



移动扫码阅读

郭爱娣,陈斌,林颀鹏,等.杭州市临平城区2014—2018年酸雨特征及变化趋势分析[J].能源环境保护,2020,34(1):98-102.

GUO Aidi, CHEN Bin, LIN Xiepeng, et al. Analysis of the characteristics and variation trend of acid rain in Linping District of Hangzhou City from 2014 to 2018[J]. Energy Environmental Protection, 2020, 34(1): 98-102.

杭州市临平城区2014—2018年酸雨特征及变化趋势分析

郭爱娣¹, 陈斌¹, 林颀鹏¹, 周玉芳¹, 冯晓峰¹, 徐昕²

(1. 杭州市余杭区环境监测站, 浙江 杭州 311100; 2. 煤科集团杭州环保研究院有限公司, 浙江 杭州 311201)

摘要:以杭州市临平地区2014—2018年降水监测数据为基础,对降水pH值、酸雨发生率、阴阳离子组成等进行了统计分析。探讨了临平城区酸雨类型、变化规律及季节变化特征。结论表明:临平城区酸雨污染程度呈减轻趋势,从重度酸雨区逐渐过渡到非酸雨区。临平城区酸雨仍为硫酸、硝酸共同控制的混合型酸雨,酸雨类型,冬季较严重,春季、秋季次之,夏季最轻。

关键词:酸雨;特征;变化趋势;临平

中图分类号:X171.4

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2020)01-0098-05

Analysis of the characteristics and variation trend of acid rain in Linping District of Hangzhou City from 2014 to 2018

GUO Aidi¹, CHEN Bin¹, LIN Xiepeng¹, ZHOU Yufang¹, FENG Xiaofeng¹, XU Xin²

(1. Environmental Monitoring Center of Hangzhou Yuhang District, Hangzhou 311100, China;

2. Hangzhou Environmental Protection Research Institute of China Coal Technology & Engineering Group, Hangzhou 311201, China)

Abstract: According to the monitored precipitation data in Linping District of Hangzhou City from 2014 to 2018, the precipitation pH, acid rain frequency and the composition of anion and cation were analyzed. The type of acid rain, variation trend and seasonal variation characteristics were discussed. The results showed that the acid rain pollution in Linping District was reducing from serious acid rain area to non-acid rain area gradually. The acid rain type in Linping District was still a mixed acid rain type controlled by sulfuric acid and nitric acid. Acid rain pollution is serious in winter, followed by spring and autumn, and the lightest in summer.

Key Words: Acid rain; Characteristics; Variation trend; Linping

0 引言

降水酸度通常使用能够代表溶液氢离子浓度指数的pH值来表示,降水的pH值是反映自然界降水特征的重要指标之一,当大气降水(包括液态降水和固态降水)的pH值小于5.6时,被称为酸雨^[1]。它主要是人为的向大气中排放大量酸性物质所造成的^[2]。酸雨可直接危害植物、酸化土壤、造成水体污染、破坏生态系统、腐蚀建筑物^[3],因

此预防和控制酸雨,净化空气,保证人们生命财产安全是很有必要的。杭州是著名的旅游城市,自从20世纪80年代开始,环保、气象等部门的一些学者对杭州市酸雨时空变化特征以及环境气象条件对酸雨的影响等方面进行了研究^[4],赵伟等研究了临安大气本底站酸雨污染变化特征及影响因素^[5],胡景波探讨了湖州地区酸雨特征及变化趋势^[6],但是关于杭州市临平城区的酸雨状况尚未有报道。本文依据2014—2018年杭州市余杭区

环境监测站的酸雨观测数据,分析与探讨了杭州市临平城区酸雨特征及变化趋势,以期为当地环境管理提供一定依据。

1 实验与方法

1.1 采样地点及时间

采样地点设于杭州市余杭区质检环保大楼楼顶。按照《酸沉降监测技术规范》(HJ/T 165—2004)要求,采用 ZJC-V 智能降雨采样器。雨样采集后,用 0.45 μm 有机微孔滤膜过滤后立即进行离子组分测定或置于冰箱内低温 4 $^{\circ}\text{C}$ 保存。该采样器自动监测记录降雨时间。环保大楼每月常

