

邱明燕, 石春娥, 张浩, 等. 2009. 合肥市酸雨变化特征及其影响因子 [J]. 环境科学学报, 29(6): 1329–1338
Qiu M Y, Shi C E, Zhang H, et al. 2009. Marked changes of acid rain in Hefei and their causes [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 29(6): 1329–1338

合肥市酸雨变化特征及其影响因子

邱明燕^{1,2}, 石春娥^{1,2,*}, 张浩^{1,2}, 张平³, 周述学⁴

1. 安徽省气象科学研究所, 合肥 230031
2. 安徽省大气科学和卫星遥感重点实验室, 合肥 230031
3. 合肥市气象局, 合肥 230031
4. 南京大学大气科学系, 南京 210093

收稿日期: 2008-09-15 修回日期: 2008-11-20 录用日期: 2009-04-23

摘要: 利用合肥市气象局酸雨监测站 1992~2007 年资料, 分析了该市酸雨年、季变化特征, 及其与地面气象条件、地面污染物(SO_2 、 NO_2 、 PM_{10})浓度的关系; 同时, 应用轨迹分析和聚类分析的方法研究了酸雨发生率与不同高度输送形势的关系。结果表明, 合肥市酸雨发生率秋季最高、夏季最低; 年平均降水 pH 值呈下降趋势, 酸雨频率呈增加趋势, 尤其是 pH 值低于 4.5 的强酸雨在 2001 年之后出现频率增加显著, 与近年来地面 SO_2 浓度的快速增加趋势一致; 中度以上强度酸雨出现频率随降水强度的增加呈先增后减的变化特点, 中雨和大雨时最高, 毛毛雨时最低; 地面污染物浓度, 尤其是 SO_2 与降水酸度具有显著的相关性, 当地面 SO_2 浓度高于 $40 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 时, 酸雨发生率接近 90%; 轨迹分析结果显示, 合肥降雨酸度与输送形势关系密切, 酸性降水发生率在低层以偏东北方向的轨迹最高, 在中空(1500 m)以偏东轨迹和西南轨迹最高, 在高空(3000 m)以偏西南轨迹最高。

关键词: 酸雨; 降水 pH 值; 气象条件; 后向轨迹; 聚类分析; 合肥

文章编号: 0253-2468(2009)06-1329-10 中图分类号: X171 文献标识码: A

Marked changes of acid rain in Hefei and their causes

QIU Mingyan^{1,2}, SHI Chun'e^{1,2,*}, ZHANG Hao^{1,2}, ZHANG Ping³, ZHOU Shuxue⁴

1. Anhui Institute of Meteorological Sciences, Hefei 230031
2. Key Laboratory for Atmospheric Sciences & Remote Sensing of Anhui Province, Hefei 230031
3. Meteorological Bureau of Hefei City, Hefei 230031
4. Department of Atmospheric Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093

Received 15 September 2008; received in revised form 20 November 2008; accepted 23 April 2009

Abstract: The annual and seasonal characteristics of acid rain in Hefei and their relationships with the surface weather conditions and pollutant concentrations were analyzed using rainwater monitoring data from 1992 to 2007. Back-trajectory and cluster analyses were used to study the relationships between acid rain frequency and transport patterns at different altitudes. The results show that the frequency of acid rain was highest in autumn, and lowest in summer. The annual average pH tended to decrease, and the frequency of acid rain with pH < 4.5 increased markedly since 2001, accompanied by a rapid increase of ground level SO_2 concentration. The frequency of acid rain with pH < 5.0 showed a parabolic variation with the increase of precipitation intensity, maximum with moderate ($10 \sim 25 \text{ mm} \cdot \text{day}^{-1}$) and heavy rain ($25 \sim 50 \text{ mm} \cdot \text{day}^{-1}$) and minimum at drizzle ($< 2 \text{ mm} \cdot \text{d}^{-1}$). Precipitation acidity (pH) displayed obvious positive (negative) correlations with ground level SO_2 concentrations. When SO_2 concentration was higher than $40 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, the frequency of acid precipitation reached 90%. Precipitation acidity was closely related to the transport pattern. The highest frequency of acid rain was associated with northeasterly (from northeast) trajectory of the lower atmosphere layer (under 1000 m), easterly and southwesterly trajectory at mid-level (1500 m) and southwesterly trajectory at high level (around 3000 m).

Keywords: acid rain; precipitation pH; meteorological situation; back-trajectory; cluster analysis; Hefei

1 引言(Introduction)

随着中国城市化和工业化的发展, 亚洲酸雨日益成为一个严重的环境问题。过去 20 年, 降水 pH

值小于 5.0 的等值线已经从北纬 25°(以长江为界)向北发展到北纬 35°(以黄河为界), 我国南方一些大城市的年均降水 pH 值接近于 3.0(Terada et al., 2002)。2005 年, 东部沿海的上海市的降水年均 pH

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973)项目(No. 2005CB422205)

Supported by the National Basic Research and Development Program of China (No. 2005CB422205)

作者简介: 邱明燕(1972—), 女; * 通讯作者(责任编辑), E-mail: chun.e.shi@gmail.com

Biography: QIU Mingyan(1972—), female; * Corresponding author, E-mail: chun.e.shi@gmail.com

值为 4.49, 最低值为 2.95, 酸雨发生率为 71%, 与 8 年前的 1998 年相比, 酸雨发生率上升了 15 倍 (Huang *et al.*, 2008). 同样位于长江三角洲, 南京降水 pH 值从 1992 ~ 2003 年间变化不大 (4.93 ~ 5.36), 平均为 5.15 (Tu *et al.*, 2005).

酸雨的形成是一个复杂的理化过程, 不仅与酸性前体物如 SO_2 、 NO_x 等的排放有密切关系 (王明星, 2005), 而且与气象条件的关系也相当密切 (刘宝章等, 1997). 气象条件一方面影响酸雨前体物的转化速率, 另一方面影响着酸性物质的扩散、输送和清除过程. 因此, 酸雨或降水化学与气象条件的关系早已受到各国科学家们的广泛关注 (Sigh *et al.*, 1987; Pio, 1991; Sanusi *et al.*, 1996; Beverland *et al.*, 1998; Avila *et al.*, 1999). 如早期关于欧洲中部和北美酸雨来源的研究成果 (Munn *et al.*, 1971; Miller *et al.*, 1978; Sigh *et al.*, 1987) 为欧美制定污染物的减排政策奠定了基础.

