国留学人员科研项目(2011080); 太原科技大学校青年科技研究基金项目(20133004)

作者简介: 郭晓方(1984~),男,博士,讲师,主要研究方向为大气干湿沉降地球化学, E-mail: xf-170@163.com

* 通讯联系人, E-mail: heqs@tyust.edu.cn

的离子,平均浓度分别为 521、174、376 和 397 $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$, SO_4^{2-} 和 NO_3^- 是降水中主要的致酸组分. 艾东升等^[4]分析了上海市 2 年夏季降水化学特征,酸雨频率在 50% 以上,其中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 在降水中占的比例较高,表明上海大气环境中二次污染严重. 张林静等^[5]报道了沈阳市降水的化学组成, SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 是降水中主要的阴阳离子,其中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 主要来源于人为输入. 降水的化学组成研究表明燃煤排放成为我国降水中水溶性离子的主要来源^[6,7]. 据报道^[8],燃煤贡献了全国烟尘排放量的 70%, SO_2 排放量的 85%, NO_x 排放量的 67%, CO_2 排放量的 80%.

太原市是我国煤炭重工业城市,是全国空气污染最严重的城市之一^[9]. 近几年,太原市加大了大气污染防治力度,实行了严格的污染排放标准,空气质量有所好转. 2012 年主要污染物可吸入颗粒物和 SO_2 年均浓度与 2010 年相比分别下降了 10.1% 和 17.6%^[10]. 但由于特殊的地理位置和自然环境以及特殊的工业结构、能源结构等多种因素制约,太原市环境空气质量仍处于高污染水平. 如贾小花等^[11]报道了太原市采暖期 $\text{PM}_{2.5}$ 污染特征,与北京、天津、广州、南京、西安等城市采暖期 $\text{PM}_{2.5}$ 的平均质量浓度相比,太原市 $\text{PM}_{2.5}$ 污染最严重. Li 等^[12]通过航测报道了太原市近地面(0~1500 m)大气中 SO_2 浓度范围为 5.6~40 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,最大值接近国家环境空气质量 24 h 平均值一级标准值 50 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (GB 3095-2012). 张啸^[13]采集了 2013 年 7~11 月太原市降水,分析了降水中 16 种优控的 PAHs,结果表明雨水 $\sum 16\text{PAHs}$ 浓度为 25 542 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,其中溶解态为 15 751 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,颗粒态为 9 790 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,远高于国内外城市降水的报道水平. 降水过程是去除大气中污染物的重要途径之一,然而目前对太原市降水中化学特征研究还鲜见报道. 太原属于典型的温带大陆性气候,夏季降雨量占全年降雨量的 70% 左右,且太原夏季的降水受沙尘天气带来的碱性气溶胶的影响最小. 因此,本研究选取近 3 年太原夏季降水化学组成为对象,分析降水的酸性成因,探讨化学成分的主要来源,以期对太原市未来的大气环境治理提供参考.

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

太原市(111°30'~113°09'E, 37°27'~38°25'N)

位于山西省中央,太原盆地的北部,太原西、北、东三面环山,中、南部为河谷平原,全市整个地形北高南低呈簸箕形,平均海拔约 800 m. 太原市为典型的温带大陆性气候,年平均降水量为 420~456 mm,其中 70% 降雨量集中在夏季(6~8 月).

1.2 样品采集与分析

采样点地处太原市的西北部,采样器设置在太原科技大学科技楼楼顶,距地面高度约 30 m,周围较开阔,没有明显局地污染源,见图 1. 样品的采集与保存按照国家标准 GB 13580.2-1992《大气降水样品的采集与保存》规范执行. 采样使用 UNS130/E 降水降尘自动采样仪(Eigenbrodt). 采样仪器的漏斗和收集降水的聚乙烯塑料瓶在每次采样前均用去离子水清洗干净,避免降水样品受到污染. 在 2011~2013 年,每年 6~8 月采集降水,共收集 66 场降水(2011 年 27 场,2012 年 16 场,2013 年 23 场),获得 66 个降水样品.



