

城市污染对重庆地区雨水酸化影响的观测分析

沈志来 肖 辉 黄美元*

(中国科学院大气物理研究所)

提 要

1987年9月,重庆地区观音桥、江津县城和四面山响水滩雨水样品分析结果表明,三个测点的雨水平均 pH 都远小于 5.60,市区的污染已影响 90km 外的乡村.雨水酸度、雷达回波移动方向和雨水化学组分浓度分析说明,四面山雨水酸化的污染源为非局地性的.

关键词: 雨水酸化;污染源;非局地性

一、 引 言

科学工作者的监测和分析研究表明,重庆地区是我国最严重的酸雨污染地区之一^[1],并且有越来越严重的趋势.1985年9月,中国科学院大气物理研究所和重庆市环境科研监测所合作在重庆地区进行的酸雨综合观测结果表明,重庆地区酸雨具有明显的局地性^[2].1987年3月31日至4月1日重庆市环境科研监测所在江津县四面山区的头道河和响水滩各取得两个雨水样品, pH 值分别为 6.89, 7.55 和 7.81, 7.35.就是说,距离重庆市 90km 的四面山雨水碱性较强.为了研究重庆市城市污染的影响范围,寻找背景观测点作对比研究,进而对重庆地区酸雨形成和污染物来源提供科学依据,上述两单位于 1987年9月,在重庆地区的重庆市区、江津县城及其境内的四面山区响水滩布设三个观测点,进行地面酸雨同步观测.为了跟踪降雨云的来龙去脉,分析污染源及其移动方向,第一次使用 3cm 波长 711 雷达.实验证明,它是酸雨研究的有用工具.本文介绍这次观测和分析结果.

二、 概 况

三个观测点分别设在重庆市观音桥重庆市环境科研监测所实验楼顶平台(称观音桥点),江津县城环境监测站办公楼平台(江津点)和江津县四面山区的响水滩(响水滩点).

江津点位于重庆市中心西南 35km,临近长江;响水滩点位于重庆市中心正南 90km,海拔 1100m,测点四周为森林区.三个观测点分别代表市区、郊区和远离城市的乡村.

1988年6月10日收到,9月13日收到修改稿.

* 参加观测的还有中国科学院大气物理研究所刘帅仁、雷恒池、林文实、孙旭东;重庆市环境科研监测所张冬保、陈思龙等.

3cm 波长的 711 雷达设在重庆市气象台楼顶。

降水一开始就将口径 50cm 的聚乙烯漏斗放在雨中取样。一般情况下取样时间间隔为 3—10min。取样后立刻测出雨量、pH 值和电导率,其余样品放在冰箱内保存,供化学组分分析使用。

三、结果和讨论

1. 重庆地区地面雨水 pH 值空间分布特征 表 1 给出 1987 年 9 月在重庆市区(观音桥)、郊区(江津)和乡村(响水滩)三个观测点雨水 pH 值的有关参数,其中 pH 为雨量加权平均。可见,从市区向乡村 pH 是逐渐增加的,但都远小于 5.60。观音桥 1985 年 9 月的 pH 为 4.06 (pH 范围 3.07—5.18),说明市区这二年的雨水酸度有所提高。在乡村站采集的 167 个样品中, pH 小于 5.60 的也占总样品数的 66.5%,即雨水大多也是酸性,说明酸雨已逐渐成为广大乡村的环境问题。

表 1 重庆地区地面雨水 H^+ 加权平均 (1987 年 9 月)

	样品数	降雨次数	pH 范围	平均 pH	中值 pH
观音桥	128	10	3.37~5.39	3.89	3.90
江 津	14	7	3.76~6.34	4.10	
响水滩	167	17	3.70~6.70	4.68	5.00