我国也有不少学者开展了酸雨与气象条件关系的研究. 刘宝章等 (1997) 分析了青岛酸雨天气边界层气象特征; 结果表明, 当地特殊的地形造成的大气低层湍流扩散和平流输送能力差是青岛酸雨形成的一个重要原因, 同时江淮气旋和黄淮气旋等大的环流形势对当地酸雨的形成也起了辅助作用. 董蕙青等 (2005) 的研究结果显示, 广西酸雨的形成与大气环流密切相关, 其中高空槽、切变线和锋面是造成广西酸雨的主要天气系统, 约占广西酸雨的 76%. 林长城等 (2005) 统计了降水量、温度层结、风场等气象条件与福州酸雨的关系, 显示不同气象因子对降水酸度、酸雨频率的出现有明显影响.

近年来, 安徽的酸雨也引起不少学者的关注. 如檀满枝等 (2001)、孙欣等 (2002)、琚泽萍等 (2003) 分别分析研究了安徽不同地方的酸雨状况及影响因子, 并进行对策分析. 这些研究工作为安徽省酸雨预防和控制起到积极的推动作用, 但在酸雨成因分析中主要考虑的是局地因素, 对气象条件、尤其是输送条件对酸雨影响的考虑不多. 本研究中综合利用中国气象局建立的合肥酸雨监测站 1992 ~ 2007 年观测的 pH 值资料、雨量资料、地面常规气象资料、NECP 再分析资料, 以及合肥市环境监测站 2000 ~ 2007 年的空气质量监测资料, 应用后向轨迹和聚类分析的方法研究气象因素、地面污染物浓度, 以及不同高度的输送条件对合肥降水酸度、酸雨出现频率的影响, 旨在为环境保护、政策制定

提供科学依据.

2 资料及方法 (Data and methods)

2.1 资料来源

酸雨观测资料和地面常规资料来源于合肥市气象观测站, 该站属于中国气象局酸雨观测站网, 始建于 1989 年, 1992 年中国气象局制定颁布了“酸雨观测暂行规定(修定本)”, 本文使用合肥站 1992 年以后酸雨观测资料, 其中 1992 ~ 2003 年观测站位于合肥市西郊巫大岗, 具体位置为 $117^{\circ}14' \text{E}$, $31^{\circ}52' \text{N}$, 比较靠近市区; 2004 年迁址到合肥南郊的骆岗机场, 具体位置为 $117^{\circ}18' \text{E}$, $31^{\circ}47' \text{N}$, 与市中心距离约 10km.

地面污染物浓度资料包括 SO_2 、 NO_2 和 PM_{10} , 来自合肥市环境监测站. 自 2000 年 6 月开始, 合肥市环境监测站在合肥的不同功能区设了 4 个空气质量自动监测点: 三里街 (工业交通频繁区)、长江中路 (商业交通混合区)、琥珀山庄 (居民区) 和董铺水库 (清洁对照点). 本研究中使用这 4 个监测站的各大气污染物日均值进行降水酸度与污染物关系的分析. 资料年限为 2000 ~ 2007 年.

用于计算后向轨迹的三维格点资料来自 NCEP/NCAR 再分析资料, 资料水平分辨率为 $2.5^{\circ} \times 2.5^{\circ}$, 垂直方向上从 1000hPa ~ 10hPa 分 17 层, 一日资料根据世界时分为 00、06、12、18 共 4 个时次.

2.2 统计方法

根据中国气象局酸雨观测业务规范 (中国气象局, 2005), 采用降水体积加权平均计算年、季、月降水 pH 值均值, 计算方法为:

$$\overline{\text{pH}} = -\lg \left[\frac{\sum 10^{-\text{pH}_i} \times V_i}{\sum V_i} \right] \quad (1)$$

式中, pH_i 为第 i 次降水的 pH 值, V_i 为降水量.

为了精确描述合肥市不同酸度降水的年/季变化特征, 及其与气象条件、污染物浓度、输送路径等因子的关系, 本文参考程新金等 (1998) 的研究对降水酸度进行分级统计处理, 具体分级标准为: 强酸性 ($\text{pH} < 4.5$)、中度酸性 ($4.5 \leq \text{pH} < 5.0$), 以及弱酸性 ($5.0 \leq \text{pH} < 5.6$).

不同级别酸雨频率的计算方法为:

$$F = \frac{N}{N_{\text{总}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中, F 为相应级别酸雨频率, N 与 $N_{\text{总}}$ 分别为计算时间段内相应级别酸雨次数与总降水次数.

电导率(俗称 K 值)表示大气降水的导电能力,反映了大气降水的洁净程度. 常用单位为 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. 平均 K 值的计算方法为:

$$\bar{K} = \frac{\sum K_i \times V_i}{\sum V_i} \quad (3)$$

式中, K_i 为每次降水的 K 值, V_i 为降水量.

2.3 后向轨迹分析

Beverland 等(1998)指出,后向轨迹能较好地表示污染气团到达接收地之前所经过地区. 为了解不同输送路径对本地降水酸度的影响,本研究中使用美国 NOAA 研制的轨迹模式 HYSPLIT4 (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated) (Draxler, 1997) 计算每一次降水过程中间时刻不同高度的 72h (48h) 后向轨迹. 该模式是一种欧拉和拉格朗日型混合型的计算模式,可以处理多种气象输入场、多种物理过程和不同类型排放源,被广泛应用于大气污染物输送研究 (Beverland et al. , 1998; 石春娥等, 2008). 轨迹计算的起始高度分别为 10m、500m、1500m 与 3000m.

2.4 聚类分析

聚类分析是一种多元统计技术,在大气污染研究方面得到广泛应用 (石春娥等, 2008). 该方法根据气团水平移动速度和方向对大量轨迹进行分组,分组的原则是达到组间差异极大,组内差异极小. 该方法可用于对不同的输送态势分类,从而估计大气污染物的潜在源区. 轨迹分组的具体方法为:假

设有 N 条轨迹,每条轨迹在起始时刻分别定义为区间方差为零,且各自独立的一个簇(定义每个簇的空间方差为簇内每条轨迹与簇平均轨迹对应点的距离平方和),计算出所有可能组合的 2 个簇的平均轨迹的空间方差;选择空间方差最小的 2 个簇合并为 1 个新簇,并调整各簇内各轨迹的归属以使得合并后所有簇的簇内空间方差之和 (Total Spatial Variance, 简称 TSV) 比合并前增加最小. 这种过程一直进行到所有轨迹合并成为 1 个簇,计算出 TSV 随着所分簇数目的减小而增加的百分比,当该百分比超过某一临界值(如 5%)时的簇数为 M ,则认为所有轨迹可以分为 $M+1$ 簇,然后输出各簇的所有轨迹,计算出各簇的平均轨迹,这些平均轨迹则代表了这一时期本地降水日的几种主要输送类型.