规监测项目:pH 值、电导率、降雨量、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 F^- 、 Cl^- 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ ,共 12 项监测指标。

1.2 酸雨监测数据处理方法

文中所涉及到的年(季)降水 pH、电导率和降水离子浓度均按照降水量加权平均计算^[7],酸雨率=(酸雨样品数/降水样品数) $\times 100\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 降雨 pH 值和酸雨频率变化趋势

根据浙江省环保厅对酸雨等级的划分,临平城区 2014—2018 年酸雨状况见表 1 及图 1^[8]。

表 1 2014—2018 年酸雨状况等级情况表

年份	采雨数 (个)	酸雨数 (个)	酸雨发 生率(%)	pH 值年 平均	pH	电导率 均值(S/m)	降雨量 (mm)	等级	质量状况
2014 年	133	92	69.2	4.45	3.42~6.82	2.99×10^{-3}	1 303	V	重度酸雨区
2015 年	136	66	48.5	4.73	3.46~7.19	2.41×10^{-3}	1 518	IV	较重度酸雨区
2016 年	139	66	47.5	4.97	3.69~7.75	2.23×10^{-3}	1 610	IV	较重度酸雨区
2017 年	106	45	42.5	5.16	3.42~6.82	2.17×10^{-3}	1 237	III	中度酸雨区
2018 年	126	24	19.0	5.63	4.27~6.97	1.96×10^{-3}	1 609	I	非酸雨区

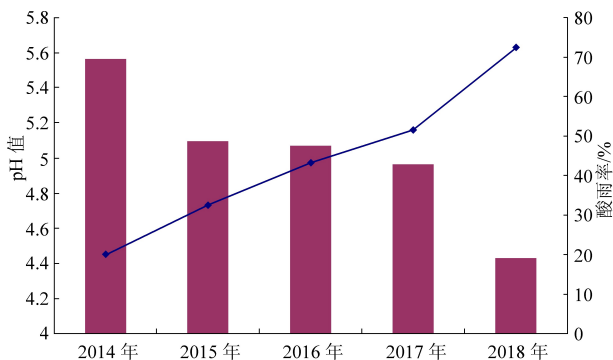


图 1 2014—2018 年酸雨 pH 值及酸雨频率变化趋势

监测结果表明:2014 年临平城区降水 pH 年均值为 4.45,属于强酸雨($\text{pH} < 4.5$),酸雨率 69.2%,为重度酸雨区。2015 至 2017 年临平城区降水 pH 年均值范围 4.73~5.16,年均值低于 5.6,酸雨率 19.0%~69.2%。2018 年酸雨情况明显好转,pH 年均值为 5.63,酸雨发生率为 19.0%。由于近年来二氧化硫、氮氧化物减排,黄标车淘汰、锅炉改造、大型燃煤电厂(2018 年 2 月 13 日浙江海联热电股份有限公司关停)的关停等有效措施,pH 值呈逐年升高趋势,年酸雨频率呈逐年降低趋势。根据浙江省环保厅对酸雨等级的划分,临平城区酸雨情况已经从重度酸雨区逐渐过渡到目前的非酸雨区。

电导率是反映溶液中所含可溶性离子的综合指标,可间接反映区域大气污染程度。2014—2018 年,降水电导率呈下降趋势,年均值为 $1.96 \times 10^{-3} \sim 2.99 \times 10^{-3}$ S/m,高于中国降水背景点瓦里关山降水的平均电导率(1.48×10^{-3} S/m)^[9],表明临平城区大气环境仍然受到一定程度的污染。