图 1 采样点示意

Fig. 1 Location of the sampling site

每次降水结束后 1 h 内把样品取回实验室,用雷磁 PHS-3C 测定 pH 值;用 FE30K 型电导率仪(METTLER TOLEDO)测定 EC 值. 剩余样品用 0.45 μm 微孔滤膜过滤后于 4°C 冰箱保存. 采用离子色谱(Dionex ICS-90)检测降水中的主要阴离子(F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-})和阳离子(Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+}). 阴阳离子分析柱分别为 AS9-HC 和 SCS1,进样量为 10 μL . F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、

Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 的检测限分别为 0.05、0.03、0.01、0.01、0.03、0.05、0.10、0.10、0.10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

1.3 后向轨迹分析

后向轨迹是根据大气气团在一定时间内运动路径来分析降水气团的来源和传输途径^[14]。利用美国空气质量实验室(NOAA ARL)提供的GDAS数据,并运用TrajStat软件进行模拟计算(<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>)。以太原市万柏林区太原科技大学校园采样点(37.872°N, 112.486°E)为起点,对近3年太原市夏季66次降水气团来源做降水云团500 m高度以上48 h的后向轨迹分析^[15]。

1.4 数据质量控制

离子平衡是对降水化学组分数据质量评价的重要参数,根据美国环境保护署规定,离子浓度范围在50~100 $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,可接受的离子差为30%~60%;离子浓度>100 $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,可接受的离子差为15%~30%。按该标准对66场降水样品进行检查,有10场降水的阴阳离子偏差超过了可接受的范围,其余降水样品阴阳离子偏差都小于30%。近3年研究期间降水的雨量加权阴阳离子总浓度比值为94%,说明本研究阴阳离子基本平衡,分析过程不存在主要离子的缺失。

2 结果与讨论

2.1 降水的pH值和电导率特征

图2显示了2011~2013年太原市夏季降水的pH值频率分布与降雨量的关系。降水pH值范围为4.63~8.02,降水量加权平均pH值为5.19。在降水pH值的分组中,pH>7.0的pH范围降雨频率达到31.8%,但相对应的降水量只占总降雨量的12.6%;pH<5.6的酸雨发生频率为28.7%,相对应的降水量却占到总降雨量的59.6%。降水pH值反映了阴阳离子平衡的结果,降水中离子在不同的降雨量下具有不同的去除方式。当降雨量较小时,可能主要以云下冲刷为主,颗粒物中碱性物质对降水酸度起到缓冲作用,降水pH值较高;当降雨量大时,在降雨的中后期,起中和作用的碱性颗粒冲刷殆尽,降水主要反映了云水特征,表现出较强的酸性^[4,16]。

2011年夏季27场降水的pH值范围在4.77~7.21之间,降水量加权平均pH值为5.21,有10场降雨pH值在5.6以下,酸雨的发生频率为37.0%。

2012年夏季16场降水pH值范围在4.74~8.02之间,降水量加权平均pH值为5.13,有5场降水pH值在5.6以下,酸雨的发生频率为31.2%。2013年夏季23场降雨pH值范围在4.63~7.95之间,降水量加权平均pH值为5.20,有4场降雨pH值在5.6以下,酸雨的发生频率为17.4%。以上分析表明近3年太原市夏季降水酸雨的发生频率有降低的趋势,这与近几年山西省环境状况公报^[17]结果相一致。

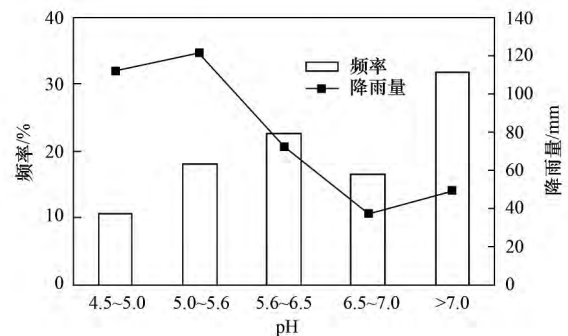


图2 太原市近3年夏季降水pH值频率分布与降雨量
Fig. 2 Frequency distribution of pH and rainfall amount in precipitation in summer of Taiyuan 2011-2013

降水样品电导率数值与雨水中阴离子当量(A_E)和阳离子当量(C_E)总和呈正相关(图3),说明降水电导率主要是由降雨中水溶性离子组分贡献的。降水样品电导率在27.1~1021 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 之间,降水量加权平均值为69.6 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,不同降雨事件的电导率差别很大,这可能与降雨量、降雨频率以及降雨期间大气污染状况有关。太原市夏季降雨电导率远高于我国降水背景点瓦里关山的平均电导率14.8 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ^[18];另外,也高于同处于北方城市北京平均电导率52.2 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ^[3],这反映出太原市大气污染显著。

