·解析评价·

DOI:10.3969/j.issn.1674-6732.2017.03.010

上海市浦东新区大气降水化学组分及其相关性分析

鲍阳阳
(上海市浦东新区环境监测站,上海　200135)

摘　要:依据上海市浦东新区 2010—2015 年 2 个代表性采样点的 142 份监测数据,对降水中的化学组成及各组分间的相关性进行了分析。结果表明,监测期间单次降雨的 pH 值为 3.85 ~ 6.09,平均值为 5.09,属硫酸型/硝酸型复合污染酸雨。其中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 为主要离子,平均值分别为 4.55 和 3.31 mg/L。通过 SPSS 统计分析得出,人类生活和生产过程以及海洋源是浦东新区大气降水化学组分的主要来源,但仍存在不同的区域特征。

关键词:大气降水;酸雨;化学组分;社会科学的统计程序;浦东新区

中图分类号:X517　　**文献标志码**: B　　**文章编号**:1674 - 6732(2017)03 - 0044 - 05

Chemical Characteristics of Atmospheric Precipitation and Its Correlation Analysis in Shanghai Pudong New Area

BAO Yang-yang
(*Shanghai Pudong New Area Environmental Monitoring Station*, *Shanghai* 200135, *China*)

Abstract: Based on the rainfall monitoring data of 142 precipitation events in Shanghai Pudong New Area from 2010 to 2015, the acid rain chemical composition and its correlation were studied in the paper. The results indicated that the pH values varied from 3.85 to 6.09 and with an average of 5.09. The acid rain at Shanghai Pudong New Area was sulfuric and nitric comprehensive type. Acid rainwater takes SO_4^{2-} and NO_3^- as dominant ions, and the average concentration were 4.55 and 3.31 mg/L. According to the SPSS analysis of monitoring data, human activities, industrial source and marine source were the major source of chemical composition in atmospheric precipitation in Pudong New Area, but sub-regional character factor was observed as well.

Key words: Atmospheric precipitation; Acid rain; Chemical composition; Statistical package for the social science (SPSS); Pudong new area

酸雨即酸性湿沉降,是人类活动排放的二氧化硫(SO_2)和氮氧化物(NO_x)等酸性气体所致,所以酸雨中不仅含有大量的 H^+,也含有高浓度的具有酸化作用的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 等,还含有多种金属阳离子、微量元素及各种有机污染物[1-3]。自 20 世纪 80 年代以来,随着工业化程度的不断提高、矿物燃料的大量使用,排放到大气中的 SO_2 和 NO_x 也日益增加,导致酸雨频率、强度及其影响范围持续增大[4-6]。近年来有关大气沉降的研究热点逐步从测定 pH 值范围,进一步转为研究酸雨的成因、来源,降水中的离子成分及其相关性[7]。浦东新区作为上海最重要的高科技产业和现代工业基地,研究其酸雨组成及各组分间的相关性,可突出反映上海地区产业结构调整对于自然环境的影响。

1　研究方法

上海市浦东新区全区面积 1 429.67 km^2,地处北亚热带南缘东亚季风盛行的滨海地带,属海洋性气候。历年平均降水量为 1 300 mm,有明显的雨季。浦东新区面积较大,分设南、北 2 个监测点位。2009 年前原浦东新区定义为北片,原南汇区定义为南片。

样品取自 2010—2015 年每月浦东新区南、北 2 个采样点的第一场降水(其中未采集到 2014 年 12 月北片及 2013 年 7 月南片的样品),采集降水样品数据共计 142 次。

