

广州地区酸雨长期变化趋势分析

王志春

(广东省气候中心, 广州 510080)

摘要 根据 1992—2012 年的酸雨观测记录,对广州地区的酸雨变化特征及其长期趋势进行了统计分析。结果表明,近 21 年,广州地区酸雨年、季、月变化明显,降水年均 pH 最低出现在 1998 年,其年均 pH 为 3.43,最高出现在 2012 年,其年均 pH 为 4.65。降水 pH 大体经历了两个阶段,1998 年以前降水 pH 呈现波动式下降,平均变化率约为 -0.14 a^{-1} ,1999 年后降水 pH 逐年增大,特别是 2009 年后降水 pH 稳步增长,平均变化率约为 0.03 a^{-1} ;春季酸雨污染严重,夏、秋季次之,而冬季酸雨污染相对较轻;各月降水 pH 均较低,pH 最高月出现在 12 月,平均值为 4.36,2 月 pH 最低,为 3.95。在污染源稳定的情况下,降水强度影响 pH,降水量增大时,降水 pH 越高,降水电导率 K 也越低;风速越大,降水 pH 则越高,降水电导率 K 则越小,酸雨发生频率也越小;风向影响降水 pH,出现偏西风时,酸雨污染相对严重。

关键词 酸雨 长期观测 趋势分析 广州地区

引言

中国酸雨区成为继欧洲和北美之后世界三大酸雨区之一,酸雨主要是 SO_2 和氮氧化物(NO_x)在大气或水滴中转化为硫酸和硝酸所致^[1]。目前开展酸雨的研究较多,张新民等^[2]分析了中国降水化学组成仍属硫酸型,但有向硫酸—硝酸混合型转变的趋势;赵艳霞等^[3]分析了中国酸雨重灾区正向华中和华南中部转移;杜荣光和黄立丹等^[4-5]分析了污染源和气象因子对杭州酸雨的影响;蒲维维等^[6]分析了北京地区酸雨变化特征和长期变化趋势,发现降水强度、风向、逆温和降水前 SO_2 等污染物浓度对降水 pH 和 K 有影响;巴金等^[7]探讨了重庆地区酸雨时空分布特征;关俊华等^[8]分析了南京市近年酸雨特征;张红安等^[9]分析侯马市多年变化趋势;王志春等^[10]统计了广州多年平均 pH 为 4.05;广州地处珠三角腹地,工业发达,影响酸雨因素较多,在污染源方面既有本地大气污染源,又有来自周边城市通过大气循环排放的酸性气体,同时也与珠三角特有的地理位置和气候因素有关。本文通过中国气象局

酸雨观测网广州酸雨观测站提供的酸雨观测资料,探讨广州酸雨长期变化趋势,分析气象因子对酸雨的影响,以期为珠三角环境空气质量分析和酸雨预警预报系统的建设提供技术依据。

1 资料来源与数据质量控制

收集使用了 1992—2012 年的中国气象局酸雨观测网提供的 2411 次(日)广州酸雨观测站资料,包括日降水 pH 和电导率 K 。这些酸雨观测资料均按照中国气象局下发的业务规范和技术方法^[11]统一要求测量获得,为确保观测资料的质量,应用 K -pH 不等式法^[12-13]对广州站的降水 pH 和电导率 K 数据进行了校验,该 K -pH 不等式订正和舍弃方案步骤如下:

- (1)计算 $\Delta K = K_m - 349.7 \times 10^{3-\text{pH}_m}$;
- (2)如果 $\Delta K > 0$,不存在 pH 测量负偏差,不作订正;
- (3)如果 $\Delta K < 0$,则对该数据作 $\text{pH}+0.5$ 的订正,再计算新的 ΔK ;
- (4)如果 $\text{pH}+0.5$ 的订正式计算结果显示,订

<http://www.qxkj.net.cn> 气象科技

公益性行业(气象)科研专项“城镇化发展对大气环境影响的评价技术”(GYHY201406031)和广东省气候中心业务科研课题“酸雨观测资料质量控制及处理系统开发”(QH201410)共同资助