3 合肥市酸雨年/季变化特征 (Annual/Seasonal variations of acid rain in Hefei)

3.1 年变化

从年降水平均 pH 值、各级酸雨年发生率的变化趋势(图 1)可以看出,年均降水 pH 值总体呈下降趋势,酸雨频率呈上升态势,尤其是 pH 值低于 4.5 的强酸雨的出现频率增加显著. 年均降水 pH 的变化趋势(图 1a)显示,1992 ~ 2007 年合肥市年均降水 pH 值在 4.2 ~ 5.6 之间波动,1999 年之前变化不大,之后总体呈下降趋势. 2003 年年均降水 pH 值最低,为 4.2,达到强酸性降水标准.

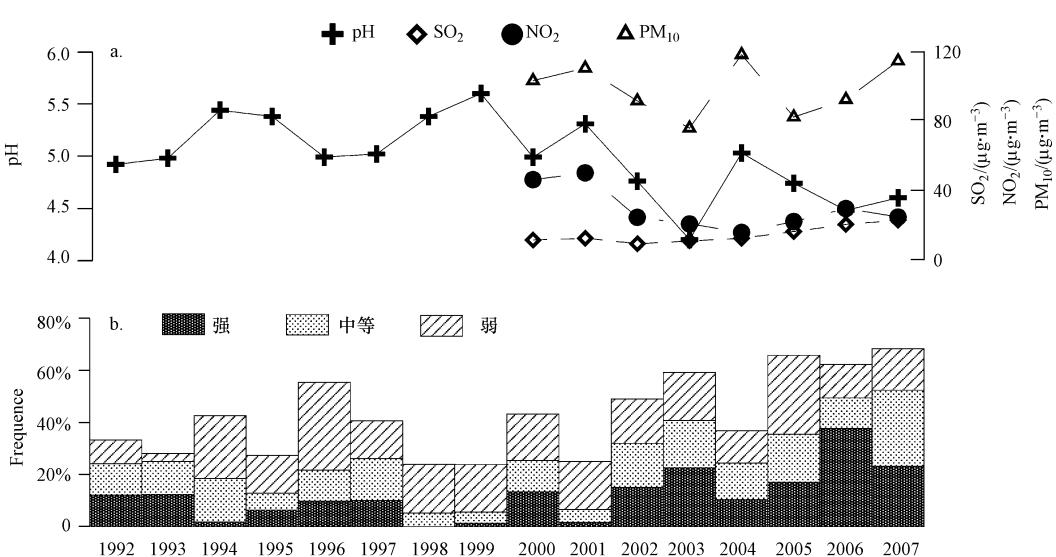


图 1 合肥市各级酸雨发生率及年均降水 pH 值演变趋势(a. 年均 pH 值及污染物浓度;b. 逐年各级酸雨发生频率)

Fig. 1 Trends of annual frequencies of acid rain of each grade and annual average pH in Hefei (a. Annual volume-average of pH and concentrations of pollutants; b. Annual frequencies of acid rain)

从各级酸雨的发生频率可以看到,1998年以外的年份均出现了pH值低于4.5的强酸雨,而且在2001年之后强酸雨频率有明显的上升趋势,其中2006年接近40%.16年间,中度酸雨频率在10%上下浮动,弱酸雨在1996与2005年比较高,接近30%,其他年份在15%左右.

3.2 季节变化

合肥酸雨发生率的季节变化见表1. 合肥多年

表1 1992~2007年合肥市各级酸雨出现频率季节分布

Table 1 Seasonal frequencies of acid rain of each grade from 1992 to 2007 in Hefei

统计参数 item	样本数 Sample number	平均 pH 值 Volume average	酸雨频率 Frequency of acid rain		
			pH < 4.5(强)	4.5 ≤ pH < 5.0(中等)	5.0 ≤ pH < 5.6(弱)
全年	1039	4.76	12.9%	13.4%	18.6%
春季(3~5月)	285	4.85	13.0%	13.7%	20.4%
夏季(6~8月)	334	4.75	5.4%	8.1%	15.3%
秋季(9~11月)	208	4.73	21.2%	19.7%	17.8%
冬季(12~2月)	212	4.73	16.6%	15.1%	22.2%

3.3 月变化

当降水pH值低于5.0时,将会对环境产生不同程度的酸化影响(程新金等,1998),因此,在下文的分析中偏重于对pH值低于5.0的酸雨频率进行讨论.图2给出了合肥市逐月中度以上酸雨发生频率及月均pH值.由图可以看出,合肥中度以上强度酸雨的发生率具有明显的月变化,上半年频率逐渐下降,到6月份降到最低(5%);下半年出现频率逐渐增加,11月份达到最高(50%).

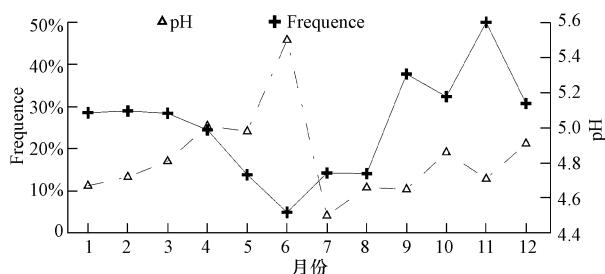


图2 合肥市中度和强酸雨发生率、平均pH值月变化

Fig. 2 Variations of monthly frequencies of acid rain with pH < 5.0 and volume-average pH

与逐月酸雨频率的变化对应,月均降水pH值上半年呈上升趋势,6月份达到最高值(5.5),7月份迅速下跌为最低值(4.5),随后呈上升趋势.其中6月与7月月均pH值相差1个pH单位.本研究中对pH值均值计算采用降水量加权平均.7月份较低的月均pH值是由2次降水量较大且pH值较低的降水过程所致,一次是2003年7月9日11时~

降水平均pH值为4.76,呈中度酸性,酸雨频率接近45%,其中pH值低于4.5的强酸性降水频率接近13%,中等强度酸雨频率为13.4%,弱酸雨频率为18.6%.秋季酸雨频率最高,达到58.7%;其次是冬季,为53.8%;夏季酸雨频率最低,为28.8%;春季酸雨频率为47%.

2003年7月11日23时的一次强酸性暴雨过程造成,这次降水量达144.9mm,测量的pH值为3.69;另一次是2002年7月26日01时~2002年7月26日14时的降水,降水量达104.6mm,观测pH为4.12.