收稿日期:2016 - 08 - 07;**修订日期**:2017 - 01 - 20

作者简介:鲍阳阳(1987—),女,助理工程师,硕士,主要从事环境监测工作。

1.1 测定方法

对每月的初次降水量进行记录后,立即进行 pH 值和电导率(EC)等指标的测定,降水取样后送至实验室进行化学分析,均采用《大气降水样品采集与保存》(GB/T 13580.2—1992)《大气降水电导率的测定方法》(GB/T 13580.3—1992)《大气降水 pH 值的测定 电极法》(GB/T 13580.4—1992)《大气降水中氟、氯、亚硝酸盐、硝酸盐、硫酸盐的测定 离子色谱法》(GB/T 13580.5—1992)《大气降水中铵盐的测定》(GB/T 13580.11—1992)《大气降水中钠,钾的测定原子吸收分光光度法》(GB/T 13580.12—1992)《大气降水中钙,镁的测定 原子吸收分光光度法》(GB/T 13580.13—1992)对大气降水样品进行采集、保存和测定。

1.2 数理统计方法

影响降水化学组分的因素较多,是多维因子组成的复杂系统,各因子从不同角度反映了降水的情况,且因子间具有不同程度的相关性。基于 SPSS (Statistical Package for the Social Science)软件,将多维因子纳入同一系统进行定性、定量研究,全面地评价降水中的化学组成及其相关性[8]。

2 结果与分析

2.1 酸雨频率及季节变化

统计 142 次降雨数据,降水量为 1.2 ~ 255 mm。南、北片的 pH 均值分别为 5.14 和 5.04,南、北 2 个采样点的降水 pH 值范围分别为 3.85 ~ 6.03 和 4.02 ~ 6.09。若将降水的 pH 值划分为 ≤4.0, 4.0 ~ 4.5, 4.5 ~ 5.6, 5.6 ~ 6.5 及 >6.5 等级,降水的次数和雨量在各 pH 值等级的分配上均呈现正态分布。

数据显示,若把严重酸雨定义为 pH 值≤4.5,则发现其主要出现在 2014 年以前,且严重酸雨存在明显的季节变化。春、冬季相对严重,夏、秋季酸雨较少。这一规律和广西的酸雨季节变化相似[9],而广州、大连地区的酸雨在冬季则较少出现[10-11],说明酸雨的形成受多方面因素影响。浦东新区春、冬季受西北风影响,酸雨污染物除本地污染源外,还受到临近西北部地区输入性污染的叠加影响。夏秋季多受东南风影响,空气湿度大、陆地源污染相对较少,连续降雨的冲刷使得空气较为清洁,说明雨水对大气中的污染物或颗粒物具有一定的稀释作用。

2.2 降水中主要成分分析

从浦东新区酸性降水离子年均值发现,阴离子值依次为 $SO_4^{2-} > NO_3^- > Cl^- > F^-$;阳离子值依次为 $NH_4^+ > Ca^{2+} > Na^+ > K^+ > Mg^{2+}$。降水中 $\rho(SO_4^{2-})/\rho(NO_3^-)$ 是分析酸雨类型的重要数据[12]。数据显示,上海浦东新区降水中 $\rho(SO_4^{2-})/\rho(NO_3^-)$ 均值从 2010 年的 1.35 上升到 2015 年的 1.41,这可能是由于能源结构及燃烧方式的改变,使 SO_2 对降水的致酸作用升高[13-14]。也可能是因为上海地区先行推进机动车“国Ⅴ”标准,导致 NO_x 贡献率有所下降,这也符合前文所述的严重酸雨多集中出现在 2014 年以前。上海市浦东新区降水中的 SO_4^{2-}、NO_3^-、F^-、Cl^-、NH_4^+、K^+、Na^+、Mg^{2+}、Ca^{2+} 离子平均值分别为 4.55, 3.31, 0.05, 1.36, 1.55, 0.17, 0.62, 0.13 和 0.88 mg/L,单次降雨的 $\rho(SO_4^{2-})/\rho(NO_3^-)$ 为 0.59 ~ 4.65,均值为 1.50,说明浦东新区大气降水受到石油型和煤烟型的共同影响,形成硫酸型/硝酸型复合型酸雨[15]。