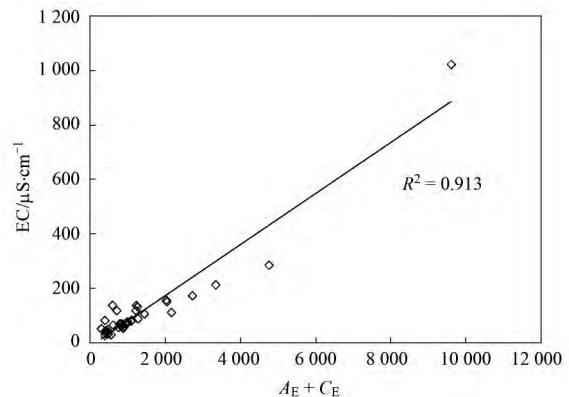


图3 太原市近3年夏季降水EC与阴阳离子当量之和的相关性
Fig. 3 Correlation of EC and the total ions concentration in precipitation in summer of Taiyuan 2011-2013

2.2 降水中的阴、阳离子浓度特征及年度变化

从表 1 可知,太原市 2011~2013 年夏季降雨中降雨量加权离子平均浓度大小顺序为: $\text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Mg}^{2+} > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{F}^- > \text{K}^+$. SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 是太原市夏季降水中最主要的离子, 加权平均浓度分别为 $299.2 \mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $264.9 \mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$, 对离子总浓度贡献分别为 32.3% 和 28.6%. 而 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 Na^+ 、 F^- 和 K^+ 分别占离子总浓度的 15.2%、10.7%、4.6%、3.3%、2.4%、1.7% 和 1.1%. SO_4^{2-} 浓度显著高于其他阴离子, 占阴离子总浓度的 67.2%; NO_3^- 对无机阴离子总量贡献为 22.0%, 表明该区致酸性物质主要是硫酸盐和硝酸盐. 阳离子中 Ca^{2+} 浓度最高,

占阳离子总浓度的 55.1%; NH_4^+ 对无机阳离子总量贡献为 29.0%. 以上结果表明, SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 是太原夏季降雨的主导离子.

2011 年夏季降雨中 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 加权平均浓度分别为 370.9 、 326.7 、 124.7 和 $161.7 \mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$, 而 2013 年分别为 240.0 、 263.5 、 77.9 和 $109.7 \mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$, 与 2011 年相比, 降低幅度分别达 35.3%、19.3%、37.5% 和 32.2%. 从图 4 可以看出, 近 3 年太原市夏季降水降雨量变化趋势平稳, 然而, 降雨中 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 浓度水平在年度间有明显的下降趋势. 这可能与近几年太原市大力调整产业结构和能源结构导致空气中主要污染物浓度总体呈下降趋势有关^[10].

