

我国酸性降水来源探讨

王 玮 王文兴

(中国环境科学研究院, 北京 100012)

全 浩

(中日友好环境保护中心, 北京 100029)

文 摘 我国的酸性降水存在着大气污染物的局地冲刷和中、长距离传输双重来源机制。我国南方重污染城市的酸性降水主要来源于城市高浓度大气污染物的局地冲刷, 广阔区域和清洁地区的酸性降水则主要来源于大气污染物的中、长距离传输。酸性降水中局地来源和传输作用的贡献, 因地而异, 主要取决于当地的大气污染条件和气象条件。

关键词 酸性降水, 来源, 云下洗脱, 传输。

降水酸性的形成机制和来源对酸雨危害控制对策的制定是至关重要的。欧洲和北美有关各国对广泛区域内酸性降水的来源进行了多年深入研究。结果表明, 一些地区酸性降水主要来源于酸性污染物 SO_2 、 NO_x , 及其变化产物的长距离传输, 降水中的酸可来自上千公里之外⁽¹⁾。

我国的大气污染物主要通过低烟囱和面源排放, 与发达国家高烟囱点源排放有很大不同, 而且地理、土壤、气象条件也存在着很大差异, 这些差异决定了我国酸性降水的形成有自己的特点。本文根据我国的具体特点和我们多年研究的结果, 探讨和研究我国酸性降水的来源。

1 全球降水背景和我国酸性降水现状

1.1 全球降水背景

人们曾怀疑把 pH 值小于 5.60 的降水称为酸性降水的合理性, 因为这一数值是在只计算大气中的 CO_2 (当时为 320ppm) 与纯水平衡的条件下得出的, 未考虑大气中其它微量气体 SO_2 、 NO_x 、 HCl 、 NH_3 等及气溶胶的影响。为此, 有人在全球各地建立了全球性降水背景点, 以研究全球降水背景和变化趋势⁽²⁾。

研究数据表明, 全球背景点降水 pH 值在 4.80 至 5.00 之间, 这些数值均小于 5.60。例如, 中国丽江和美国阿拉斯加的降水 pH 值分别为 5.00 和 4.92, 而澳大利亚、委内瑞拉和百慕大群岛的降水 pH 值分别为 4.96、4.78 和

4.81。据此, 有人提出酸性降水的基准为 pH 值 5.00。由于实际的大气是一个非常复杂的体系, 所以降水的酸性是进入水中的各种物质综合作用的结果, 降水的酸性决定于其中酸、碱性离子浓度的对比。许多事实说明随着矿物燃料消费的逐年增加, SO_2 、 NO_x 的排放量亦有所增加, 致使大气酸化加剧。一些背景采样点连续观测的结果表明, 降水 pH 值有逐年下降的趋势, 例如日本岩手县绫里 1976 年到 1992 年的降水 pH 值从 5.20 降至 4.85。这说明全球大气气氛正在逐渐变化, 这无疑与全球酸性污染物排放量逐年增加以及气溶胶酸化缓冲能力下降密切相关。大气中的 CO_2 浓度也以每年 2ppm 的速度增加, 目前已近 360ppm。因此, 全球降水酸度背景值不是稳定不变的, 从这个意义上说, 将背景值下降到某一定值没有多大的实际意义。所以, 学术界现在一般仍以 pH 值 5.60 作为酸性降水的判断标准。

1.2 我国酸性降水现状

我国的酸性降水区域主要集中在南方。研究表明, 燃煤排放的大量 SO_2 等大气污染物是我国酸性降水的主要致酸物质。酸性降水的另一个重要成因是我国南方大气中的碱性物质浓度低, 对酸的中和能力弱^(2,3)。

由于我国各地大气污染物的排放强度不同, 各地区地理和气象条件差异也大, 导致酸性

降水的来源有差异。根据近年的研究结果可以认为,我国酸性降水的来源是多机制的,最主要的来源是大气污染物的局地冲刷和传输相结合。为此,结合一些典型地区的大气污染和气象条件,探讨我国酸性降水的来源。

2 局地冲刷是某些重污染城市酸性降水的主要来源

我国南方一些城市煤的含硫量很高,可达2%~5%,且城市区域内面源密集,燃煤排放的大量SO₂等污染物可积聚在低层大气中,如果该城市大气扩散条件较差,则常在局地形成高浓度大气污染。这时若发生降水,上述高浓度大气污染物即可进入降水,从而造成降水的严重酸化。重庆市、柳州市等地就属于这类城市。