2.3 降水中各成分的相关分析

2.3.1 总阴离子和总阳离子的线性关系

图 1(a)(b)为北片和南片 2 个站点阴、阳离子之间的线性关系。由图 1 可见,2 个站点的阴、阳离

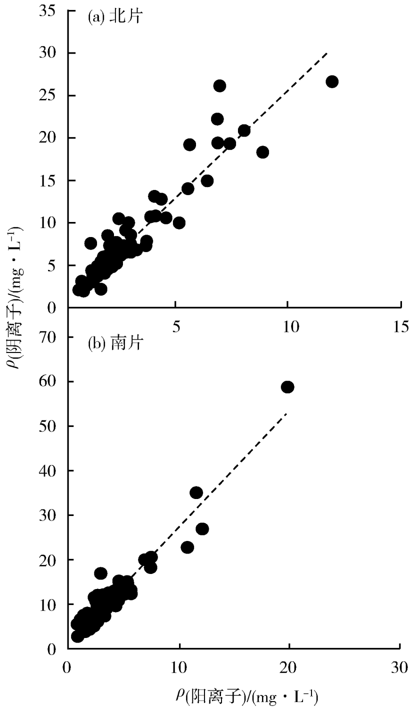

图 1 ρ(阴离子)和 ρ(阳离子)间的相关性

子的相关性均较好。测定结果中 $\rho(\Sigma-)/\rho(\Sigma+)$ 总量的比值理论上为 1.00,若比值为(1 ±0.25)则认为样品离子平衡,可以做统计分析[16-17]。$\rho(\Sigma-)/\rho(\Sigma+)>1.00$(理论值),说明分析结果中有少量阳离子缺失,今后的降水研究中需要增加其他阳离子的分析项目。

2.3.2　降水中主要无机离子的相关分析

对 142 场降水监测数据进行 SPSS 因子分析,计算了各离子间相关系数矩阵,得出大多数离子存在显著的相关性,因为降水中的主要离子均来自于大气环境中的相同来源或是同系列的化学反应得到的结果,结果见表 1。

由表 1 可见,NO_3^- 和 SO_4^{2-} 之间的相关系数分别高达 0.883 和 0.969,而 Na^+ 和 Cl^- 之间的相关系数分别为 0.974 和 0.902。前者的显著相关性,是因为其前体物 SO_2 和 NO_x 具有相同的排放源和相似的化学性质[18]。而后者的 Na^+ 和 Cl^-,假设大气输送途中未受外界影响,其比值 =1,该显著相关性理论上均源于海洋的影响,而其相关系数实际略 <1,说明其输送过程中受化工、有色金属冶金等工业生产废气中 Cl_2 和 HCl 产生的污染影响[19]。研究中除了 F^- 外,其他离子间均存在相关性,说明降水中其他各离子的地球化学性质相似,具有相同的来源或产生了复合污染。如 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 可能来自于地壳源,彼此存在显著性相关($r=0.711$ 和 $r=0.873$);而 Mg^{2+} 和 Na^+($r=0.807$ 和 $r=0.773$)、Cl^-($r=0.788$ 和 $r=0.810$)这些典型的海洋源也有较好的相关性,表明浦东地区降水中的 Mg^{2+} 也可能来源于海洋源,因此不同来源对 Mg^{2+} 值的贡献比例无法确定。

表 1　不同采样点降水中主要离子间相关性系数矩阵($n=7$)

	离子	SO_4^{2-}	NO_3^-	F^-	Cl^-	NH_4^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+
北片采样点	SO_4^{2-}	1.000								
	NO_3^-	0.883	1.000							
	F^-	0.374	0.290	1.000						
	Cl^-	0.372	0.285	0.263	1.000					
	NH_4^+	0.880	0.869	0.284	0.225	1.000				
	Ca^{2+}	0.802	0.765	0.386	0.317	0.696	1.000			
	Mg^{2+}	0.640	0.558	0.469	0.788	0.446	0.711	1.000		
	Na^+	0.362	0.287	0.221	0.974	0.232	0.360	0.807	1.000	
	K^+	0.837	0.701	0.457	0.514	0.708	0.794	0.730	0.525	
南片采样点	SO_4^{2-}	1.000								
	NO_3^-	0.969	1.000							
	F^-	0.395	0.434	1.000						
	Cl^-	0.525	0.521	0.428	1.000					
	NH^{4+}	0.882	0.898	0.316	0.465	1.000				
	Ca^{2+}	0.885	0.891	0.584	0.596	0.736	1.000			
	Mg^{2+}	0.818	0.826	0.566	0.810	0.705	0.873	1.000		
	Na^+	0.528	0.531	0.381	0.902	0.414	0.577	0.773	1.000	
	K^+	0.750	0.722	0.303	0.636	0.667	0.742	0.712	0.597	1.000