2.2 降水 pH 值、酸雨率、降雨量的季节变化

根据余杭区的气候特征,3、4、5 月份为春季,6、7、8 月份为夏季,9、10、11 月为秋季,12、1、2 月为冬季。按照季节划分情况,对 2014—2018 年的酸雨数据进行统计分析,数据统计见表 2。酸雨率及降雨量随季节变化趋势见图 2。

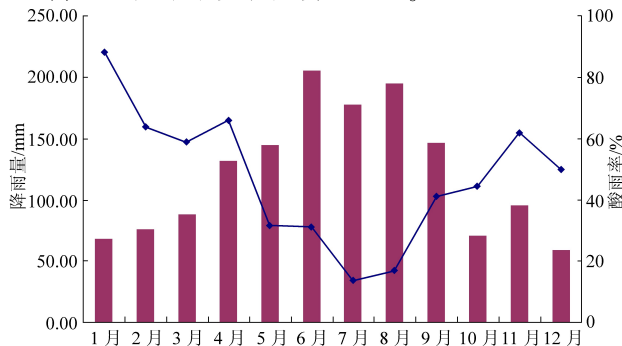


图 2 2014—2018 年各月份(平均值)酸雨率及降水量随季节变化趋势

表2 2014—2018年临平城区降水pH值、酸雨率、降雨量的季节变化

项目	年份	春季	夏季	秋季	冬季
pH均值	2014	4.16	4.74	4.44	4.42
	2015	4.71	5.40	4.28	4.91
	2016	5.03	6.70	5.15	4.37
	2017	5.08	5.80	5.10	4.61
	2018	6.15	6.09	5.74	5.03
	平均	4.74	5.26	4.72	4.64
降雨量(mm)	2014	259.41	607.02	241.76	179.04
	2015	382.31	579.70	295.68	259.96
	2016	530.71	491.55	405.86	181.61
	2017	314.70	505.70	298.81	117.84
	2018	334.80	696.02	316.99	260.89
	平均	364.39	576.00	311.82	199.87
酸雨发生率(%)	2014	86.80	46.70	35.70	90.90
	2015	54.50	17.50	62.50	67.70
	2016	48.60	13.90	48.60	81.80
	2017	51.90	9.70	44.80	78.90
	2018	3.57	8.57	25.00	37.10
	平均	51.55	20.86	50.00	68.57

据表2观察得知,临平城区酸雨冬季污染最重,春季次之,夏季最弱。由图1趋势图可见,酸雨发生率与降雨量呈反相关关系,夏季、冬季最为突出。产生这种现象的原因可能有两个:一是夏、秋两季空气流动较强,进入梅汛期,降水量较大,使得大气中酸性物质逐渐稀释,使得降水酸度、酸雨发生率都相对较低。二是冬春季的气象条件,晴冷少雨,空气干燥,不利于空气污染物的扩散。

三是浙江北部、江苏、安徽省排入大气中的SO₂会不断地向周边地区扩散,即所谓的“酸雨前体物中远距离传输”,冬春季节,在北到东北的主导风向下,对当地的酸雨形成产生叠加作用,外来酸雨前体物可能是造成酸雨污染的一个不可忽视的因素^[10]。

2.3 降水的化学组成特征

临平城区2014—2018年降水中主要离子浓度监测结果如表3所示。

表3 2014—2018年临平城区降水中主要离子浓度的监测结果

年度	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺
2014	3.64	2.75	1.22	0.85	0.10	0.75	0.09	0.29	0.57
2015	2.44	1.98	0.95	0.96	0.06	0.66	0.11	0.14	0.39
2016	2.66	2.42	1.07	0.24	0.05	0.61	0.09	0.14	0.31
2017	2.53	2.70	1.23	1.01	0.02	0.52	0.08	0.11	0.24
2018	2.91	2.60	0.89	0.75	0.04	0.50	0.06	0.06	0.24
平均浓度	2.74	2.54	1.05	0.69	0.04	0.55	0.08	0.11	0.28
秩相关系数	-0.1	-0.1	-0.3	-0.1	—	—	—	—	—
占总离子平均浓度百分比(%)	33.91	31.44	13.00	8.54	0.50	6.81	0.99	1.36	3.47
占阳离子比(%)	—	—	47.51	31.22	—	—	3.62	4.98	12.67
占阴离子比(%)	46.68	43.27	—	—	6.81	9.37	—	—	—