重庆市 ~1989年的观测数据表明(表1),城区 更大,酸化频率高,而邻近的乡村降 酸化频率则低得多⁽³⁾。例如,城区 1 年降水年均pH值为4.13,酸性降水频率为100%;但郊区pH值则为4.28,酸性降水频率为75%;距城市遥远的乡村pH值为4.60,频率为70%⁽⁴⁾。这表明以重庆市城区为中心发生了酸性降水,由城区向城郊直至遥远乡村沿伸,降水的酸度和酸化频率均呈减小趋势。上述情况清楚地表明,重庆市酸性降水的形成与局地高浓度大气污染有密切关系。

1985年9月至10月,重庆市海拔160m、1300m、2700m和大于3000m高度的降水和云水pH值分别为3.97、5.40和5.60。由此可知,随高度下降,云水或降水酸度呈增加趋势,海拔高度为160m的地面点降水pH值下降显著,只有3.97。这是云水成为降水后在降落过程中,大量冲刷和吸收城市上空大气污染物而被严重酸化的结果。

调查结果还表明,重庆市高浓度的大气污染与当地的地理和气象条件密切相关。重庆市被周围高山所包围,大气稳定性好,静风频率高,而且易形成较厚的逆温层。这些地理和气象条件均不利于大气污染物的稀释和扩散,反而容易促使高浓度的大气污染物积聚在城市低层

大气中,一旦出现降水,势必引起严重的酸化。

1989年9月至10月重庆地区航测结果表明,重庆地区云水已发生酸化。经研究可知,1000m以下的低层云是降水中酸的主要来源,云水中存在的大量SO₃²⁻是SO₄²⁻的重要前体物和云水酸化的主要原因。这表明重庆地区云水酸化仍是以本地为主,外来输送的贡献很少。但重庆市周围地区的酸性降水则可能来源于市区污染物的小尺度输送⁽⁶⁾。

表1 重庆城区郊区降水酸度逐年变化

年份	城区		郊区	
	pH 年均值	年酸性降水 频率(%)	pH 年均值	年酸性降水 频率(%)
1982	4.18	93.1	4.47	98.0
1983	4.12	94.3	4.47	95.5
1984	4.12	99.0	4.29	100
1985	4.09	100	4.39	95.0
1986	4.17	100	4.54	77.0
1987	3.96	100	4.50	80.0
1988	4.15	98.1	4.44	80.3
1989	4.21	88.3	4.32	93.9

3 中长距离传输是区域性酸性降水的主要来源

我国的酸性降水不仅出现于城市和污染地区,在乡村和清洁地区也常观测到大面积的酸性降水。这些地区并没有大量的大气污染源,因而无法用局地原因来解释其酸性降水的来源。

云水的大面积酸化是证明传输作用的有力证据。为此,表2列出了西南和华南云水pH值的多次观测结果^(7,8)。从表2可知西南和华南地区经常出现大面积、高酸度的云水。

综合分析采样期间云水酸度和气象因子,可知云水酸化与当时的气象条件有关。例如,1985年1月和10月四川省峨眉山金顶(3078m)云水严重酸化。如图1和图2所示,与金顶高度相近的700mb气流轨迹表明此时有传输作用影响。根据对气象资料的分析,可以认

表 2 云水 pH 值观测结果

项目	峨嵋山	峨嵋山	峨嵋山	衡山	狮子山	华南航测	苗儿山	衡山	狮子山
高度 (m)	3078	3078	3078	1200	1000	1000~4000	2141	1200	1000
时间	1984.11	1985.1	1985.10	1988.3	1988.3	1988.3	1988.3	1989.3	1989.3
样本数	2	14	53	37	24	47	24	19	15
pH 均值	5.29	4.02	4.35	4.08	4.37	3.87	4.34	4.33	3.58

为传输主要局限在四川盆地内,传输的距离可达数百公里^{〔3〕}。特别应指出的是1985年10月,大气污染物在四川盆地形成了循环圈,圈中汇集了成都市、重庆市、宜宾市和泸州市等重污染城市的污染物,造成了区域性的云水酸化。我们在峨嵋山金顶采集到的高酸度云水,正是这种状况的反映。