2.3.3　不同源对降水中主要成分的贡献

表 2 将南北采样点所有降水数据进行 SPSS 因子分析,是经因子分析后因子提取和因子旋转的结果,其中提取方法为主成分分析。依据累计贡献率为 89.371%(要求 >80%),在初始解中可提取 3 个主成分,包含了原有的 9 个指标中绝大部分信息,可以较好地解释自变量。第 1 个因子(成分)特征值最大,其值为 5.749,这意味着该因子对原有变量的解释贡献也最大;第 4 个以后的因子(成分)特征值变化缓慢且其值均 <1,对解释原有变量的贡献很小,证明提取 3 个公因子是恰当的。

2.3.3.1　公因子命名及变量表达

将因子载荷矩阵进行正交旋转(方差极大旋转),得到旋转成分矩阵,见表 3,其中提取方法为主成分分析;旋转法为具有 Kaiser 标准化的正交旋转法,a 为旋转在 4 次迭代后收敛。

表 2　解释的总方差

成分	初始特征值			提取平方和载入			旋转平方和载入		
	合计	方差/%	累积/%	合计	方差/%	累积/%	合计	方差/%	累积/%
1	5.749	63.876	63.876	5.749	63.876	63.876	3.999	44.436	44.436
2	1.371	15.235	79.111	1.371	15.235	79.111	2.981	33.125	77.561
3	0.923	10.261	89.371	0.923	10.261	89.371	1.063	11.811	89.371
4	0.379	4.210	93.581						
5	0.286	3.178	96.759						
6	0.099	1.104	97.863						
7	0.083	0.927	98.790						
8	0.058	0.646	99.436						
9	0.051	0.564	100.000						

表 3　旋转成分矩阵[a]

变量名	成分		
	F_1	F_2	F_3
SO_4^{2-}	0.917	0.311	0.086
NO_3^-	0.928	0.254	0.091
F^-	0.151	0.077	0.981
Cl^-	0.209	0.946	0.053
NH_4^+	0.888	0.057	0.158
Ca^{2+}	0.805	0.416	0.125
Mg^{2+}	0.562	0.747	0.195
Na^+	0.194	0.943	0.034
K^+	0.663	0.544	−0.051

由表 2、3 可见，因子 1（F_1）方差贡献率高达 44.436%，载荷值较高的变量为：SO_4^{2-}（因子负荷为 0.917）、NO_3^-（因子负荷为 0.928）、NH_4^+（因子负荷为 0.888）、Ca^+（因子负荷为 0.805）。因此可将因子 1 解释为来自陆地源的一般人为活动。NO_3^- 和 SO_4^{2-} 主要来自人类活动排放 SO_2 和 NO_2 的氧化。NH_4^+ 主要来自农业施肥、工业（氮肥、氨和硝酸的生产）、动物排泄物等[20]。Ca^+ 主要来源于土壤、道、扬尘和建筑粉尘[21]。因子 1（F_1）得分表明降水中大部分离子来自一般的人类生活和生产过程排放。

因子 2（F_2）方差贡献率也高达 33.125%，载荷值较高的变量为：Na^+（因子负荷为 0.943）、Cl^-（因子负荷为 0.946），因此可将 F_2 主要解释为受海洋因素影响，其得分说明降水中离子受海盐颗粒复合污染。