4 酸雨与地面气象条件的关系 (Relationships between acid rain and ground level meteorology)

4.1 降水

根据文献(林长城等,2005),将降水划分为5个等级,分别为毛毛雨($r < 2$)、小雨($2 \leq r < 10$)、中雨($10 \leq r < 25$)、大雨($25 \leq r < 50$),以及暴雨($r \geq 50$),其中, r 为日降水量,单位为mm.根据日降水量的分级,进行不同酸度降水出现频率的统计.从统计结果(表2)可以看出,对于不同强度的降水,平均pH值相差不大,平均电导率随着雨强的增加呈下降趋势;这说明随着日降水量的增加,雨水中离子浓度得到稀释.比较不同降水量所对应的各级酸雨出现频率发现,大雨时各级酸雨出现频率都较高,总的酸雨频率接近54%;其他等级降水酸雨出现频率相差不大,为44%左右.中度以上强度酸雨出现频率随降水增加呈先增后减的变化形式,中雨时频率最高,为30.6%,其次是大雨;毛毛雨时最低,为20.4%.分析2d以上的连续性降水过程对降水酸度的影响发现,在连续降水过程中,降水第1d、2d、3d和4d 中度以上强度酸雨频率分别为24.7%、25.5%、32.6% 和47.8%,即酸雨频率随着连续降

水过程的持续而增加。酸雨频率与降水的这种关系可能是由于长时间、较大降水过程中,雨水冲刷了

近地层大气中的气溶胶粒子,而这些气溶胶粒子对降水具有一定的中和能力。

表 2 降水酸度与雨强的关系

Table 2 Relationship between rain acidity and rainfall intensity

雨强 Rainfall	\bar{pH}	$\bar{K}/(\mu S \cdot cm^{-1})$	酸雨频率 Frequency		
			强	中度	弱
毛毛雨	4.94	68.25	8.4%	12.0%	23.4%
小雨	4.87	54.56	12.5%	12.5%	18.5%
中雨	4.86	45.80	15.1%	15.5%	14.0%
大雨	4.81	38.09	16.0%	14.2%	23.6%
暴雨	4.53	33.89	13.9%	13.9%	16.7%

4.2 风

风向风速的变化可以影响到污染物的分布与扩散。从降水酸度与日平均风速的关系(表 3)可以看到,在风力为 1~2 级时,平均 pH 值最低,为 4.66;其次是低于 1 级风的状况,平均 pH 为 4.97;当风力高于 4 级时,样本较少,没有出现酸雨,平均 pH 值为 5.82,为非酸性降水。降水电导率的平均值在 3~4 级风时最小,为 $34.8 \mu S \cdot cm^{-1}$;风速低于 3

级时相差不大,在 $42 \sim 45 \mu S \cdot cm^{-1}$ 之间;当平均风速大于 4 级时,电导率上升到 $39.1 \mu S \cdot cm^{-1}$ 。这表明,近地层风速较小时,不利于污染物扩散;风速较大时,又会造成外来污染物的入侵,使污染加剧。中度以上酸雨出现频率随风速上升而下降,在 0~1 级和 1~2 级风速下差别不大,在 2~3 级风速下略低。3~4 级风速下,弱酸雨出现频率最高。

表 3 降水酸度与地面风速的关系

Table 3 Relationship between rain acidity and wind speed

风速等级	\bar{pH}	$\bar{K}/(\mu S \cdot cm^{-1})$	发生率 Frequency		
			强	中度	弱
0~1 级风	4.97	42.19	7.8%	17.7%	17.6%
1~2 级风	4.66	44.66	12.4%	12.9%	19.9%
2~3 级风	5.05	42.51	10.1%	11.0%	17.4%
3~4 级风	5.11	34.82	8.0%	2.0%	26.0%
4 级风以上	5.82	39.08	0.0%	0.0%	0.0%

从降水日主导风向上(图 3)看,不同风向上的中度酸雨和强酸雨出现频率相差显著。强酸雨在 ENE 方向频率最高,接近 25%;其他方向上出现频率低于 15%,其中 W 和 WSW 方向没有出现强酸雨。与强酸雨出现情况不同,WSW 方向上出现的中度酸性降水频率最高,达 33%,其次是 NNE、NE 以

及 WNW 方向,中度酸性降水频率在 20%~25% 之间,其他方向低于 15%。弱酸雨出现频率在各方向上的差异不及强酸雨和中度酸雨大,但可以看出在偏西方向出现的频率明显高于其他方向,SSE,以及 SE 方向弱酸雨出现频率较低,频率低于 8%。

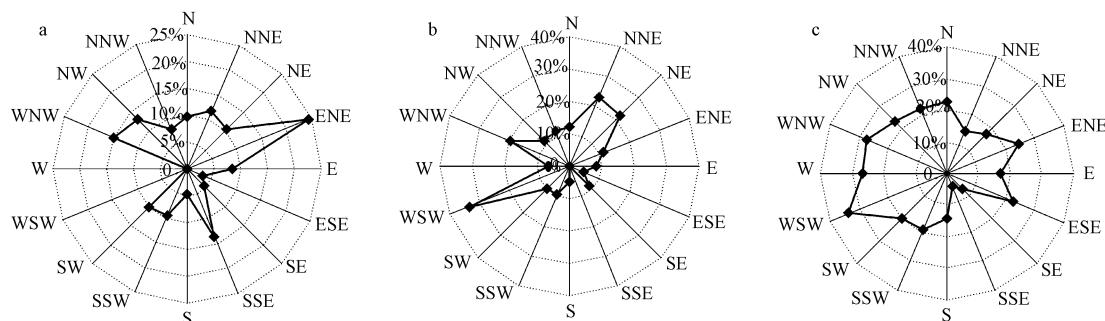


图 3 不同风向上酸雨频率(a. 强酸性;b. 中度酸性;c. 弱酸性)

Fig. 3 Frequencies of acid rain for each grade in different wind directions (a. Strongly acid rain, $pH < 4.5$, b. moderately acid rain, $4.5 \leq pH < 5.0$, c. weakly acid rain, $5.0 \leq pH < 5.6$)

4.3 大气稳定度

大气层结直接影响污染物的扩散和输送速率。为研究酸雨与大气稳定度的关系,用特纳尔法(郭英起,1993)计算了1992~2007年降水日、降水前1日与前2日08时不同大气层结下各级酸雨发生率(表4)。由表4可以看出,降水当日,以及前1日和