在1988年3月华南地区春季观测中发现,华南和邻近区域的约40万平方公里的区域内出现了大面积和高酸度的酸性降水,同时高空和高山云水也严重酸化。这表明华南春季的酸性降水是区域性的,降水中的酸主要来自云水,

而云水的大面积酸化又主要与传输有关。

在此期间,衡山采样点云水的酸度变化很大。为此,表3给出了云水pH值的逐日变化,图3~6则是采样期间典型和常见的气流轨迹图。

经比较可知,云水pH值的逐日变化与气流轨迹的分析结果能较好地吻合。如图3所示,3月8日至14日,衡山主要受来自西和西南气流影响,此时云水未发生酸化。这主要是由于衡山西部和西南部区域内工业少、大气污染水平低,因此气流相对较清洁,不包括大量酸性污染物。

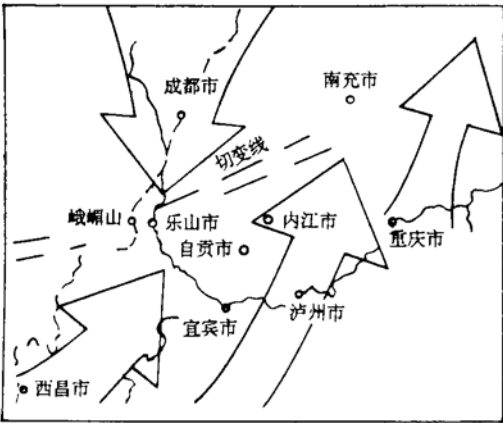


图 1 峨嵋山1985年1月常出现的气流轨迹(700mb)

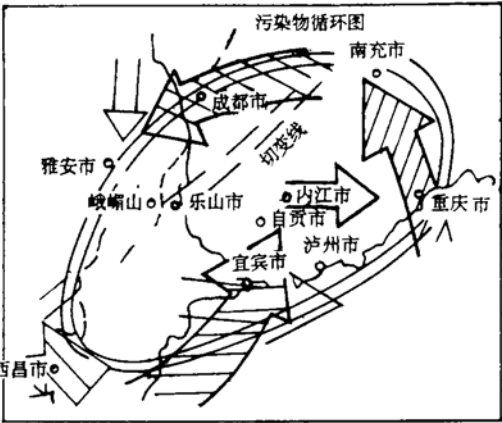


图 2 峨嵋山1985年10月典型的气流轨迹(700mb)

表 3 1988年3月衡山云水 pH 值逐日变化

时间	3.12 上午	3.14 晚	3.15 上午	3.16 上午	3.16 下午	3.17 上午	3.18 上午	3.18 晚	3.19 上午
pH 值	6.06	5.79	5.47	5.00	4.27	5.00	4.48	3.57	3.77
时间	3.19 下午	3.19 晚	3.20 上午	3.20 下午	3.20 晚	3.21 上午	3.21 下午	3.21 晚	3.22 上午
pH 值	4.00	3.89	4.07	3.96	4.94	4.68	4.74	4.73	4.70