作者简介: 王志春,男,1979 年生,硕士,主要从事酸雨评估和气候可行性论证工作,Email: wangzhich@grmc.gov.cn

收稿日期:2013 年 9 月 29 日;定稿日期:2014 年 2 月 2 日

正后的 $\Delta K < 0$, 则认为本次观测资料错误, 剔除本次观测资料, 如果 $\Delta K > 0$, 则对该数据做 $\text{pH} + 0.3$ 的订正。

采用 H^+ 浓度雨量加权法计算年(月)平均 pH , 采用发生酸雨的天数占酸雨观测总天数的百分比计算年(月)平均酸雨发生频率, 而年(月)平均 K 则采用雨量加权法计算。

2 结果分析

2.1 pH 和 K 的变化范围

按照上述方法审核和订正后, 1992—2012 年期间, 共获取 2321 次(日)降水的 pH 和 K 的有效数据, 数据有效率为 96.3%, 有效数据的累积降水量与同期总降水量之比为 94.7%, 有效数据降水量与总降水量的差别来源于两个: 其一, 根据观测规范要求, 降水量小于 1 mm 时的降水样品采集量不足, 导致 1 mm 以下降水存在技术性缺测; 其二, 在采用 $K - \text{pH}$ 不等式方法进行数据校验时突出了个别极不合理的数据。综合评价, 观测数据的完整性较好。广州降水 pH 在 3.3~8.3 之间变化, 从表 1 也可以看出, pH 高于 7.0 的降水极少出现, 仅占降水次(日)数的 0.4%, 降水量的 0.4%; 酸性降水事件($\text{pH} < 5.6$)在当地的总降水次(日)数和降水量中所占比例分别为 85.6% 和 88.7%, 出现强酸性降水($\text{pH} < 4.5$)的比例为 51.2% 和 51.5%; 特强酸性降水事件($\text{pH} < 4.0$)在当地的总降水次(日)数和降水量中所占比例分别为 16.9% 和 11.1%。说明酸性降水事件和强酸性降水事件出现次数比例低于对应的降水量比例, 而特强酸性降水事件($\text{pH} < 4.0$)出现次数比例高于对应的降水量比例。

表 1 降水 pH 的分布范围			%
pH	累积降水次(日) 数比例	累积降水量比例	
<4.0	16.9	11.1	
4.0~4.5	34.3	40.4	
4.5~5.6	34.4	37.2	
5.6~7.0	14.1	10.9	
≥7.0	0.4	0.4	

广州降水 K 基本上在 3~430 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 之间变化, 表 2 显示广州降水 K 的范围及其随降水量的变化, 按照 $K < 50 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 、50~100 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 、100~200 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的范围统计降水次(日)数和累积降水

量比例, 分别为 63.5% 和 78.9%, 25.6% 和 17.1%, 9.4% 和 3.7%。 K 高于 200 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的降水次(日)数比例为 1.5%, 而累积降水量比例却为 0.3%, 低于降水次(日)数比例, 可见高电导率降水多发生于降水量较小的情况。

表 2 降水 K 的分布范围			%
$K(\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$	累积降水次(日) 数比例	累积降水量比例	
<50	63.5	78.9	
50~100	25.6	17.1	
100~200	9.4	3.7	
≥200	1.5	0.3	

从图 1 可以看出, 单次(日)降水 pH 和 K 均有随降水量增大而减小的趋势, 这种情况说明, 云下的局地冲刷过程对降水 pH 和 K 有较明显的影响。降水 pH 也与降水量存在负相关关系, 说明当地大气中颗粒物呈碱性, 具有较明显的酸中和能力, 降水量较大时, 由于稀释作用, 颗粒物的中和效果被减弱, 降水越来越显现酸性。而降水 K 与降水量的负相关关系说明, 当降水量增大, 通过大气颗粒物冲刷进入降水的污染物质被稀释, 因而相对于降水量较小的降水过程而言, 其降水电导率较低, 这时的降水性质更接近云水的性质。因此, 单次(日)降水 pH 和 K 呈现负相关关系。从降水量与降水 K 和 pH 的相互关系上可以得出结论: 高空云水酸性较强, 但是云下的局地冲刷过程, 酸物质经过一系列大气化学过程, 释放出更多的 H^+ , 局地污染物排放对降水性质影响更加明显。