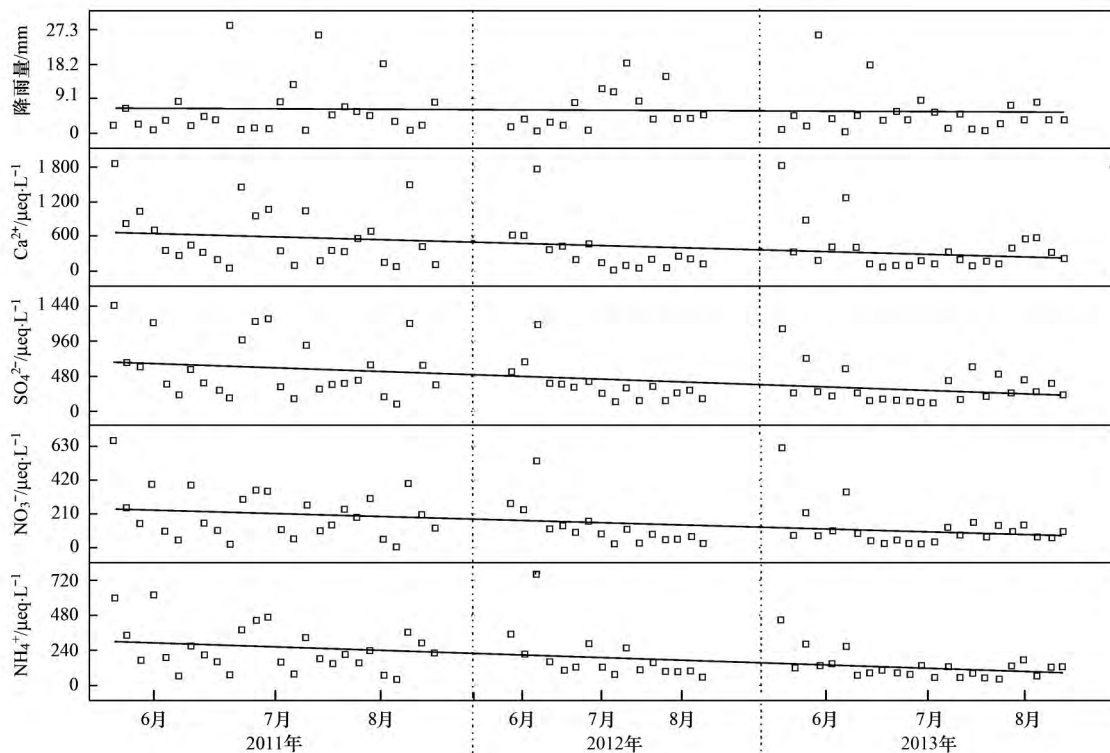


图 4 太原市近 3 年夏季降雨中主要离子浓度及降雨量变化

Fig. 4 Trends of VWM concentrations of major ions in precipitations and rainfall amount in summer of Taiyuan 2011-2013

将太原 2011~2013 年夏季降雨的 pH、离子浓度和我国其他地区比较(见表 1). 太原市夏季降雨加权平均 pH 值呈弱酸性, 高于我国南方酸雨城市, 如上海(4.68) 和广州(4.34); 但远低于同处的北方城市, 如北京(6.00)、沈阳(6.89) 和西安(5.83) 表明太原市夏季降雨受到酸性物质的污染.

太原市夏季降雨中离子总浓度水平与同处于北方的城市, 如西安、北京和沈阳等相当, 总体水平较高; 与上海和广州等沿海城市相比, 太原市夏季降雨离子总浓度水平为上海和广州的 2.6 倍和 2.3

倍, 说明太原夏季降雨污染程度要比南方城市严重得多, 这与太原与上海、广州不同的气候条件和能源结构有重要的关系. 太原夏季降雨 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 浓度与西安接近, 略低于北京和沈阳, 但远高于上海和广州等南方城市. 广州和上海位于亚热带季风气候区内, 夏季降水量大, 降水频繁, 污染物不易在空气中累积; 而太原虽然近几年环境空气质量得到改善, 但还是我国传统的能源重化工基地, 燃煤向大气中排放污染物浓度较高^[13], 各种污染物容易在大气中累积, 导致降雨中离子浓度较高.

表 1 太原市 2011~2013 年夏季降水雨量加权离子平均浓度与其他地区比较/ $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$

地区	降雨期	pH	F^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	K^+	Mg^{2+}	Na^+	NH_4^+	$\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$
太原	2011~2013 年夏季	5.19	15.8	31.0	99.2	299.2	264.9	10.5	42.2	22.4	140.9	3.0
上海 ^[4]	2009 年夏季	4.68		42.6	48.1	102.5	39.3	4.5	9.6	11.3	97.9	2.1
丽江 ^[19]	2006 年夏季			39.4	12.9	262.7	150.5	14.6	19.2	27.0		20.4
广州 ^[6]	2005 年夏季	4.34	11.7	15.6	46.7	162.1	91.4	8.1	7.5	13.9	54.6	3.5
西安 ^[20]	2009 年夏季	5.83	6.9	39.3	67.5	303.6	225.6	13.7	37.6	30.3	171.0	4.5
北京 ^[21]	2001~2005 年	6.00	15.4	34.9	106.0	314.0	209.0	13.8	48.4	22.5	236.0	3.0
沈阳 ^[5]	2007 年	6.89	58.1	85.0	73.9	330.0	291.2	15.0	66.9	39.9	175.1	4.5

2.3 降雨酸性成因

SO_4^{2-} 和 NO_3^- 是降雨中的主要的致酸因素,主要来自人为排放的 SO_2 和 NO_x . 太原夏季降水 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的雨量加权平均浓度比值为 3.02,最小值 1.44,最大值 12.7,与 1987 年相比($\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 为 19.02)^[22] 降低幅度达 84%,说明近几年太原市夏季雨水中的主导酸性离子仍是 SO_4^{2-} ,但是 NO_3^- 的贡献在增强. 这与我国其他城市降水中 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 当量比保持下降的趋势是一致的,如 1997~2007 年上海市降水中 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 当量比已经从 1997 年的 7.42 下降到 2007 年的 3.33^[4].