前2日08时的大气层结主要为中性。从不同大气层结状况可以看出,随着大气稳定度的增强,强酸性、中度酸性降水频率呈增加趋势,其中,如果降水前1d为稳定层结,有1/3的降水为强酸雨。可见合肥的降水酸度与前期大气层结关系密切。也说明合肥的降水酸度与本地污染物排放有密切联系。

表4 不同大气稳定度下酸雨出现频率

Table 4 Frequencies of acid rain of each grade under each atmospheric condition

层结状况 Stability	样本数 Sample number	平均 pH 值 Volume average	发生率 Frequency		
			强	中度	弱
当日	不稳定	76	4.96	11.84%	10.53%
	中性	955	4.75	12.98%	13.40%
	稳定	7	4.41	14.29%	42.86%
前一日	不稳定	177	4.93	9.6%	11.86%
	中性	843	4.74	13.17%	13.52%
	稳定	18	4.46	33.33%	22.22%
前两日	不稳定	266	4.77	8.27%	11.65%
	中性	737	4.77	13.84%	13.57%
	稳定	35	4.53	28.57%	22.86%
					17.14%

5 酸雨与地面污染物浓度的关系 (Relationships between acid rain and pollutants concentration)

从合肥市几种常规大气污染物的年均浓度的演变情况看(图1a),从2000~2007年合肥年均SO₂浓度在10~23 μg·m⁻³之间,但在2003年之后呈稳步增长趋势,2007年SO₂浓度为22.86 μg·m⁻³是2003年的2倍;NO₂浓度在15~50 μg·m⁻³之间,2004年之前呈减少趋势,2004年开始,NO₂浓度开始增加;PM₁₀的浓度在75~115 μg·m⁻³之间振荡。比较年均pH值与SO₂、NO₂、PM₁₀浓度变化趋势可以看出,pH值的年际变化与PM₁₀的变化很一致,说明PM₁₀可能对酸雨有一定的中和能力。2004~2007年

合肥市持续降低的年均降水pH值与对应4年里合肥持续增加的地面SO₂、NO₂的浓度相一致,这表明近5年合肥逐渐严重的酸雨形势与近地层酸雨前体物(SO₂、NO₂)的排放有密切关系。

为进一步研究酸雨与近地层酸雨前体物之间的关系,分别统计了降水当日、降水前1日,以及降水前2日不同降水pH值分级情况下污染物平均浓度(图4)。从图4可以看出,在降水前1日与前2日,较高的SO₂浓度对应着较低的pH值,即较为严重的酸性降水;分级pH值与平均NO₂浓度的变化与SO₂相似,但相关性不及SO₂明显;分级降水pH值与PM₁₀的关系不如年际变化显著。

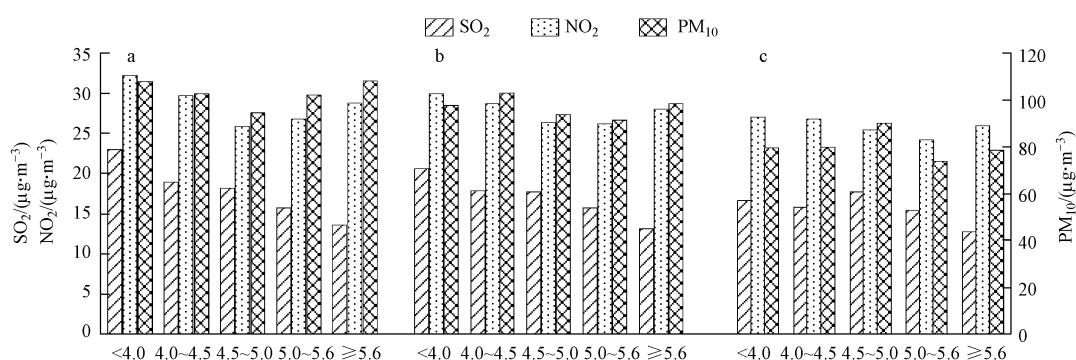


图4 降水酸度与污染物浓度的关系(a. 降水前两日;b. 降水前一日;c. 降水当日)

Fig. 4 Relationship between rain acidity and pollutant concentrations (a. two days before rain day; b. one day before rain day; c. the rain day)

为定量分析地面污染物浓度与降水酸度的相关关系,计算了 $[H^+]$ 与降水前两日、前一日、以及当日 SO_2 、 NO_2 以及 PM_{10} 浓度之间的Pearson相关系数(表5)。从表5可以看出,降水前一日和前两日的 SO_2 浓度与雨水中 $[H^+]$ 浓度呈正相关($p < 0.05$)。

从降水前两日与前1日不同 SO_2 浓度等级下的酸雨发生率(表6)可以看出,当近地层出现较高浓度的 SO_2 时往往会产生酸雨,尤其是当地面 SO_2 浓度高于 $40\mu g \cdot m^{-3}$ 时,出现酸雨的频率接近90%。以降水前两日为例,有29d地面 SO_2 浓度高于 $40\mu g \cdot m^{-3}$,

26d形成酸性降水,其中近一半(14d)是强酸雨。

表5 $[H^+]$ 浓度与污染物浓度 Pearson 相关系数

Table 5 Correlation coefficients between $[H^+]$ and pollutant concentrations

污染物	r		
	两日	一日	降水当日
SO_2	0.1224 *	0.0987 *	0.0675
NO_2	0.0023	-0.0091	-0.0020
PM_{10}	-0.0371	-0.0171	-0.0022

注: *, $p < 0.05$

表6 不同 SO_2 浓度等级下的酸雨发生率

Table 6 Frequencies of acid rain at different ranges of SO_2 concentration

SO_2 浓度范围 $(mg \cdot m^{-3})$	样本数		发生率 Frequency					
	前两日	前一日	pH < 4.5		pH < 5.0		pH < 5.6	
0 ~ 10	146	147	19.9%	20.4%	34.9%	36.1%	50.7%	51.0%
10 ~ 20	260	275	14.6%	15.6%	32.3%	31.6%	49.6%	48.7%
20 ~ 30	53	41	26.4%	29.3%	35.9%	46.3%	54.7%	70.7%
30 ~ 40	24	23	29.2%	30.4%	50.0%	47.8%	83.3%	73.9%
>40	29	28	48.3%	39.3%	79.3%	71.4%	89.7%	85.7%

6 不同输送态势对合肥降水酸度的影响 (The impacts of transport pattern on precipitation acidity in Hefei)