2.2 季节变化特征

图 2 给出了 1992—2012 年广州各月的降水平均 pH 、降水 K 和月降水量之间的分布情况。从图 2 可以看到, 各月的多年平均降水 pH 均较低, pH 最高出现在 12 月, 均值为 4.36, 2 月的平均 pH 最低, 为 3.95, 其他几个 pH 较低月份出现在 1、3、4、6 和 10 月, pH 较高的月份出现在 5、7、8、9 月和 11 月。各月平均 pH 呈现一定的波动性, 大致呈现春季酸雨污染严重, 夏、秋季次之, 冬季酸雨污染相对较轻的格局。从各月降水分布看, 降水集中在 4—9 月, 降水最多月出现在 6 月, 该月 pH 偏低; 降水最少月出现在 12 月, 而该月降水 pH 为全年最高, 月平均降水量与降水 pH 之间存在负向相关关系。

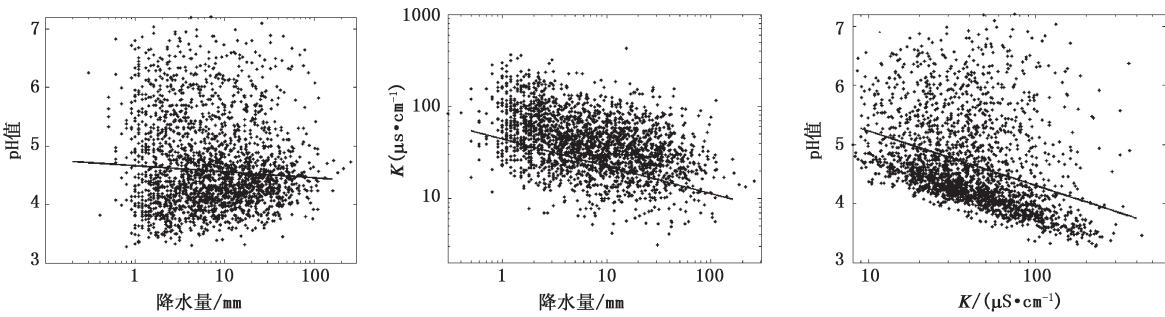


图 1 pH、K 与降水量和 pH 与 K 的散点图

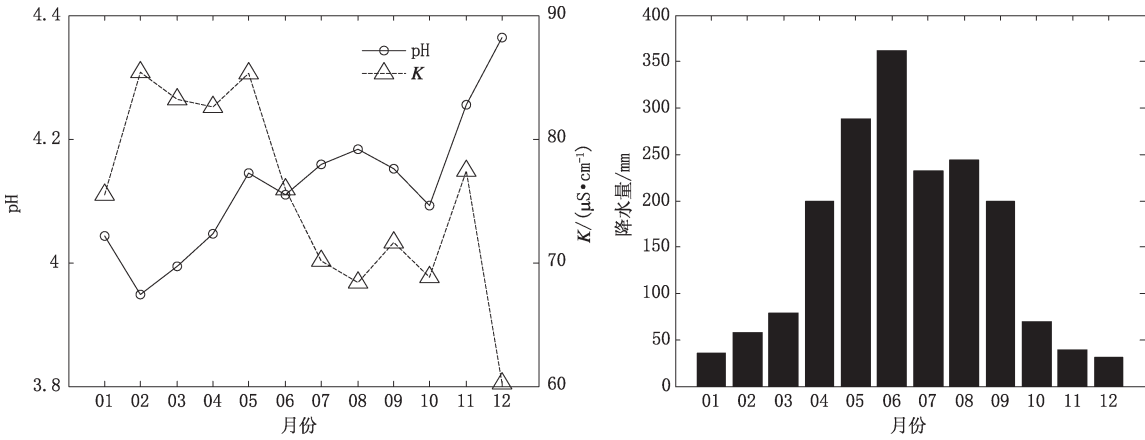


图 2 pH、K 和降水量逐月变化

降水 K 季节变化明显,降水 K 偏低月集中在 7—10 和 12 月,平均 K 最低月出现在 12 月,为 $60.2 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$;平均 K 偏高月集中在 2—5 月,最高月出现在 2 月,为 $85.4 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。结合各月降水分布,广州降水主要集中在夏、秋两季,降水月平均 K 偏低;春、冬两季降水偏少,降水月平均 K 偏高,说明月平均降水量与电导率 K 之间存在明显的负向相关关系。