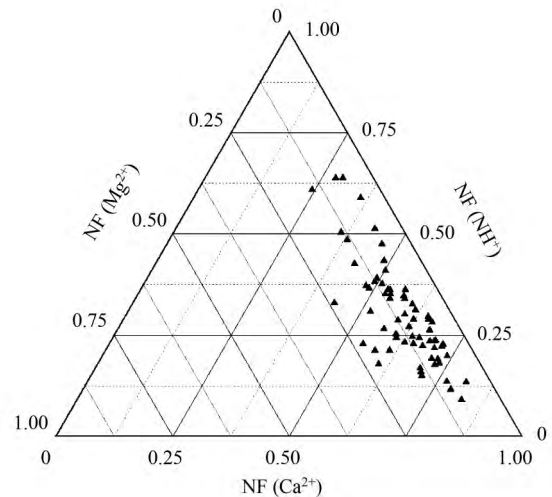
太原市夏季雨水 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 当量比与国内其他城市相比处于中等水平(表 1),说明太原市夏季降雨为硫酸和硝酸复合型. 这与太原市近年来污染企业的搬迁、能源结构调整以及燃煤脱硫等控制措施有关,表现在 SO_2 排放得到较好控制,据统计,太原市大气中 SO_2 年均浓度从 2009 年的 $0.075 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 降到了 2012 年的 $0.056 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$; 另外,太原市城区机动车保有量快速增长,机动车尾气污染较为突出,城市大气中 NO_2 年均浓度从 2009 年的 $0.022 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 升高到了 2012 年的 $0.026 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ^[10]. 以上分析表明,太原市夏季降雨酸度仍以硫酸型为主,但硝酸型对降雨酸化的贡献逐年增强.

在我国北方城市降水中,降水酸度被碱性颗粒物中的 CaCO_3 和 CaO 中和现象较为普遍^[23]. 以往研究认为 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 和 Mg^{2+} 是主要中和降雨酸性的离子. 为了评价各种碱性物质对降雨酸度的中和作用,采用 Possanzini 提出的中和因子(neutralization factor)算法^[24]:

$$\text{NF}_x = \frac{[X]}{[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]}$$

式中, NF 为中和因子, X 为需要评价的离子,各离子单位为 $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$.

太原夏季降雨中 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 和 Mg^{2+} 的加权平均中和因子分别为 0.66、0.35 和 0.10,这说明太原降雨中,起主要中和作用的是 Ca^{2+} 和 NH_4^+ , Mg^{2+} 的中和作用相对较小. 图 5 显示采样期间所有降雨样品 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 和 Mg^{2+} 对酸性中和的贡献, Ca^{2+} 对降雨酸性中和的贡献均高于 75%, NH_4^+ 对酸性中和贡献除了 4 次降雨外,其他均高于 25%,而 Mg^{2+} 对酸性中和贡献均处于 25% 以下. 虽然,太原降雨中 Ca^{2+} 和 NH_4^+ 对酸性中和起主导作用,但 Mg^{2+} 的作用不可忽略.

图 5 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 中和因子三角图Fig. 5 Triangular diagrams of NF for Ca^{2+} , Mg^{2+} and NH_4^+

2.4 降水中离子相关关系及来源

表 2 中计算了降雨中离子之间的相关系数. SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的相关系数为 0.951,这可能由于它们的前体物 SO_2 和 NO_x 有一定的共同来源以及相似的光化学反应途径. 同时, SO_4^{2-} 还与 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 具有很好的相关性,说明具有相同来源且 SO_4^{2-} 在大气中主要以 CaSO_4 和 MgSO_4 的形式存在. NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的相关性较好,相关系数分别为 0.772 和 0.851,其他地区研究发现 NH_4^+ 主要来源

于农业生产、生物质燃烧、动物排泄物释放等^[25],但在太原,煤燃烧、煤气化和煤焦化等过程中废气的泄漏可能是其主要来源^[26], NH_4^+ 在大气中可能主要以 NH_4NO_3 和 NH_4SO_4 的形式存在。 F^- 与 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 相关性较好,相关系数分别为 0.635 和 0.682,说明太原夏季降雨中 F^- 与燃煤排放有关,这