SO_2 以及 SO_4^{2-} 在大气中的生命史在5d左右(王明星,1999),因此,酸雨前体物可以随着气流远距离输送,即一个地方的酸雨可以是本地污染物排放所致,也可能是外地污染物排放所致。另外,酸雨的形成有云内过程和云下过程。在近地层有高浓度酸雨前体物的城市地区,云下过程对雨水的酸化起主要作用;在干净的中小城镇和乡村地区,雨水酸度主要决定于云内过程(黄美元等,1995)。虽然没有对合肥地区进行云、雨飞机采样研究,不清楚在合肥地区的酸雨形成过程中哪种过程占主导;但通过上文对地面污染物与降水酸度的比较分析推测,合肥地区云下过程对该地区酸雨形成有不可忽视的作用。

安徽省东部与我国经济、工业都发展最快的长江三角洲地区接壤,省会城市合肥的大气污染物浓度不仅受本地工业和汽车排放源的影响,而且还受到来自西北、华北排放源的远程输送和长江三角洲地区区域输送的影响(石春娥等,2008)。为讨论不同输送条件对合肥市降水酸度的影响,首先应用HYSPPLIT4模式计算了1992~2007年965个酸雨监

测日不同高度的后向轨迹,具体高度为10m(地面)、500m(低空)、1500m(中空)和3000m(高空)。然后使用HYSPPLIT4模式所带聚类分析工具对所有轨迹进行分类,并结合酸雨监测资料(pH值)分析不同来向气流轨迹所对应的不同强度酸雨的发生频率。其中10m、500m与1500m为72h后向轨迹,3000m为48h后向轨迹。结果见图5和表7,表中用大写英文字母表示轨迹的大致方向,同一方向存在多组轨迹时,用下标l、m、s分别表示长、中、短轨迹。根据平均轨迹的长短以及组内轨迹的分布状况,将其中移动最慢、来向最混乱的轨迹定义为本地轨迹,用Local表示。

从图5和表7可以看出,不同来向后向轨迹所对应的各级酸雨的频率差别显著,下面按起始高度讨论不同来向后向轨迹下各级酸雨频率状况。

地面(10m):10m高度的后向轨迹可以分为7类,其平均轨迹水平分量的分布见图5a,主要来自于偏北、偏东和偏南方向,偏西方向的后向轨迹都比较短,基本上都归入Local类。其中来自东北方向的长(NE_l)、中(NE_m)轨迹所对应的酸雨频率都比较高,在60%上下。如果考虑对生态环境有明显不利影响的pH值低于5.0的降水(程新金等,1998),发生频率居前3位的分别是 NE_m 、 NE_l 和 NE_s 轨迹,

分别为 41.9%、30.6% 和 28%，而这 3 类轨迹约占总轨迹的 1/3。这与东亚对流层 SO_2 、 NO_2 柱含量的分布形势有关，如卫星 (SCIAMACHY) (<http://www.temis.nl/>) 监测结果表明，我国华北、长三角是 NO_2 、 SO_2 分布的高值区 (Zhang *et al.*, 2007; Shi

et al., 2008)。可见，近地层华北方向以及长三角的酸雨前体物对本地降水酸度存在显著影响。酸雨发生率最低的是来自南方的比较长的轨迹 (S_1)，这也是出现次数最少的一类轨迹。

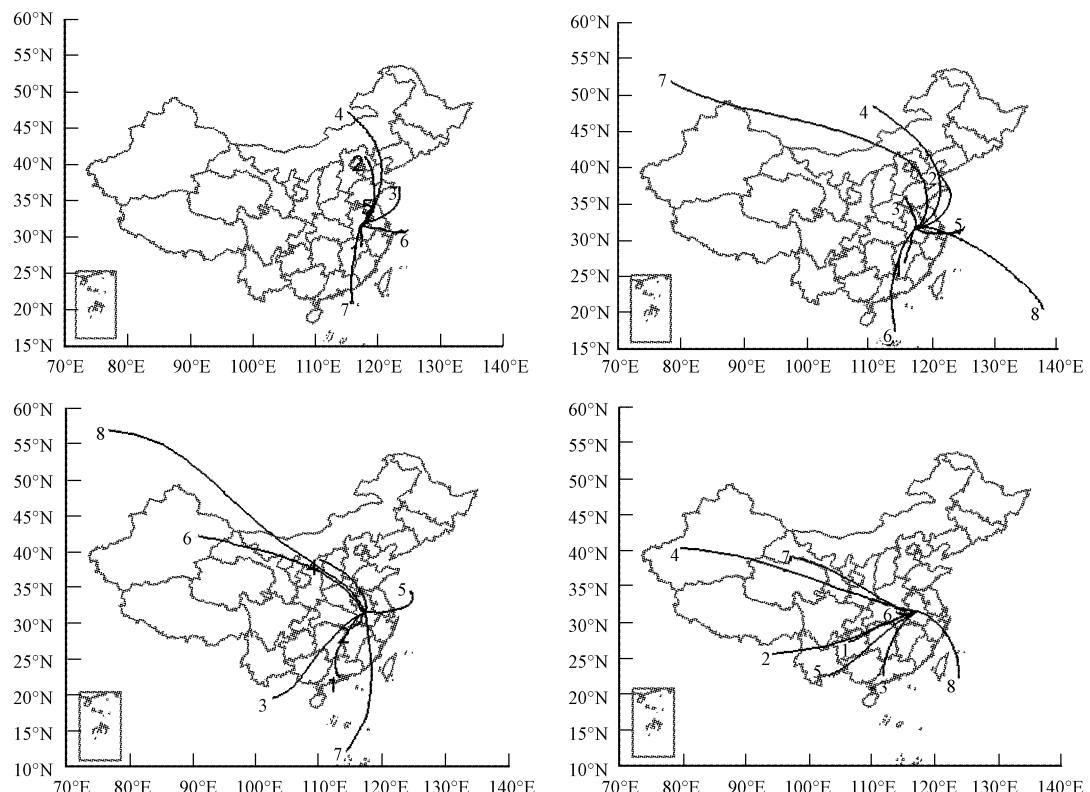


图 5 不同高度平均后向轨迹分布(a. 10m; b. 500m; c. 1500m; d. 3000m) (图审字[2009]第 0031 号)

Fig. 5 Distributions of cluster-mean back-trajectories at different altitudes

低空(500m): 500m 高度的后向轨迹可以分为 8 类，其平均水平轨迹的分布见图 5b。与地面情况类似，不管是总的酸雨还是 $\text{pH} < 5.0$ 的中度以上酸雨，发生频率居前 3 位的均是经过华北和江苏的西北及东北轨迹 (NNW, NE_m, NE_l)，这 3 个来向的后向轨迹所对应的上中度以上酸雨发生率分别为 50%、32.6% 和 27.2%；其次是经过华北的偏北轨迹 (N)，这几类轨迹出现频率占总轨迹的 43%。来自西南的后向轨迹 (SW_s 与 SW_l) 占 38%，其对应的中度以上强度的酸雨发生率比来自北方的轨迹低，而且酸雨发生率与轨迹长度成反比，这反映了移动快的气团污染物扩散稀释快。