在降水离子中,主要阳离子为 Ca^{2+} 和 NH_4^+ , 分别占阳离子总浓度的 47.51% 和 31.22%; 阴离子则以 SO_4^{2-} 为主, 占阴离子总当量的 46.68%; 其次是 NO_3^- , 占阴离子总当量的 43.27%, 降水中 $(\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$ / 阴离子总当量为 89.95%, 表明降水中的酸性主要受的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 前体物二氧化硫和氮氧化物的影响。 $(\text{Ca}^{2+} + \text{NH}_4^+) / (\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$ 比值一直保持在 0.26~0.43, 说明主要碱性离子与主要酸性离子在大气降水中的浓度百分比并没有明显变化, 但主要碱性物质不足以平衡主要酸性物质, 这

是酸雨形成的根本原因。

采用 Spearman 秩相关系数法对降水中主要阴阳离子进行趋势变化分析(如表 4 所示), 可以看出 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Ca^{2+} 和 NH_4^+ 秩相关系数均为负值, 表明降水中的四种主要离子均呈现下降的趋势。(2016 年 5 月开始对降水中化学离子逢雨必测, 因各年度样本量有差异, 2014—2018 年度样本量分别为: 12、12、61、72、79 次, 可能存在较大的随机与偶然性原因, 导致化学离子变化趋势分析出现相应的偏差。)

表 4 大气降水中主要阴离子摩尔浓度年平均统计

mmol/L

年份	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	F^-	$\text{SO}_4^{2-} : \text{NO}_3^- : \text{Cl}^- : \text{F}^-$
					摩尔浓度比值
2014	0.038	0.044	0.021	0.005	7.6 : 8.8 : 4.2 : 1
2015	0.025	0.032	0.019	0.003	8.3 : 10.7 : 6.3 : 1
2016	0.028	0.039	0.017	0.003	9.3 : 13 : 5.7 : 1
2017	0.026	0.044	0.015	0.001	26 : 44 : 15 : 1
2018	0.030	0.042	0.014	0.002	15 : 21 : 7 : 1

降水过程中溶入的酸性和碱性物质决定了降水的 pH 值, 分析降水的化学组成可以判断酸雨污染的成因; 硫酸根浓度是煤烟型污染重要指标, 而硝酸根浓度则是机动车废气污染的重要指标。在 2018 年降水的主要化学成份中, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的年平均摩尔浓度明显高于其他离子, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 F^- 平均摩尔浓度之比为 15 : 21 : 7 : 1。 NO_3^- 在大气降水主要阴离子中占比依然最高, 说明汽车尾气影响仍然不容忽视, 余杭区酸雨类型仍是以硫酸、硝酸共同控制的混合型酸雨类型 ($0.5 < \text{硫酸根} / \text{硝酸根} < 3$ 即为混合型酸雨)。

2.4 大气中 SO_2 、 NO_2 浓度与酸雨情况变化关系

2014—2018 年杭州市临平城区(余杭区) 大气监测结果与污染物减排量见表 5。

表 5 2014—2018 年杭州市临平城区大气监测结果与污染物减排量(余杭区)

项目	2014 年	2015 年	2016 年	2017 年	2018 年
SO_2 (mg/m ³)	0.025	0.020	0.016	0.012	0.009
NO_2 (mg/m ³)	0.051	0.045	0.045	0.040	0.040
SO_2 排放量(吨)	5 950	3 805	3 223	1 378	248
NO_x 排放量(吨)	5 126	3 541	3 816	1 528	820
烟尘排放量(吨)	6 169	2 510	2 616	2 116	1 003