与田晶等^[20]研究西安降水 F^- 来源分析结果相一致。 Na^+ 与 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 相关系数均在 0.8 以上,但与海洋源 Cl^- 的相关系数只有 0.513,这可能由于太原作为内陆城市,东面有太行山脉的阻挡,使太原市受海洋气团的影响较小, Na^+ 与 Cl^- 主要受本地排放源的影响。

表 2 近 3 年太原夏季降水离子组分的相关关系¹⁾ ($n=66$)

Table 2 Correlation coefficients among ionic constituents in precipitation in summer of Taiyuan 2011–2013

	Na^+	K^+	Mg^{2+}	NH_4^+	Ca^{2+}	F^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
Na^+	1								
K^+	0.572 **	1							
Mg^{2+}	0.948 **	0.688 **	1						
NH_4^+	0.734 **	0.603 **	0.764 **	1					
Ca^{2+}	0.847 **	0.632 **	0.925 **	0.788 **	1				
F^-	0.658 **	0.719 **	0.743 **	0.607 **	0.722 **	1			
Cl^-	0.513 **	0.235	0.404 **	0.516 **	0.317 **	0.384 **	1		
NO_3^-	0.799 **	0.625 **	0.892 **	0.851 **	0.955 **	0.682 **	0.318 **	1	
SO_4^{2-}	0.816 **	0.537 **	0.889 **	0.772 **	0.951 **	0.635 **	0.230	0.951 **	1

1) ** 表示 0.01 水平上显著相关; * 表示 0.05 水平上显著相关

3 气团后向轨迹分析

本研究以太原市万柏林区太原科技大学采样点 (37.872°N , 112.486°E) 为起点,对 2011~2013 年太原夏季 66 场降雨气团来源做了降雨云团 500 m 高度 48 h 的后向轨迹分析。从表 3 可知,太原降水气团主要来自西南和东南气团,降雨次数占到总降雨次数的 86%,降雨量更是占到总降雨量的 89%,说明影响太原市夏季降水化学成分的降雨气团主要

来源于太原市西南方向,次要来源于太原市东南方向。受西南气团和东南气团影响的降雨主要水溶性离子浓度远低于西北气团,这主要由于西北气团影响太原夏季降雨的降雨量均较小,受局地污染源的影响较大,因此降雨主要离子浓度均较高。

近 3 年太原市夏季 19 次酸性降雨事件中有 11 次来源于太原市的西南方向,有 5 次来源于太原的东南方向。分析西南和东南方向气团后向轨迹发现(图 6),气团轨迹运行高度较低(低于 500 m),气团