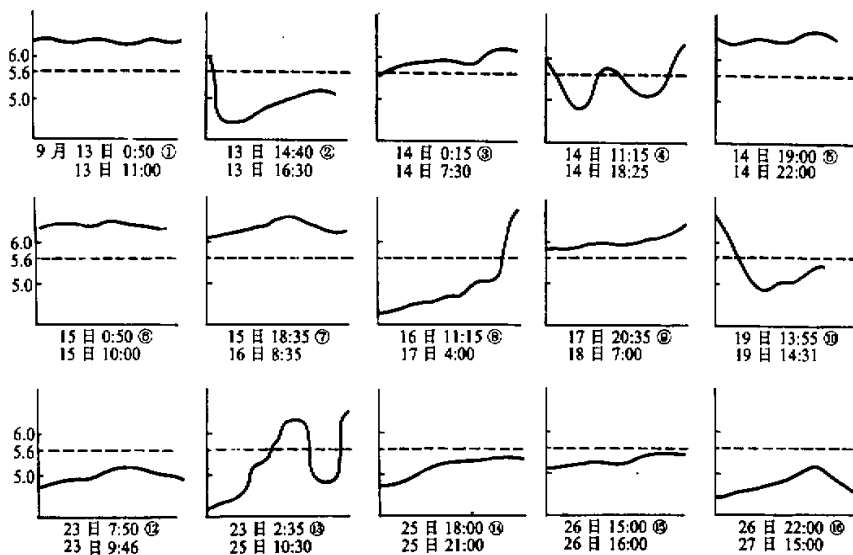


图 1 pH—时间变化示意图

四面山响水滩雨水酸碱性分类见表 2, 将一次降雨过程中所有分段样品的 pH 值都小于 5.60 或大于 5.60 的分别称作酸型降雨或碱型降雨, 将一次降雨过程中分段样品中 pH 值既有大于 5.60 又有小于 5.60 的降雨称作酸碱混合型降雨, 响水滩 17 次降水过程中酸型、碱型和酸碱混合型降雨分别为 6、5 和 6 次。在 5 次酸碱混合型降雨中有两次开始

1~2 个分段样品不酸,后来都是酸的,如样品 2 和 10;有两次除最后 1~2 个分段样品不酸外,其它都酸,如样品 8 和 13;另外一次,开始、中间和最后各有 1~2 个分段样不酸,其它为酸的.由于酸碱混合型降水中不酸的分段样品次数少,降水量也少,对降雨 H^+ 贡献不大,因此,每次降雨过程的雨量加权平均都小于 5.60,换言之就酸碱性而言,混合型属于酸型降雨.还可看出,酸碱混合型降雨的首或末 pH 值高值都与其前或后的碱型降水过程相呼应.

表 2 响水滩降雨的酸碱属性

编 号	样品数	降雨起止时间	pH 范围	pH	属性
1	3	9 月 13 日 0:50—13 日 11:00	6.35—6.70	6.40	碱型
2	10	9 月 13 日 14:40—13 日 16:30	6.05—4.42—5.55	4.74	酸碱混合型
3	6	9 月 14 日 0:15—14 日 7:30	5.65—6.10	5.80	碱型
4	34	9 月 14 日 11:15—14 日 18:25	5.65—4.65—6.30	5.08	酸碱混合型
5	4	9 月 14 日 19:00—14 日 22:00	6.40—6.60	6.47	碱型
6	4	9 月 15 日 0:50—15 日 10:00	6.30—6.65	6.38	碱型
7	4	9 月 15 日 18:35—16 日 8:35	6.07—6.62	6.14	碱型
8	29	9 月 16 日 11:15—17 日 4:00	4.01—5.32—6.62	4.40	酸碱混合型
9	3	9 月 17 日 20:35—18 日 7:00	5.90—6.52	5.93	碱型
10	5	9 月 19 日 13:55—19 日 14:31	6.23—4.90—5.51	5.12	酸碱混合型
11	1	9 月 22 日 19:15—22 日 20:30	5.15		酸型
12	5	9 月 23 日 7:50—23 日 9:46	4.76—5.10	5.08	酸型
13	46	9 月 23 日 21:35—25 日 10:30	3.70—6.13—4.77—6.02	4.58	酸碱混合型
14	3	9 月 25 日 18:00—25 日 21:00	4.82—5.19	4.83	酸型
15	2	9 月 26 日 15:00—26 日 16:00	5.05—5.42	5.06	酸型
16	7	9 月 26 日 22:00—27 日 15:00	4.67—5.02	4.98	酸型
17	1	9 月 27 日晚—28 日 8:00	4.43		酸型

2. 重庆地区雨水离子浓度特征 观音桥和响水滩的雨水离子组成分析结果见表 3(江津点样品数少,未将其平均值列入).从表 3 可以看出:

(1) 平均地说,雨水中电导率、总负离子、总正离子以及总离子浓度都是观音桥站大于响水滩站,说明前者污染程度比后者严重.

(2) 两测站雨水负离子中都以 SO_4^{2-} 为主,并且 NO_3^- 浓度很低,观音桥 37 个雨水样品中有 22 个未检测出 NO_3^- ,响水滩 58 个样品中有 22 个未检测出 NO_3^- ,说明两站酸雨都是硫酸型.

(3) 表 3b 说明,与 1985 年比较,1987 年观音桥雨水离子浓度普遍低于 1985 年的相应值,特别是 NO_3^- ,几乎减小一个数量级,由 1985 年的 $19.30\mu eq/L$ 减小到 $2.45\mu eq/L$. NO_3^-/SO_4^{2-} 比值由 1985 年的 9.88% 下降到 1.45%.表 3b 还说明,由于总正离子浓度 $+\sum_{H^+}$ (不包括 H^+) 比总负离子浓度减小得多,使得观音桥雨水中 H^+ 浓度从 1985 年的 $87.1\mu eq/L$ 增加到 1987 年的 $128.8\mu eq/L$,即酸性污染程度加重了,即使在 1987 年的总正离子浓度中加上 H^+ 浓度 $(+\sum_{H^+})$ 趋势也相同.有人提出增加大气碱性物

质以减小酸性污染就是这个道理,当然该措施定会增加大气的污染程度.

