

降水中硝硫根比与污染源的相关性

屈崛 何良师 杨洋

(湖南省湘西生态环境监测中心, 湖南 湘西 416000)

【摘要】“十三五”期间,湘西州吉首市通过淘汰落后生产线、能源改造、“气化湘西”工程建设等总量减排和“蓝天保卫战”措施狠抓大气污染防治工作,空气中二氧化硫浓度维持在较低水平,是吉首市降水未发生酸雨的主要原因。虽然由于机动车数量增加,机动车排气污染呈加重态势,导致降水中制酸物质硝酸盐对降水酸度的贡献呈加重趋势,但通过淘汰黄标车和老旧车、提高燃油品质、鼓励使用新能源汽车和绿色出行等各种污染控制措施,吉首市二氧化氮基本保持稳定,这也是吉首市酸雨污染维持良好状况的原因之一。

【关键词】硝硫根; 污染; 检测

“十三五”期间,湘西州吉首市降水化学组成中硫酸根离子和硝酸根离子当量浓度之比在1.48~2.19之间,硫酸根浓度比值总体呈不显著性下降趋势,硝酸根浓度比呈不显著上升均势。由此可见随着“十三五”期间,湘西州吉首市通过淘汰落后生产线、能源改造、“气化湘西”工程建设等总量减排和“蓝天保卫战”措施狠抓大气污染防治工作,空气中二氧化硫浓度维持在较低水平,而由于机动车数量增加,机动车排气污染呈加重态势,机动车尾气氮氧化物排放量的增加,导致降水中制酸物质硝酸盐对降水酸度的贡献呈加重趋势。

一、监测概况

(一) 监测点位

“十三五”期间,湘西州吉首市按照国家及湖南省有关酸雨监测的相关要求,开展了降水监测工作,湘西州降水监测点位1个,位于湖南省湘西生态环境监测中心(原湘西州环境监测站)。

(二) 监测项目

降水(雪)监测逢雨必测,监测项目有降雨(雪)量、pH值、电导率、硫酸根、硝酸根、氟离子、氯离子、铵离子、钙离子、镁离子、钠离子、钾离子。

(三) 评价标准

执行《酸沉降监测技术规范》(HJ/T165-2004)。以pH值5.6作为划分酸雨的界限,pH值低于5.6的降水即为酸雨。

(四) 评价方法

评价因子主要有降水pH值、酸雨频率、离子浓度、降水量等。

1. 降水pH平均值的计算。降水pH平均值采用氢离子 $[H^+]$ 雨量加权法计算,其计算公式如下:

$$pH_{\text{平均}} = -\log[H^+]_{\text{平均}}$$

$$[H^+]_{\text{平均}} = \frac{\sum [H^+]_i \times V_i}{\sum V_i}$$

式中, $pH_{\text{平均}}$:单一测点月、季或年度平均值,无量纲;

$[H^+]_i$:第*i*次降水氢离子摩尔浓度,mol/L;

V_i :第*i*次降水的降水量,mm。

2. 离子平均浓度计算。各离子平均浓度按雨量加权算术平均值计算,其计算公式如下:

$$[X] = \sum ([X_i] \cdot V_i) / \sum V_i$$

式中, $[X_i]$:第*i*次降水某离子的浓度,mg/L;

V_i :第*i*次降水的降水量,mm。

3. 酸雨频率的计算:

$$\text{酸雨频率} = (\text{酸雨样本数} / \text{降水总样本数}) \times 100\%$$

二、2020年降水监测结果与评价

(一) 降水pH值和酸雨频率

2020年,湘西州共采集降水样品90个,无酸雨样品,酸雨频率0%,与上年相当;单次降水样品pH值在5.71~7.14之间,最低出现在1月降水中。降水年均值为6.19,比上年(6.27)下降0.08个pH个单位,属非酸雨区。

(二) 降水离子组分

2020年吉首市城市降水的离子组成成分分析结果表明,降水中主要阳离子为铵根离子和钙离子,分别占总离子当量的32.7%和16.1%;主要阴离子为硫酸根和硝酸根,分别占总离子当量的23.6%和15.1%。与上年相比,阳离子当量浓度中铵离子、钙离子、镁离子、钠离子、钾离子均有所降低;阴离子

表1 2020年吉首市降水化学组分监测结果统计表

单位: $\mu\text{eq/L}$ (电导率为 ms/m)

评价指标	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	F^-	NH_4^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+
统计结果	26.46	16.94	5.35	1.58	36.67	18.00	3.83	1.54
评价指标	Na^+	$\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$	$\Sigma \text{A}^+/\Sigma \text{B}^-$	$(\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-) / \Sigma \text{B}^-$		$\text{Ca}^{2+} / \Sigma \text{A}^+$	$\text{NH}_4^+ / \Sigma \text{A}^+$	电导率
统计结果	1.74	1.56	1.23	0.86		0.29	0.59	1.01