2.3 长期趋势和年际变化

图 3 给出了各年年平均 pH、年平均 K 和降水量的变化情况。21 年间,年平均降水 pH 最低的两年出现在 1998 和 2005 年,分别为 3.43 和 3.80,2012 年最高,其年均值为 4.65。总体上看,以 1998 年为界,其前后降水 pH 呈现不同的变化趋势。1998 年前 7 年间,降水 pH 呈现较快的逐年降低趋势,年平均 pH 从 90 年代初 4.41 降低到 1998 年的 3.43,平均变化率约为 -0.14 a^{-1} 。而 1999 年后的

14 年间,有较明显的年际波动变化,但是总趋势是升高,平均变化率约为 0.03 a^{-1} ,特别是 2009 年后连续 4 年平均增长速率高于前 10 年的增长速率,年平均变化率约为 0.13 a^{-1} ,说明近年来珠三角产业转移政策的实施对减少本地大气污染物排放起到了较好作用,酸雨污染逐步得到改善。21 年间,最大年平均降水 K 出现在 1998 年,为 $94.6 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,最小年平均降水 K 出现在 2012 年,为 $57.3 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,年平均降水 K 大体经历了 3 个阶段的变化过程,第 1 阶段:1992—1998 年,年平均降水 K 呈波动上升趋势;第 2 阶段:1999—2005 年,年平均降水 K 呈现先降后波动上升的趋势;第 3 阶段:2006 年以后年平均降水 K 逐年降低。但近 21 年来总体趋势是先波动上升,后波动下降,年平均变化率为 $1.8 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{a}^{-1}$;年降水量基本上在 1338~2679 mm 范围内波动,不存在明显的趋势变化。

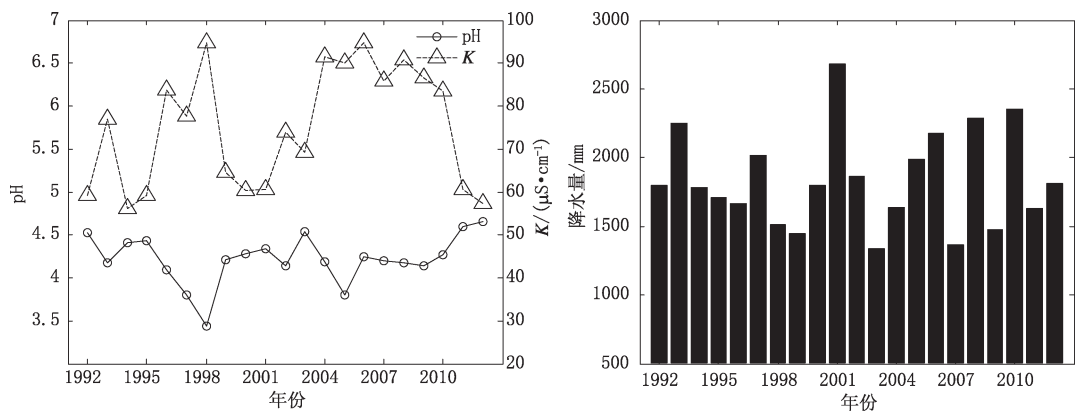


图 3 pH、K 和降水量年际变化

为进一步分析 pH 和 K 的年际变化特征,计算了相邻两年的年平均 pH、K 和年总降水量的倾向值(即后一年的数值减去前一年的差值)。比较年总降水量和平均 K 的年际变化倾向值见图 4,可以发现,两者的年际变化存在较明显的反相位关系,即:降水较多的年份,年均降水 K 较低,而降水较少的年份,年均降水 K 则偏高,说明降水对大气中颗粒物浓度的清除和抑制作用不仅体现在降水 K 的季节变化特点中,也体现在 K 年际变化的特点之中。