因子 3（F_3）方差贡献率为 11.811%，载荷值较高的变量为：F^-（因子负荷为 0.981）有关，这有别于 F_1 的一般人类来源。通常认为 F^- 主要来源于土壤、肥料生产及煤和汽油的燃烧[22]，然而前文数据表明 F^- 和降水中其他离子，尤其是一般人为活动产生的离子没有明显的相关性。因此可将该因子解释为浦东新区特有的氟化工因素，如大规模的空调制造业以及张江地区的半导体产业。F_3 明显区别于上海市其他区[23]。

将降水中的各离子 SO_4^{2-}、NO_3^-、F^-、Cl^-、NH_4^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Na^+、K^+ 分别设为变量 X_1、X_2、X_3、X_4、X_5、X_6、X_7、X_8、X_9，各变量均值为正值。利用提取的 3 个因子 F_1、F_2、F_3 对大气降水中各离子的影响因素加以描述和评价。由表 3 可见，各变量可按下列等式表述：

$$Z(X_1)=0.917\ F_1+0.311\ F_2+0.086\ F_3+\varepsilon_1$$

$$Z(X_2)=0.928\ F_1+0.254\ F_2+0.091\ F_3+\varepsilon_2$$

……

依次类推，9 个变量均可表达为 3 个公共因子 F_1、F_2、F_3 的线性组合 + 特殊因子 $\varepsilon_i(i=1,2,\cdots)$ 的形式。

2.3.3.2　因子得分及排名

由 SPSS 系统编程计算得出南、北采样点数据的成分得分系列矩阵，见表 4，其中提取方法为主成分分析，旋转法为具有 Kaiser 标准化的正交旋转法，a 为北片采样点，b 为南片采样点。成分得分系数矩阵表明了 9 个变量与 3 个因子之间的得分系数关系。

表 4　成分得分系数矩阵

变量名	成分[a]			成分[b]		
	F_1	F_2	F_3	F_1	F_2	F_3
SO_4^{2-}	0.265	−0.046	−0.084	0.301	−0.119	−0.069
NO_3^-	0.297	−0.073	−0.162	0.293	−0.139	−0.011
F^-	−0.153	−0.124	0.988	−0.173	−0.148	0.983
Cl^-	−0.107	0.431	−0.106	−0.188	0.524	−0.071
NH_4^+	0.306	−0.110	−0.142	0.345	−0.164	−0.141
Ca^{2+}	0.193	−0.041	0.086	0.175	−0.097	0.211
Mg^{2+}	−0.014	0.248	0.125	0.027	0.166	0.122
Na^+	−0.094	0.438	−0.152	−0.186	0.537	−0.108
K^+	0.138	0.044	0.111	0.163	0.163	−0.273

根据北片、南片采样点数据的因子得分系数矩阵,得旋转后的因子得分表达式。通过表达式可计算每次降雨在每个采样点上的 3 个公因子得分和排名,各因子得分均值为 0,标准差为 1;得分及综合得分有正有负,正值表示高于平均水平,负值表示低于平均水平。各因子得分排名表明,南北 2 个采样点的 F_1 得分相似,说明 2 个采样点受到的一般人类生活和生产过程排放行为影响相似。南片的降水数据中 F_2 得分普遍偏高,说明作为海洋源的 F_2 对于南片降水中离子的贡献更为明显,这一结论也符合南部受海洋影响更大的实际情况。北片的降水数据中 F_3 得分相对南片略高,这也符合 F^- 主要来源于北部地区集中的氟化工影响的推论。

3　结论

(1)6 年间上海市浦东新区单次降雨的 pH 值为 3.85 ~ 6.09,平均值 5.09,且南片的酸雨较北片严重。以 pH 值 <5.6 为酸雨的临界值,则酸雨频率占降雨次数的 77.5%;以 pH 值 <4.5 为严重酸雨的临界值,则酸雨频率占降水次数的 21.1%。酸雨分布存在季节性,受大气环境影响,春、冬季相对严重;

(2) Na^+ 和 Cl^-, NO_3^- 和 SO_4^{2-} 之间的相关性非常显著,是影响浦东新区降水化学组成的主要组分。SPSS 主成分分析表明,该地区目前大气污染属煤烟型和石油型的复合型污染,并伴有矿尘、二次气溶胶及海盐颗粒复合污染。由因子分析得出,浦东新区南北 2 片降水中各化学组成的影响因素不完全相似。

[参考文献]

[1] 解淑艳,王瑞斌,郑皓皓. 2005—2011 年全国酸雨状况分析[J]. 环境监控与预警,2012,4(5):33 - 37.