表2 2020年吉首市降水监测结果月度统计表

评价指标	1月	2月	3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月
降水量 (mm)	70.9	60.8	69.2	21	198.8	135.1	384.7	124.7	402	87.5	31.4	17.7
降水样品数 (个)	8	7	5	3	12	10	10	6	15	9	3	2
pH 最小值	5.71	5.85	5.75	6.58	6.37	6.14	5.75	6.05	5.72	6.04	6.68	6.01
pH 最大值	6.55	6.82	6.72	6.95	7.05	6.95	6.84	6.47	7.14	6.85	6.94	7
pH 月均值	6.1	6.26	5.96	6.7	6.72	6.51	6.1	6.2	6.05	6.35	6.82	6.51
酸雨量 (mm)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
酸雨样品数 (个)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
pH<4.5 样品数	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
酸雨 pH 均值	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
酸雨发生频率 (%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
酸雨占总雨量 (%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

当量浓度中硫酸根、硝酸根、氟离子有所降低, 氟离子当量浓度不变。

降水中阴离子当量浓度由高到低依次为硫酸根离子>硝酸根离子>氯离子>氟离子, 其中硫酸根离子所占比例最大 (52.6%), 其次为硝酸根离子 (33.7%), 二者比例之和达 86.3%, 为阴离子的主要成份。阳离子浓度由高到低依次为铵离子>钙离子>镁离子>钠离子>钾离子, 其中铵离子所占比例最大 (59.4%), 其次为钙离子 (29.1%), 二者比例之和达 88.5%, 为阳离子的主要成份, 结果详见见表1。

从降水离子组成的统计结果看, 硫酸根离子与硝酸根离子当量浓度占阴离子当量浓度总和的 86.3%,

表明降水污染的主要来源是硫酸根离子和硝酸根离子的前驱物二氧化硫和氮氧化物。其中, 硫酸根离子与硝酸根离子当量浓度比为 1.56:1 (2019 年为 1.48:1), 硫酸盐依然是吉首市城市降水中的主要致酸物质。

(三) 年内时空变化分布规律分析

湘西州的降水监测结果分月统计情况见表4-4, 酸雨发生频率和降水 pH 值变化情况见图1。

1. 月度变化。2020年, 吉首市无酸性降水出现, 各月度酸雨发生频率均为0%, pH月均值在 5.96~6.82 之间, 其中3月降水 pH月均值最低, 其余月份 pH月均值在 6~7 之间。

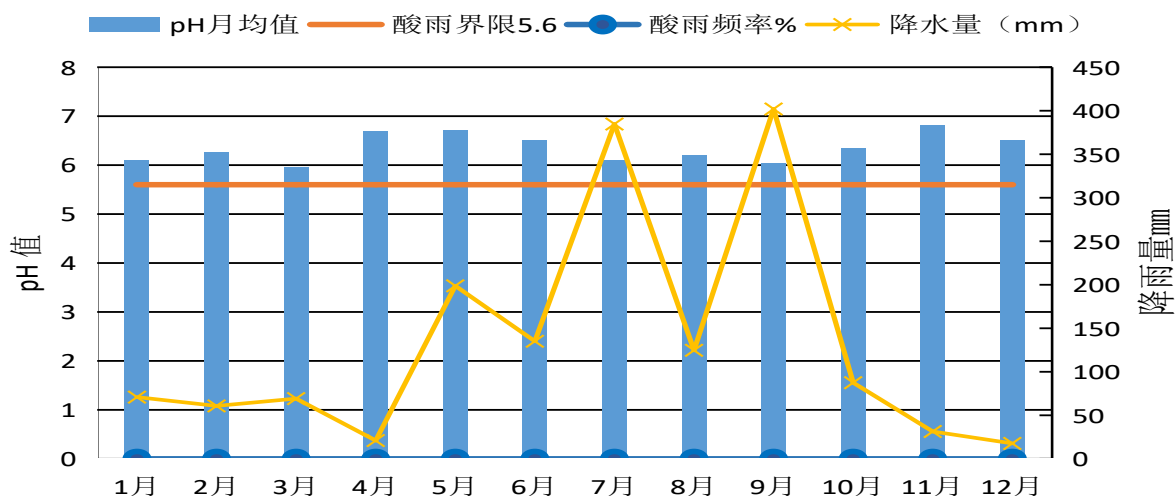


图1 2020年吉首市降水监测结果月度变化

表3 “十三五”期间降水 pH 值变化情况 单位(无量纲)

年份	2015 年	2016 年	2017 年	2018 年	2019 年	2020 年	秩相关系数	趋势	显著性
吉首市	6.12	6.51	6.46	6.44	6.27	6.19	-1	下降	显著