进一步比较 pH 和 K 的年际变化倾向值,发现两者之间呈现同相位的变化,同样说明当地大气中颗粒物具有酸中和能力,进入降水后可导致降水 pH 升高。尽管降水量年际变化对当地降水 pH 和 K 的年际波动有明显的影响,如图 4 所示,1992—2012 年降水 pH 和 K 具有明显不同的长期变化趋势,且 21 年间降水量不存在明显趋势变化,因而,降水量的变化还不是影响降水 pH 和 K 长期变化趋势的决定性因素。

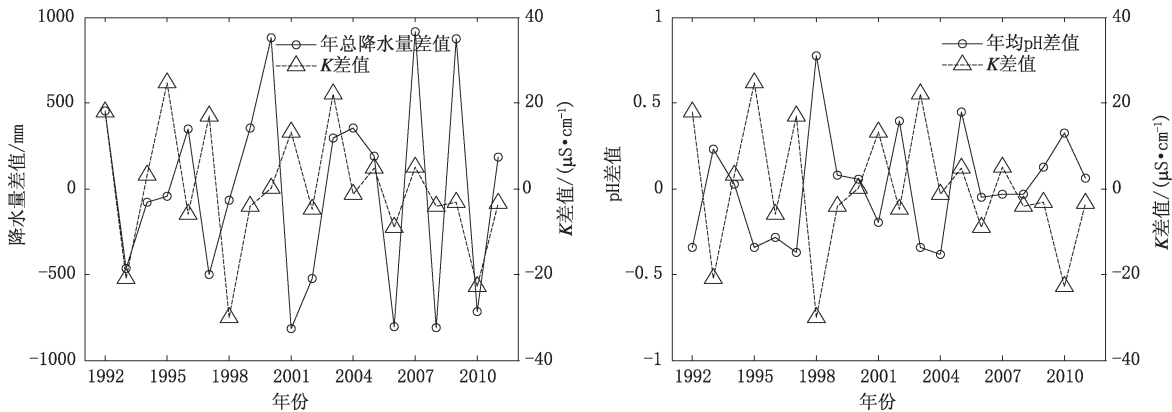


图 4 降水量、pH 和 K 差值的年际变化

3 气象因子对酸雨的影响

广州酸雨具有综合性和复杂性,根据降水化学成分分析^[14],显示本地污染物是影响降水 pH 的主要因素之一,在污染源排放相对稳定时,分析降水、风向、风速等气象要素对酸雨的影响显得尤为重要。

3.1 降水影响

降水强度和持续时间对酸雨有较大影响(表 3),Ⅰ级降水平均 pH 最低,为 4.24,酸雨发生频率也最低,为 83.2%,平均 K 最大,为 $52.3 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,

降水 pH 随着降水等级的增加而增大,酸雨发生频率随着降水量的增加呈增加趋势,降水 K 则迅速减小。Ⅴ级降水平均 pH 最高,为 4.51,酸雨发生频率为 88.9%,平均 K 最小,为 $21.3 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。从酸雨发生频率分析,Ⅳ级降水时酸雨发生频率最高,为 89.4%,从降水 pH 和 K 分析,Ⅰ级降水 pH 最低, K 最大,说明降水量的增加有利于污染物的稀释,有利于减轻酸雨污染程度,从酸雨发生频率分析,降水强度在 50.0~99.9 mm 范围内最易形成酸雨。

表 3 1992—2012 年广州市区各降水等级 pH 均值、平均 K 及酸雨出现频率

等级	降水量/mm	累积降水次(日)数	平均 pH	酸雨发生 频率/%	平均 K/ ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
I	0.1~9.9	1164	4.24	83.2	52.3
II	10.0~24.9	469	4.28	88.7	39.6
III	25.0~49.9	240	4.31	89.2	34.4
IV	50.0~99.9	93	4.39	89.4	28.2
V	100.0~249.9	16	4.51	88.9	21.3