中空(1500m): 在 1500 m 高度，合肥降水日的后向轨迹主要来自偏西方向，西南 (SW_l, SW_m, SW_s) 占 65% 左右，西北 (NW_s, NW_m, NW_l) 约占 16%。在

西南气流中，近一半的气流是移动缓慢的短轨迹。NW_l 轨迹出现频率不高 (1.8%)，但与低空的 NNW 路径相似，这条路径气流形成酸雨的频率非常高，达到 68.4%。同样与低空相似，S 路径降水酸雨频率最低，为 17.5%，且降水酸度不高。其他轨迹上总的酸雨频率相差不大，在 40% ~ 50% 之间；但中度以上酸性降水发生率存在显著差异，与低空不同，在这个高度上如果不考虑出现几率比较低的 S 和 NW_l 两类，中度以上酸雨发生率比较高的是经过长三角的 E 类 (32%) 和经过华南的 SW_m 类 (31%)。这是可以理解的，因为这 2 个经济发达地区都是 SO_2 排放高值区。

高空(3000m): 在 3000m 高度上，合肥降水日的后向轨迹与 1500m 相似，以偏西方向为主；其中来自西南方向的轨迹 (WSW_m, WSW_l, SSW, SW)

占63%左右;其次是在合肥附近打转的本地路径,占24%。同样,考虑对生态环境影响明显的pH<5.0的中度以上酸雨,发生频率居前三位的都是来自西南方向(WSW₁, SW, WSW_m),相对而言,本地轨迹和西北方向的轨迹对应的酸雨发生频率较低。

综上所述,不管合肥酸雨形成是云内过程占主导还是云下过程占主导,都与气团来向,即输送态势有密切的关系。中等以上强度的酸雨发生率在低层以偏东北方向的轨迹最高,在中空(1500m)以偏东轨迹和西南轨迹最高,在高空(3000m)以偏西南轨迹最高。

表7 各高度不同后向轨迹下各级酸雨频率

Table 7 Frequencies of acid rain of each grade in each cluster at each height

高度	组号	出现频率	酸雨频率		
			强	中度	弱
10m	1. Local	22.3%	8.4%	12.1%	20.5%
	2. NEm	11.4%	21.9%	20.0%	20.9%
	3. E	20.7%	11.0%	14.0%	19.5%
	4. NEl	8.8%	17.7%	12.9%	27.1%
	5. NEs	13.4%	14.0%	14.0%	16.3%
	6. SE	16.4%	11.4%	5.7%	12.0%
	7. Sl	7.0%	4.4%	4.4%	17.7%
500m	1. SWs	24.1%	10.7%	14.6%	17.6%
	2. NEm	18.8%	16.0%	16.6%	21.6%
	3. N	12.1%	12.8%	13.7%	13.7%
	4. NEl	12.5%	16.5%	10.7%	28.9%
	5. E	15.4%	12.7%	9.4%	14.8%
	6. SWl	14.4%	5.0%	3.6%	17.3%
	7. NNW	1.2%	16.7%	33.3%	25.0%
	8. SE	1.3%	7.7%	7.7%	7.7%
1500m	1. SWm	25.7%	15.24%	16.36%	14.50%
	2. SWs	30.1%	13.97%	13.33%	20.32%
	3. SWl	9.4%	8.16%	10.20%	22.45%
	4. NWs	8.1%	8.24%	10.59%	23.53%
	5. E	14.8%	18.07%	14.19%	15.48%
	6. NWm	6.2%	6.16%	15.38%	21.54%
	7. S	3.8%	2.50%	2.50%	12.50%
	8. NWl	1.8%	21.05%	15.79%	31.58%
3000m	1. WSWm	20.0%	14.0%	14.5%	21.2%
	2. WSWl	11.4%	21.0%	14.6%	24.6%
	3. SSW	19.3%	14.5%	8.6%	17.7%
	4. NWl	3.5%	5.9%	14.7%	26.5%
	5. SW	12.1%	16.2%	18.8%	18.0%
	6. Local	24.0%	5.6%	8.2%	15.5%
	7. NWm	6.1%	8.5%	10.2%	18.6%
	8. SE	3.5%	8.8%	14.7%	8.8%

从环境治理,政策制定的角度看,本文的结果还是初步的,要弄清合肥酸雨的形成机理,还需要进行云、雨飞机采样,并结合数值模式研究,还需要进行详细的污染源调查。

7 结论(Conclusions)

1)最近10年,合肥市酸雨频率呈增加趋势,尤其是2001年之后pH值低于4.5的强酸雨出现频率增加显著;酸雨发生频率呈秋、冬季高,夏季低的特点。

2)中度以上酸性降水的出现频率随着雨强的增加呈先增后减的变化特点,毛毛雨时最低,中雨和大雨最高;不同风向上中度以上酸雨出现频率相差显著,强酸雨在ENE方向出现频率较高,接近25%,中度酸性降水频率在WSW方向最高,达33%。

3)随着降水前期大气稳定度的增强,强、中度降水频率增加,表明降水酸度与前期大气稳定度有密切关系。

4)降水酸度与降水前1、2日地面SO₂浓度显著相关(Pearson相关系数分别为0.1224、0.0987,p<0.05),当地面SO₂浓度高于40μg·m⁻³出现酸雨频率接近90%。

5)合肥酸雨发生率与低层、中层和高层的气团来向都有密切关系。酸雨发生率在低层以偏东北方向的轨迹最高,在中空(1500m)以偏东轨迹和西南轨迹最高,在高空(3000m)以偏西南轨迹最高。

致谢:感谢中国科学院大气物理研究所黄美元研究员在本研究中给予的指导,感谢评审专家对本文提出的宝贵意见和建议。

责任作者简介:石春娥(1970—),女,博士,高级工程师,主要从事大气物理与大气化学研究。

参考文献(References):

- Avila A, Alarcon M. 1999. Relationship between precipitation chemistry and meteorological situations at a rural site in NE Spain [J]. Atmospheric Environment, 33(11):1663—1677
- Beverland I J, Crowther J M, Srinivas M S N, et al. 1998. The influence of meteorology and atmospheric transport pattern on the chemical composition of rainfall in south-east England [J]. Atmospheric Environment, 32(6):1039—1048
- 程新金,黄美元.1998.降水化学特性的一种分类分析方法[J].气候与环境研究,3(1):82—88
- Cheng X J, Huang M Y. 1998. A classification method to analyze the