注:上午为8:00~12:00;下午为12:00~18:00;晚上为18:00~24:00



图3 衡山1988年3月14日20时气流轨迹

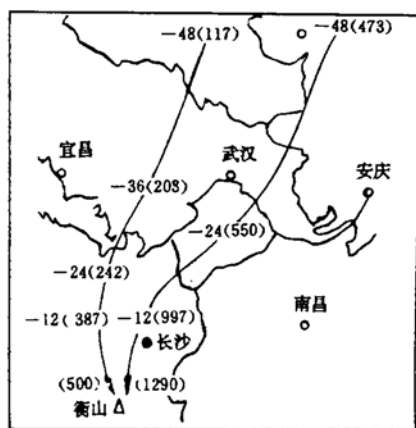


图4 衡山1988年3月16日8时气流轨迹

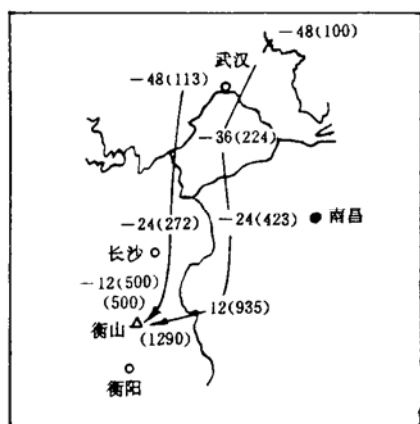


图5 衡山1988年3月18日20时气流轨迹

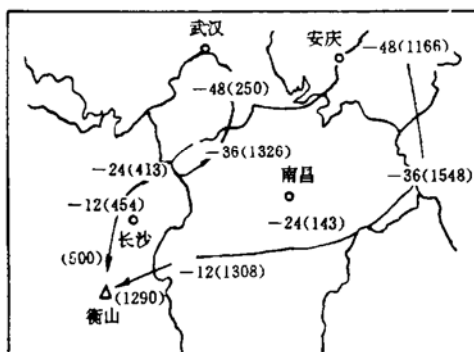


图6 衡山1988年3月19日8时气流轨迹

注:图3~6中的数字为气流到达衡山前的时间(h),括号内数字为高度(m);到达衡山的气流轨迹中,一条为500m,一条为1290m

3月14日晚至24日,北方冷空气南下,在华南地面形成冷峰和静上峰,并在中高空形成切变线,从而形成大面积降水过程。这一时期常出现的气流轨迹如图4~6所示。在此期间,衡山云水和降水均被严重酸化,降水pH值为4.47、云水pH值为3.95。根据对气象资料的分析,可知在北方冷空气南下形成的天气过程中,流向和影响衡山的气流主要来自北至东的90度扇面内。在这些方向上,距衡山一百至数百公里,分布着长沙、株洲、萍乡、南昌和岳阳等工业城市。气流流向衡山的途中,极有可能吸收和汇入上述地区的大气污染物并载带和传输,影响下风向的衡山等地区。

从表3的云水pH值逐日变化和气流轨迹的比较分析可知3月16日下午至18日下午,

云水pH值虽较前几日明显下降,但未达最低点,此时气流主要来自北和东北,途经污染区域相对较小;但3月18日晚至20日下午云水的pH值急剧下降并达最低值,此时气流来向更偏东,并经过长沙、株洲、萍乡和南昌等重污染城市。因此,在确定了衡山酸性降水和云水主要来源于传输的前提下,通过对化学分析结果和气象因子的综合分析,能较好地解释云水和降水pH值的变化规律。可以说,流向衡山的气流中,如果途经的污染地区较多,这些气流最终形成云水和降水将更酸一些。

4 局地冲刷和传输的叠加是南方大部分城市酸性降水的来源

我国南方多数城市燃煤含硫量高,因而大气污染较重,同时气溶胶对酸化的缓冲能力小,

加之气态 NH_3 的含量低,因此大气常呈酸性气氛;在一定条件下,云水也常被酸化。研究表明,在多数情况下降水中的酸主要来自于大气污染物的云中清除过程和云下洗脱过程。也就是说,局地冲刷和传输有可能是酸性降水形成的主要因素。

1988 年 3 月华南酸性降水观测中发现广州市、柳州市、韶关市等城市的降水 pH 值与云水有密切关系。云内污染物的清洗使云水酸化,而云下洗脱则加重了降水的污染和酸化。模式计算指出,在两广的污染条件下,当地面降水 pH 值小于 4.00 时,云水肯定已发生酸化,这一计算结果与实际观测结果相符。综合计算还表明,1988 年 3 月广州市地面降水中 NO_3^- 主要来自云中清除过程。很多情况下占 NO_3^- 总量

的 90% 以上;降水中来自云下洗脱溶气胶的 SO_4^{2-} 占总量 8.6%~13%, SO_4^{2-} 中 43%~60% 来自云下 SO_2 的洗脱,而云中过程只占 28%~48%; NH_4^+ 中云下洗脱气溶胶占 6.7%~14.2%,云下 NH_3 气体洗脱的贡献率取决于云中 NH_4^+ 原始浓度的大小,大致在 20%~70% 之间,剩余部分则来自云中过程。由此可知,广州市地面降水中 NO_3^- 绝大部分来自云中,而 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 云中的比率分别约为 35% 和 45%,云下洗脱的贡献相当大。这说明广州市酸性降水的来源是双重性的。