3.2 风的影响

风对大气污染物的扩散迁移起着决定性的作用。图 5 统计了不同风速等级和不同风向对降水 pH 和 K 的影响,从图中可以看出当平均风速大于 4.9 m/s 时降水 pH 相对较高,其值为 4.66,平均 K 较低,其值为 25.8 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$;当平均风速在 0.9 m/s 以下时降水 pH 相对较低,其值为 4.20,平均 K 较高,其值为 43.7 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。风速对降水 pH 和 K 有着显著影响,风速增大,利于大气污染物的扩散稀释,降水 pH 则越高,降水中的导电离子浓度越低,降水 K 也越小。

风向的影响则表现在大气污染源地的下风向容易出现酸雨,其上风向酸雨产生的概率大大减少。从采集到的样本的降水前 4 次定时风向频率对降水

酸性的影响统计状况来看,出现 WSW 和 W 风时降水 pH 较低,平均 pH 分别为 4.17 和 4.19,平均 K 分别为 44.5 和 39.4 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。综合分析出现不同风向时降水的 pH 和降水量的关系,可以发现在 WSW 和 W 风的输送影响下,酸雨污染较严重。分析其原因,可能与广州工业布局有关,广州酸雨观测站恰好位于广州的东偏北的位置,主要工业区和交通主干道集中在城区,在偏西风带动下,位于下风向的监测点酸雨出现概率增加;广州北部多为山林,在偏北风带动下,清洁空气进入城区,则酸雨发生频率较低。这说明在城市布局一定的前提条件下,特定的风向对广州酸雨污染具有一定的影响,尤其偏西风下降水酸雨污染更严重。

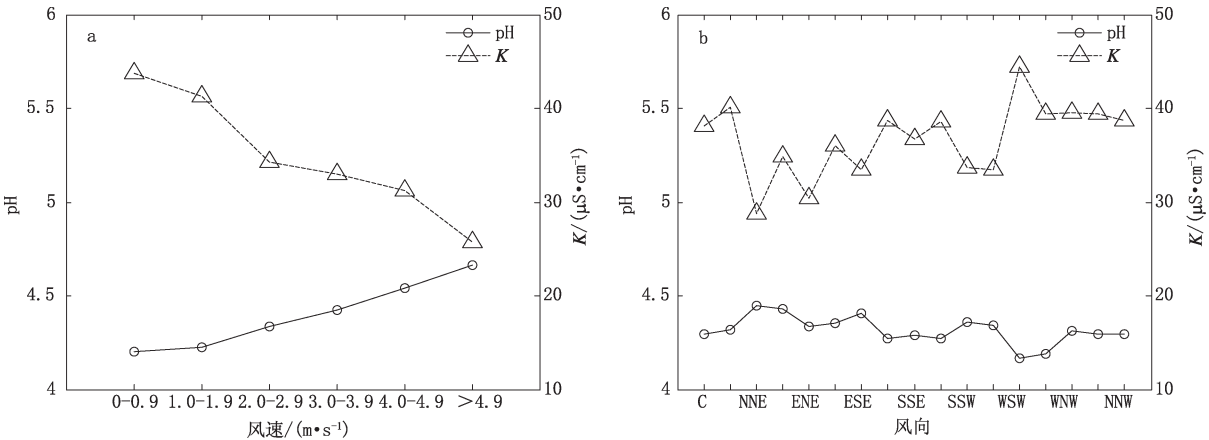


图 5 1992—2012 年不同风速(a)、风向(b)时降水平均 pH 和 K 变化

4 结论

通过广州地区 1992—2012 年的酸雨观测资料和气象要素的统计分析,初步得出以下结论:

(1)降水 pH 年、季、月分布不均,降水 pH 大体经历了两个阶段,1998 年以前降水 pH 呈波动下

降,平均变化率约为 -0.14 a^{-1} ,1999 年后降水 pH 逐渐增大,特别是 2009 年后降水 pH 逐年增大,平均变化率约为 0.03 a^{-1} ;春季酸雨污染严重,夏、秋季次之,而冬季酸雨污染相对较轻;各月降水 pH 均较低,pH 最高出现在 12 月,为 4.36,最低出现在 2 月,为 3.95。