[2] TANG J, XU X B, WANG S F. Trends of the precipitation acidity over China during 1992 - 2006[J]. Chinese Science Bulletin, 2010(6):1800 - 1807.

[3] 宋晓东,江洪,余树全,等. 浙江省酸雨的空间分布格局及其未来变化趋势预测[J]. 环境污染与防治,2009,31(1):13 - 16.

[4] YAN B, WANG Y. Analysis of the harm of acid rain and its control[J]. Northern Environment, 2005(3):74 - 76.

[5] 苏敬华. 酸雨的危害[J]. 中国环境科学,2011(8):1376 - 1376.

[6] 惠学香. 扬州地区酸雨现状及成因分析[J]. 环境监控与预警,2013,5(1):47 - 50.

[7] 黄嫣旻. 上海市“十一五”期间酸雨状况与成因分析[J]. 环境监控与预警, 2013,5(4): 32 - 34.

[8] 时立文. SPSS 19.0 统计分析从入门到精通[M]. 北京:清华大学出版社,2012.

[9] 程爱珍,韦华红,谭斐. 广西酸雨时空分布和季节变化特征分析(英文)[J]. Meteorological and Eenvironmental Research, 2010(1):62 - 65.

[10] 杨慧燕,王志春,成明,等. 广州酸雨观测站 2008 年 - 2012 年酸雨资料分析[J]. 气象研究与应用, 2014, 35(2):52 - 56.

[11] 程相坤,蔡冬梅. 大连地区酸雨特征及气象条件影响分析(英文)[J]. Meteorological and Environmental Research, 2010(1):58 - 61.

[12] 杜建飞. 上海酸雨物理化学特征及氮湿沉降研究[D]. 上海:复旦大学,2012.

[13] 王子璐,王祖伟. 我国东部地区酸雨发展趋势研究[C]//2015 年中国环境科学学会学术年会论文集. 2015.

[14] 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.

[15] 薛国强,朱彬,王红磊. 南京市大气颗粒物中水溶性离子的粒径分布和来源解析[J]. 环境科学, 2014, 35(5): 1633 - 1643.

[16] KEENE W C, PSZENNY A A P, GALLOWAY J N, et al. Sea-salt corrections and interpretation of constituent ratios in marine precipitation[J]. Journal of Geophysical Research Atmospheres, 1986, 91(D6):6647 - 6658.

[17] 张国森. 大气的干、湿沉降以及对东、黄海海洋生态系统的影响[D]. 青岛:中国海洋大学, 2004.

[18] GENG F, ZHANG Q, TIE X, et al. Aircraft measurements of O_3, NO_x, CO, VOCs, and SO_2 in the Yangtze River Delta region [J]. Atmospheric Environment, 2009, 43 (3): 584 - 593.

[19] 马剑丽. 上海宝山区酸雨特征分析[J]. 环境科学与管理, 2012,37(5):49 - 52.

[20] 邓丛蕊. 中国大气气溶胶中生物质燃烧的源追踪及灰霾的形成机制[D]. 上海:复旦大学, 2011.

[21] 熊秋林,赵文吉,郭逍宇,等. 北京城区冬季降尘微量元素分布特征及来源分析[J]. 环境科学, 2015, 36(8): 2735 - 2742.

[22] 王瑛. 中国气溶胶的离子化学[D]. 北京:北京师范大学, 2011.

[23] 马琳. 上海市降水中水溶性离子组成特征及源解析研究[D]. 上海:复旦大学, 2011.