表 4 是粤北狮子山(1000m)和山下韶关市(150m)同时收集到的降水离子浓度分析结果的比较⁽¹⁰⁾。

表 4 狮子山和韶关市降水中离子浓度的比较($\mu\text{eq/L}$)

地点	样本数	H^+	Na^+	NH_4^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
狮子山	3	37.8	13.0	52.1	24.2	43.1	9.1	19.7	32.7	43.9
韶关	3	124.0	8.8	101.3	6.4	21.1	6.5	18.6	43.2	147.0
韶关 狮子山 (%)	3	328	68	194	26	49	71	94	132	335

从表 4 中可知,3 场降水 pH 均值狮子山为 4.42,韶关市为 3.91。计算表明韶关市降水中的 H^+ 和 SO_4^{2-} 有 30% 来自 1000m 以下,70% 来自 1000m 以上;来自 1000m 上下的 NH_4^+ 和 NO_3^- 的百分比分别为 51%、49% 和 76%、24%,但是, Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Cl^- 等自然来源为主的离子则是狮子山高于韶关市,这可能是降水在下降过程中水汽不断补充稀释的结果,同时也表明韶关市大气污染物中上述离子含量低。由此可知,即使是象韶关市这样大气污染比较严重的工业城市,降水中酸的来源也是双重的,只是局地冲刷提供的酸较多。

5 结论

我国南方酸性降水存在着局地冲刷和中长距离传输双重形成机制。
南方大气 SO_2 浓度较高的某些山区城市

降水酸化的主要来源为局地冲刷。
我国南方春季常出现大面积酸性降水,其主要来源是污染物的中长距离传输。污染物在一定气象条件下可传输数百公里或更远,使下风区域云水和降水酸化。
南方多数的酸性降水为局地冲刷和传输双重来源。当云水酸度相同时,各个城市酸性气体的浓度和气溶胶的缓冲能力决定了局地冲刷和传输对降水中酸的相对贡献。

参考文献

1 张光华. 世界环境,1988,(3):11
2 刘嘉麟等. 中国酸雨发展趋势及控制对策. 北京:中国科学技术出版社,1992
3 陈桂元. 重庆环境科学,1991,5(3):1~5
4 陈思龙等. 酸雨文集. 北京:中国环境科学出版社,1989
5 张冬保. 酸雨文集. 北京:中国环境科学出版社,1989
6 赵大为等. 重庆环境科学,1991,5(3):11~15

- 7 王 玮,王文兴. 中国环境科学, 1991, 11(4): 241~246
8 王 玮,王文兴. 环境科学学报, 1992, 12(1): 48~57
9 蒋大和. 中国环境科学, 1989, 2(9): 87~92
10 王美蓉等. 环境科学学报, 1992, 12(1): 37~47

作者简介

王 玮 男, 1962 年 10 月生. 1984 年 7 月毕业于吉林大学化

学系环境化学专业, 理学学士. 毕业后, 在中国环境科学研究院大气所从事酸雨化学和气溶胶化学及相关研究工作, 现为助理研究员, 室主任. 参加了国家酸雨六五、七五、八五攻关课题并承担重要的研究工作. 现为国家酸雨八五攻关“闽南酸雨”专题负责人之一及“闽南酸雨化学”子专题组长. 在《中国环境科学》、《环境科学学报》等国内刊物和日本、美国等国外刊物发表学术论文近 30 篇.

Scrutiny of the sources of acid precipitation in China

Wang Wei¹, Wang Wenxing¹ and Quan Hao²

1. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012

2. China-Japan Friendship Environment Protection Centre, Beijing 100029

Abstract—Under the premise of the developing trend of global precipitation acidification and current situation of acid precipitation in China, combining the analysis results of the chemical constituent of cloud water and precipitation water in China and meteorological factors, we scrutinize the sources of China's acid precipitation, and point out that there are two main mechanisms in China's acid precipitation including the regional washing and middle and long distance transfer of atmosphere pollutants. The analysis results show that the acid precipitation of heavily polluted southern cities in China comes mainly from the regional washing of urban highly concentrated air pollutants, and that of large areas and clean areas comes mostly from the middle and long distance transfer; while the acid precipitation of most of cities depends on both mechanisms above. The contribution of acid precipitation regional sources and transferring is determined mainly by air pollution condition and meteorology of that area.

Key words: acid precipitation, source, regional washing, transfer.