(2)降水 K 月、季分布不均,各月平均 K 分布在 $60.2\sim85.4\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 范围内,最高出现在 2 月,为 $85.4\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,12 月 K 最低,为 $60.2\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$;春、夏两季 K 相对较高,而秋、冬季则较低。

(3)当污染源稳定时,降水强度增加,降水 pH 和 K 总体有所下降;风速越大降水 pH 越大,降水电导率 K 则越小,酸雨发生频率相对较低;风向也会影响降水 pH,出现偏西风时,酸雨污染相对严重。

参考文献

[1] Fan Houbao. On worldwide acid rain research [J]. Fujian College Forestry, 2002, 22(4):371-375.
[2] 张新民,柴发合,王淑兰,等. 中国酸雨研究现状[J]. 环境科学研究,2010,23(5):527-531.
[3] 赵艳霞,侯青. 1993—2006 年中国区域酸雨变化特征及成因分析[J]. 气象学报, 2008,66(6):1032-1042.
[4] 黄立丹,张日佳,张立峰,等. 杭州地区酸雨分布特征及影响因素[J]. 气象科技, 2013,41(6):1138-1146.

[5] 杜荣光,林丰妹,焦荔,等. 气象因子对杭州市区酸雨的影响[J]. 气象科技, 2012,40(6):1044-1049.
[6] 蒲维维,张小玲,徐敬,等. 北京地区酸雨特征及影响因素[J]. 应用气象学报, 2010, 21(4):464-472.
[7] 巴金,汤洁,王淑凤,等. 重庆地区近 10 年酸雨时空分布和季节变化特征分析[J]. 气象,2008, 34(9):82-88.
[8] 关俊华,陈文晖,朱秀金,等. 南京市近年酸雨特征分析及其气象影响因子[J]. 气象科技, 2012,40(6):1050-1055.
[9] 张红安,汤洁,于晓岚,等. 侯马市酸雨长期变化趋势分析[J]. 环境科学学报,2010,30(5): 1069-1078.
[10] 王志春,丁凌云,刘尉,等. 广州酸雨现状及影响因素分析[J]. 热带气象学报,2011,27(5):717-722.
[11] 中国气象局. 酸雨观测业务规范[M]. 北京:气象出版社,2005: 19-24.
[12] 汤洁,徐晓斌,巴金,等. 电导率加和性质及其在酸雨观测数据质量评估中的应用[J]. 应用气象学报, 2008,19(4):1-8.
[13] 汤洁,俞向明,程红兵,等. 酸雨观测中 pH 测量负偏差来源[J]. 应用气象学报, 2010,21(4):458-463.
[14] 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.

Trends of Precipitation Acidity at Guangzhou from 1992 to 2012

Wang Zhichun

(Climatic Center of Guangdong Province, Guangzhou 510080)

Abstract: The long-term trends of precipitation acidity at Guangzhou are analyzed, based on the monitoring data from 1992 to 2012. The results indicate that there was obvious inter-annual variation in precipitation pH from 1992 to 2012, the lowest in 1998 with the annual mean pH being 3.43, the highest in 2012 with the annual mean pH being 4.65. The variation of annual precipitation pH values can be divided into two stages: before 1998, precipitation pH decreased fluctuatingly, with an annual mean rate of about $-0.14\ \text{a}^{-1}$; after 1999, precipitation pH increased gradually, especially after 2009 increasing steadily, with an annual mean rate about $0.03\ \text{a}^{-1}$. The seasonal distribution of acid rains was uneven, lower in winter and spring and higher in summer and autumn. The annual variation of acid rains was also obvious, the heaviest in February with the average pH being 3.95, the lightest in December with the average pH being 4.36. When the sources of air pollution were stable, the greater the wind speed was, the higher the pH value and the lower the K (precipitation conductivity) was, consequently the smaller the occurrence frequency of acid rains. Wind direction also affects precipitation pH values. The average pH was generally lower when west winds blow in Guangzhou. When precipitation increased, the higher the pH value was, the lower the K .

Key words: acid rain, long-term observation, trend, Guangzhou