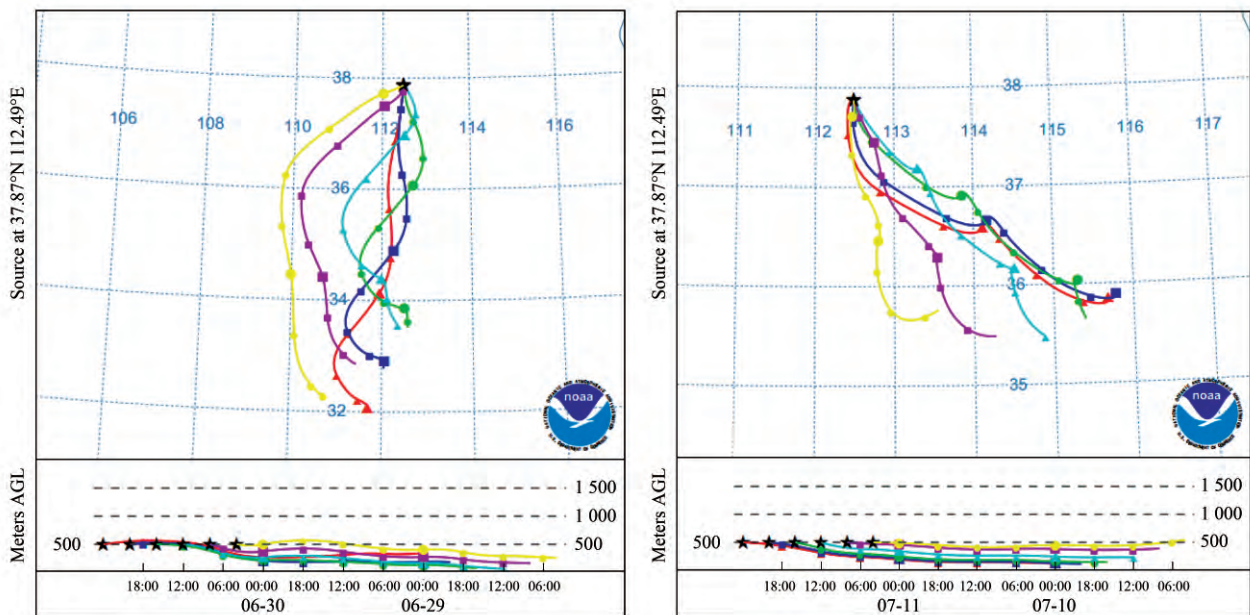


图 6 太原市夏季酸性降水气团的典型后向轨迹

Fig. 6 Typical air mass backward trajectories of acid precipitation in summer of Taiyuan

轨迹运行路径较短,说明太原市区主要受到山西省内南部低空运行的短距离输送气团的控制.结合山西省地形分析,东面分布太行山脉,大部分海拔在1200 m以上,西面有吕梁山的阻挡,大部分海拔在1000 m以上.西南气团沿太原盆地到达太原,沿途经过临汾、孝义、介休和汾阳等山西省的主要焦化区域,在此区域的焦炭产量占到山西省总产量的70%以上,空气污染较为严重.东南气团经

山西的晋城、长治和晋中等地,在此区域分布有大型火力发电厂(阳城电厂、漳泽电厂等)和焦化企业,大气中污染物的浓度也较高.另外,除了远距离输送外,太原市本地污染源对夏季降雨中水溶性离子的贡献也较大.总之,太原市夏季降雨中水溶性离子污染主要受到汾河流域,特别是太原盆地焦化厂、热电厂等企业排放污染物的扩散与输送的影响.

表3 不同来源气团降水 pH 值和主要离子加权平均浓度

Table 3 The pH value and ionic concentrations of precipitation samples with air masses from four typical transport pathways in Taiyuan

气团来源	降雨数 /次	降雨量 /mm	pH	SO ₄ ²⁻ /μeq·L ⁻¹	NO ₃ ⁻ /μeq·L ⁻¹	Ca ²⁺ /μeq·L ⁻¹	NH ₄ ⁺ /μeq·L ⁻¹
西南	40	246.5	5.15	285.6	90.0	246.9	131.4
东南	17	103.6	5.27	346.3	127.2	283.7	166.8
东北	4	34.0	5.18	202.1	44.4	180.8	69.5
西北	5	9.1	5.40	494.1	234.1	637.3	226.8

4 结论

(1) 近3年太原市夏季降水 pH 值范围为 4.63~8.02,加权平均值为 5.19,2011~2013 年酸雨频率分别为 37.0%、31.2%和 17.4%.降水的化学组成以 SO₄²⁻、NO₃⁻、Ca²⁺和 NH₄⁺为主,阴离子 SO₄²⁻和 NO₃⁻加权平均浓度分别占阴离子总量的 67.2%和 22.0%,阳离子 Ca²⁺和 NH₄⁺加权平均浓度分别占阳离子总量的 55.1%和 29.0%.太原市夏季降水中 SO₄²⁻、NO₃⁻、Ca²⁺和 NH₄⁺浓度水平随年度有明显的下降趋势.

(2) SO₄²⁻和 NO₃⁻是太原夏季降水的主要致酸离子,降水 SO₄²⁻/NO₃⁻为 3.02,说明太原市夏季酸性降雨类型为硫酸和硝酸复合型,并且硝酸盐的贡献逐年增强,值得重点关注.太原市夏季降雨中 Ca²⁺和 NH₄⁺对酸性中和起主导作用,但 Mg²⁺的作用不可忽略.

(3) 太原市夏季降雨中水溶性化学组分主要与燃煤排放有关.气团的后向轨迹表明太原市夏季降雨主要受山西省内南部低空运行的短距离输送气团的控制,西南和东南气团是太原市夏季降雨中水溶性化学组分的主要来源.为了改善太原市的空气质量,太原盆地焦化企业和燃煤电厂污染物的排放应给予关注.

参考文献:

- [1] Zhang X Y, Jiang H, Zhang Q X, *et al.* Chemical characteristics of rainwater in northeast China, a case study of Dalin [J]. *Atmospheric Research*, 2012, **116**: 151-160.
- [2] 刘君峰,宋之光,许涛.广州地区雨水化学组成与雨水酸度

主控因子研究[J]. *环境科学*, 2006, **27**(10): 1998-2002.