表4 “十三五”期间降水中硫酸根离子和硝酸根离子当量浓度之比变化情况

年份	2016 年	2017 年	2018 年	2019 年	2020 年	秩相关系数	变化趋势	显著性
吉首市	2.13	1.73	2.19	1.48	1.56	-0.9	下降	不显著

2. 季节变化。2020 年, 吉首市无酸雨发生, 各季度酸雨发生频率均为 0%; pH 季均值在 6.08 ~ 6.63 之间, 一季度均值最低, 二季度均值最高, 各季均值均大于 5.6, 降水 pH 值季节变化不明显。

(四) 年度比对

2020 年, 吉首市城市降水 pH 年均值为 6.19, 较上年(6.27)下降 0.08 个 pH 个单位; 酸雨频率为 0%, 与上年(0%)持平, 两年均未出现酸雨, 同为非酸雨区。

三、“十三五”期间酸雨污染变化趋势

(一) “十三五”期间酸雨频率变化

“十三五”期间, 湘西州吉首市酸雨发生频率为 0%, 5 年均均为 0%。与“十二五”末相比, 2020 年酸雨频率下降了 9.8 个百分点。根据秩相关系数趋势检验, “十三五”期间湘西州吉首市酸雨频率变化平稳。

(二) “十三五”期间降水 pH 值变化

“十三五”期间, 湘西州吉首市降水 pH 年均值在 6.19 ~ 6.51 之间, 各年均属非酸雨区, pH 年均值由低到高依次排列为 2020 年、2019 年、2018 年、2017 年和 2016 年。与“十二五”末相比, 2020 年降水 pH 年均值上升了 0.07。根据秩相关系数的趋势检验, “十三五”期间湘西州吉首市降水 pH 年均值呈显著下降趋势。湘西州吉首市“十三五”期间降水 pH 值变化情况见表 3 图 2。

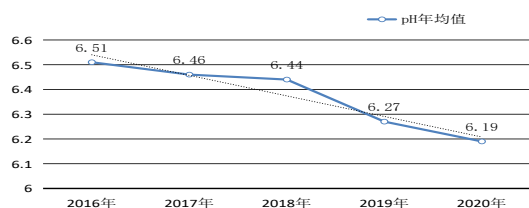


图2 “十三五”期间吉首市降水 pH 年均值变化

(三) “十三五”期间降水化学组成变化

“十三五”期间, 湘西州吉首市降水化学组成中各阴离子的比例基本保持稳定。主要阳离子中, 钙离子比例先升后降再升, 铵离子比例先降后升再降, 镁离子、钠离子和钾离子的比例基本保持稳定。

“十三五”期间, 湘西州吉首市降水化学组

成中硫酸根离子和硝酸根离子当量浓度之比在 1.48 ~ 2.19 之间, 按比值由低到高排序依次为 2019 年、2020 年、2017 年、2016 年和 2018 年。硫酸根离子当量浓度比值总体呈非显著性下降趋势(详见表 4、图 3)。

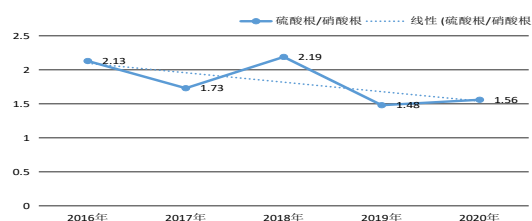


图3 “十三五”期间吉首市降水中硫酸盐与硝酸盐当量浓度比变化

结束语:

2020 年, 湘西州吉首市全年无酸雨发生, 虽降水 pH 值较上年略有下降, 但依然属非酸雨区。根据降水组分分析, 降水的硫酸根离子和硝酸根离子为阴离子的主要成分, 钙离子和铵根离子为阳离子的主要成分; 降水 pH 值随季节变化不明显。“十三五”期间, 湘西州吉首市酸雨污染状况良好, 5 年来酸雨发生频率为 0, 降水 pH 值虽呈显著下降趋势, 但依然属非酸雨区。

参考文献:

- [1] 李剑峰. 离子色谱法测定降水中的硝酸根与硫酸根[J]. 资源节约与环保, 2019(4):72,80.
- [2] 周福民. 城市气溶胶硫酸盐、硝酸盐及相关气体的变化与转化研究[D]. 北京: 北京大学, 2001.
- [3] 王大威, 张世仑, 靖波, 等. 硝酸盐注入方式对抑制硫酸盐还原菌活性的影响[J]. 油田化学, 2019,36(4):712-716,723.

作者简介: 屈崛(1982.11—), 女, 土家族, 湖南省花垣县, 工程师, 学历本科, 主要从事: 环境监测。