- chemical characteristics of precipitation [J]. Climate and Environment Research, 3(1):82—88 (in Chinese)
- 中国气象局. 2005. 酸雨观测业务规范 [M]. 北京: 气象出版社, 30—31
- China Meteorological Administration. 2005. Operational Specification of Acid Rain Observation [M]. Beijing: China Meteorological Press, 30—31 (in Chinese)
- 董蕙青, 黄海洪, 高安宁, 等. 2005. 影响广西酸雨的大气环流特征分析 [J]. 气象, 31(10):51—55
- Dong H Q, Huang H H, Gao A N, et al. 2005. Analysis of Effect of Atmosphere Circulation on Acid Rain in Guangxi [J]. Meteorological Monthly, 31(10):51—55 (in Chinese)
- Draxler R R. 1997. Description of the HYSPLIT-4 modeling system [R]. NOAA Technical Memo. ERL ARL-224. Maryland: Air Resources Laboratory, 1—22
- 郭英起, 段英. 1993. 大气环境影响评价实用技术 [M]. 北京: 气象出版社, 19—20
- Guo Y Q, Duan Y. 1993. Applied Technology of Atmospheric Environment Impact Assessment [M]. Beijing: China Meteorological Press, 19—20 (in Chinese)
- Huang K, Zhuang G S, Xu C, et al. 2008. The chemistry of the severe acidic precipitation in Shanghai, China [J]. Atmospheric Research, 89(1-2):149—160
- 黄美元, 沈志来, 刘坤仁, 等. 1995. 中国西南典型地区酸雨形成过程研究 [J]. 大气科学, 19(3):359—366
- Huang M Y, Sheng Z L, Liu S R, et al. 1995. A study on the formation processes of acid rain in some areas of Southwest China [J]. Scientia Atmospheric Sinica, 19(3):359—366 (in Chinese)
- 琚泽萍. 2003. 宁国市酸雨污染状况及酸雨成因分析 [J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 26(3):472—475
- Ju Z P. 2003. On the acid rain pollution in Ningguo City and its cause [J]. Journal of Hefei University of Technology, 26(3):472—475 (in Chinese)
- 林长城, 林祥明, 邹燕, 等. 2005. 福州气象条件与酸雨的关系研究 [J]. 热带气象学报, 21(3):330—336
- Lin C C, Lin X M, Zou Y, et al. 2005. Study on the relationship between meteorological conditions and acid rain in Fuzhou, Fujian Province [J]. Journal of Tropical of Meteorology, 21(3):330—336 (in Chinese)
- 刘宝章, 李金龙, 王敬云, 等. 1997. 青岛酸雨天气边界层气象特征 [J]. 中国环境科学, 17(2):103—107
- Liu B Z, Li J L, Wang J Y, et al. 1997. Meteorological features of the boundary layer for the weather of acid rain in Qingdao [J]. China Environment Science, 17(2):103—107 (in Chinese)
- Miller J M, Galloway J N, Likens G E. 1978. Origin of air masses producing and acid precipitation at Ithaca, New York: A preliminary report [J]. Geophysical Research Letters, 5(9):757—760
- Munn E R, Rodhe H. 1971. On the meteorological interpretation of the chemical composition of monthly precipitation samples [J]. Tellus, 23(1):1—13
- Pio C A, Salgueiro M L, Nunes T V. 1991. Seasonal and air-mass trajectory effects on rainwater quality at the southwestern European border [J]. Atmospheric Environment, 25(10):2259—2266
- Sanusi A, Wortham H, Millet M, et al. 1996. Chemical composition of rainwater in Eastern France [J]. Atmospheric Environment, 30(1):59—71
- Shi C E, Fernando H J S, Wang Z, et al. 2008. Tropospheric NO₂ Column over East Central China: Comparison between SCIAMACHY measurement and nested CMAQ Simulations [J]. Atmospheric Environment, 42(30):7165—7173
- 石春娥, 姚叶青, 张平, 等. 2008. 合肥市PM₁₀输送轨迹分类研究 [J]. 高原气象, 27(6):1383—1391
- Shi C E, Yao Y Q, Zhang P, et al. 2008. Transport Trajectory Classifying of PM₁₀ in Hefei [J]. Plateau Meteorology, 27(6):1383—1391 (in Chinese)
- 石春娥, 瞿武全, 杨军, 等. 2008. 长江三角洲地区四省会城市PM₁₀污染特征 [J]. 高原气象, 27(2):408—414
- Shi C E, Zhai W Q, Yang J, et al. 2008. Characteristics of PM₁₀ Pollution at four provincial cities in Yangtze River Delta District [J]. Plateau Meteorology, 27(2):408—414 (in Chinese)
- 孙欣, 汪家权, 席天功, 等. 2002. 安徽省芜湖市酸雨污染及防治对策 [J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 25(2):259—264
- Sun X, WanG J Q, Xi T G, et al. 2002. Acid rain pollution in Wuhu City and its control countermeasures [J]. Journal of Hefei University of Technology, 25(2):259—264 (in Chinese)
- Sigh B, Nobert M, Zwack I. 1987. Rainfall acidity as related to meteorological parameters in Northern Quebec [J]. Atmospheric Environment, 21(4):825—842
- 檀满枝, 阎伍玖. 2001. 安徽省酸雨污染特征分析 [J]. 环境科学研究, 14(5):13—16
- Tan M Z, Yan W J. 2001. Analysis of characteristics of acid rain pollution in Anhui Province [J]. Research of Environment Sciences, 14(5):13—16 (in Chinese)
- Terada H, Ueda H, Wang Z F. 2002. Trend of acid rain and neutralization by yellow sand in east Asia—a numerical study [J]. Atmospheric Environment, 36(3):503—509
- Tu J, Wang H S, Zhang Z F, et al. 2005. Trends in chemical composition of precipitation in Nanjing, China, during 1992—2003 [J]. Atmospheric Research, 73(3-4):283—298
- 王明星. 1999. 大气化学 [M]. 北京: 气象出版社, 161—162
- Wang M X. 1999. Atmospheric Chemistry [M]. Beijing: China Meteorological Press, 161—162 (in Chinese)
- Zhang X Y, Zhang P, Zhang Y, et al. 2007. The trend, seasonal cycle, and sources of tropospheric NO₂ over China during 1997—2006 based on satellite measurement [J]. Science in China (Series D: Earth Sciences), 50(12):1877—1884