- [3] 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.
- [4] 艾东升,郑祥民,周立旻,等.近2年上海市夏季降水地球化学特征研究[J]. *环境科学*, 2010, **31**(9): 2002-2009.
- [5] 张林静,张秀英,江洪,等.沈阳市降水化学成分及来源分析[J]. *环境科学*, 2013, **34**(6): 2081-2088.
- [6] Huang D Y, Xu Y G, Peng P A, *et al.* Chemical composition and seasonal variation of acid deposition in Guangzhou, South China: Comparison with precipitation in other major Chinese cities [J]. *Environmental Pollution*, 2009, **157**(1): 35-41.
- [7] Xiao H W, Xiao H Y, Long A M, *et al.* Chemical composition and source apportionment of rainwater at Guiyang, SW China [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2013, **70**(3): 269-381.
- [8] You C F, Xu X C. Coal combustion and its pollution control in China [J]. *Energy*, 2010, **35**(11): 4467-4472.
- [9] Xie R K, Seip H M, Wibetoe G, *et al.* Heavy coal combustion as the dominant source of particulate pollution in Taiyuan, China, corroborated by high concentrations of arsenic and selenium in PM₁₀ [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, **370**(2-3): 409-415.
- [10] 太原市环境保护局.太原市环境空气质量公报[EB/OL]. <http://www.tyshbj.com.cn/hbj/hjjc/index.asp?leibie=%B4%F3%C6%F8%BC%E0%B2%E2>, 2010-2012.
- [11] 贾小花,解静芳,马翔,等.太原市冬季PM_{2.5}水溶性组分污染特征分析[J]. *中国环境科学*, 2013, **33**(4): 599-604.
- [12] Li W J, Shi Z B, Zhang D Z, *et al.* Haze particles over a coal-burning region in the China Loess Plateau in winter: Three flight missions in December 2010 [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2012, **117**, D12306, doi: 10.1029/2012JD017720.
- [13] 张啸.太原市雨水中PAHs的污染特征及来源分析[D].太原:太原科技大学,2014.

- [14] Shen Z X , Zhang L M , Cao J J , *et al.* Chemical composition , sources , and deposition fluxes of water-soluble inorganic ions obtained from precipitation chemistry measurements collected at an urban site in northwest China [J]. *Journal of Environmental Monitoring* , 2012 , **14**(11) : 3000-3008.
- [15] Walker J T , Aneja V P , Dickey D A. Atmospheric transport and wet deposition of ammonium in North Carolina [J]. *Atmospheric Environment* , 2000 , **34**(20) : 3407-3418.
- [16] 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**(12) : 1590-1596.
- [17] 山西省环境保护厅. 山西省环境状况公报[EB/OL]. <http://www.sxhb.gov.cn/news.do?action=info&id=25400> , 2010-2013.
- [18] 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.
- [19] 李宗省, 何元庆, 贾文雄, 等. 丽江市夏季降水化学组成分析[J]. *环境科学* , 2009 , **30**(2) : 362-367.
- [20] 田晶, 沈振兴, 张琨, 等. 西安市春、夏季大气降水的化学组成和来源分析[J]. *西安交通大学学报* , 2011 , **45**(5) : 108-113.
- [21] Yang F , Tan J , Shi B Z , *et al.* Five-year record of atmospheric precipitation chemistry in urban Beijing , China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics* , 2012 , **12**(4) : 2025-2035.
- [22] 冯养云. 山西省大气降水水质评价[J]. *环境监测管理与技术* , 2003 , **15**(4) : 23-25.
- [23] Larssen T , Carmichael G R. Acid rain and acidification in China: the importance of base cation deposition [J]. *Environmental Pollution* , 2000 , **110**(1) : 89-102.
- [24] Possanzini M , Buttini P , Di Palo V. Characterization of a rural area in terms of dry and wet deposition [J]. *Science of the Total Environment* , 1988 , **74**: 111-120.
- [25] 肖红伟, 肖化云, 王燕丽, 等. 典型污染城市 9 d 连续大气降水化学特征: 以贵阳市为例[J]. *环境科学* , 2010 , **31**(4) : 865-870.
- [26] Xie R K , Seip H M , Liu L , *et al.* Characterization of individual airborne particles in Taiyuan City , China [J]. *Air Quality , Atmosphere & Health* , 2009 , **2**(3) : 123-131.