化趋势分析评价采用 Spearman 秩相关系数法进行(置信度为 0.05), 得出 SO_2 年平均浓度秩相关系数为 -1, NO_2 秩相关系数为 -0.8。表明 SO_2 和 NO_2 这两项污染物下降趋势均比较显著。这与表 2 中的数据统计结果相印证, 即从 2014—2018 年酸雨状况逐渐好转。

随着持续的燃煤烟气整治工作的开展, SO_2 、 NO_2 浓度持续下降。近年来, 锦江绿色能源、锦江环保能源、塘栖热电、崇贤热电、海联热电等公司相继关停。从 2015 年起, SO_2 浓度进一步达到了《环境空气质量标准》(GB 3095—2012) 一级浓度限值。 NO_2 浓度也在 2017 年达到了《环境空气质量标准》(GB 3095—2012) 一级浓度限值。说明临平城区排放的 SO_2 、 NO_x 可能不是酸雨形成的主导因素, 外来的“酸雨前体物” 高空传输作用不可忽视。

3 结论

(1) 临平城区 2014—2018 年降水 pH 年均值范围 4.45~5.63, 酸雨率 19.0%~69.2%。 pH 值呈逐年升高趋势, 年酸雨频率呈逐年降低趋势。临平城区已经从重度酸雨区逐渐过渡到目前的非酸雨区。

(2) 临平城区酸雨季节污染特征为: 冬季 > 春

2014—2018 年余杭区临平气站大气污染物变

季>秋季>夏季。酸雨发生率与降雨量呈反相关关系,夏季、冬季最为突出。

(3)在降水离子中,主要阳离子为 Ca^{2+} 和 NH_4^+ ,分别占阳离子总浓度的 47.51% 和 31.22%;主要阴离子为 SO_4^{2-} 和 NO_3^- ,分别占阴离子总浓度的 46.68% 和 43.27%。从 2014 年开始,临平城区酸雨污染从硫酸型主导向硝酸型主导转化。酸雨类型仍是以硫酸硝酸共同控制的混合型酸雨类型 ($0.5 < \text{硫酸根}/\text{硝酸根} < 3$ 即为混合型酸雨)。

参考文献

- [1] 乔延艳,吴佳丽,胡玉,等. 2014-2015 年新宾县降水酸度特征分析 [J]. 资源与环境科学, 2017, 3: 194-195.
- [2] 苏永洁,刘碧. 2011-2015 年西昌市酸雨污染特征及变化趋势 [J]. 四川环境, 2017, 36 (3): 20-24.
- [3] 杨紫旭. 酸雨的成因、危害及控制策略 [J]. 农村经济与科技, 2016, 27 (20): 23-24.
- [4] 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.
- [5] 赵伟康,丽莉林,慧娟,等. 临安大气本底站酸雨污染变化特征与影响因素分析 [J]. 中国环境监测, 2012, 28 (4): 9-14.
- [6] 胡景波. 湖州地区酸雨特征及变化趋势分析 [J]. 安徽农学通报, 2015, 21 (19): 129-134.
- [7] 张群,郁晶,喻义勇. 南京市酸雨特征及变化趋势分析 [J]. 环境科学与管理, 2009, 34 (12): 108-111.
- [8] 沈莉莉,张娟,柳颖萍,等. 余杭区环境质量报告书 [R]. 杭州:余杭区环境监测站, 2018.
- [9] 黎彬,王峰. 上海青浦地区大气降水的化学特征 [J]. 中国环境监测, 2016, 32 (5): 24-29.
- [10] 林丰妹,焦荔,盛侃,等. 杭州市酸雨污染现状及成因分析 [J]. 环境监测管理与技术, 2004, 16 (3): 17-20.