表 3a 观音桥和响水滩雨水离子浓度加权平均 $\mu\text{eq/L}$

	电导率 ($\mu\text{S/cm}$)	F^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	K^+	NH_4^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	H^+	$\sum_{i=1}^n$	$\sum_{i=1}^n$	\sum	$\Delta\sum$
观音桥	49.88	19.16	25.56	2.45	168.86	7.39	4.56	70.72	42.69	5.32	128.80	216.03	259.48	475.51	+43.45
响水滩	20.12	28.53	53.86	7.65	101.02	6.70	10.95	59.06	25.92	3.33	21.88	191.06	130.84	321.90	-60.22

表 3b 1985 年和 1987 年观音桥雨水离子浓度比较 $\mu\text{eq/L}$

	F^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	K^+	NH_4^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	H^+	$\sum_{i=1}^n$	$+\sum_{i=1}^n$	$+\sum_{i=1}^n$
1985 年	26.1	23.2	19.3	195.2	23.8	15.9	138.3	87.3	30.9	87.1	263.9	296.2	383.3
1987 年	19.2	25.6	2.45	168.9	7.39	4.56	70.7	42.7	5.3	128.8	216.2	130.7	259.5
1985/1987	1.4	0.9	0.1	1.2	3.2	3.5	2.0	2.0	5.8	0.7	0.81	0.44	1.68

(4) 此外,我们还发现,在响水滩雨水中,有 6 个样品 pH 小于 5.60,但 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 浓度在检测限以下;甚至极个别样品的 pH 小于 5.60,竟然没有检测出 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} ,并且其 pH 值由现场测值 4.33 增加到一个月后的 4.57,仅增加 0.24 个单位,说明 H^+ 的供给者是一种较稳定的酸.

(5) Cl^-/Na^+ 比值远大于海水中的 1.15,表明重庆地区存在 Cl^- 污染.

表 4 响水滩酸性和碱性雨水的离子浓度 $\mu\text{eq/L}$

	电导率	F^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	K^+	NH_4^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	H^+	$\sum_{i=1}^n$	$\sum_{i=1}^n$	\sum	$\Delta\sum$
酸性降雨	14.15	27.27	50.50	6.91	95.05	5.80	10.19	49.04	23.98	2.93	21.76	179.73	113.71	293.44	-66.02
碱性降雨	25.28	38.52	80.32	13.63	148.25	13.96	16.87	137.96	41.45	6.69	1.19	280.72	218.12	498.84	-62.60
碱性/酸性	1.8	1.4	1.6	2.0	1.6	2.4	1.7	2.8	1.7	2.3	0.1	1.6	1.9	1.7	

3. 响水滩酸性和碱性降雨离子浓度特征 四面山响水滩站雨水的酸型和碱型降雨的离子浓度有很大差别,如表 4 所示(由于混合型降雨分段样品高, pH 值次数少,相应的样品雨量也少,因而对离子浓度加权平均贡献小,故将其与酸型降雨一并求离子浓度加权平均).可以看出,碱型降雨的 H^+ 浓度只是酸型降雨 H^+ 浓度的十分之一,但前者的电导率和各种离子浓度及总浓度却是后者相应值的 1.4~2.8 倍,即响水滩碱性时的雨水离子浓度普遍高于酸性时的数值,特别是占正离子浓度总量大部分的 NH_4^+ ,竟高出 1.8 倍.与表 3a 中观音桥的各种离子浓度比较看出,四面山响水滩碱型降雨的大多数成分的离子浓度高于观音桥的相应值.四面环山,森林茂密的响水滩有如此高的雨水离子浓度表明,碱型降雨的污染物可能是非局地源,它们或者是区域或者是远距离输送的结果.结合第一节的讨论,可以认为影响四面山的污染物是随不同“气团”来到这里,造成不同时间出现不同酸碱属性的降雨,酸碱混合型降雨的首或末 pH 高值,很可能是前一个碱性“气团”的尾部影响了下一个酸性“气团”降雨开始短时间的雨水,使其 pH 值升高,或者一个酸性降雨将近结束时,有一股碱性“气团”到达,使该降雨的最后短时间雨水 pH 值升高.

4. 城市污染对四面山雨水酸性和化学组分的影响 天气图表明,9 月 15 日在四川盆地 500hPa 高空有一低压槽,低层 700hPa 和 850hPa 有切变线,16 日高空低压槽加深为切变线,低层 700 和 850hPa 高度上有低压涡,这一天气系统强烈地影响重

表 5 城市污染对三个测点雨水酸度的影响

	时 段	pH 范围	pH
观音桥	15 日 15:00—15 日 17:10	3.73—4.13	3.91
	15 日晚—17 日 8:00	3.41—4.20	3.76
江津	15 日 5:30—15 日 6:39	6.39	6.39
	16 日 6:05—16 日 18:06	3.89	3.89
响水滩	15 日 0:50—16 日 8:35	6.07—6.65	6.24
	16 日 11:15—17 日 4:00	4.01—6.62	4.40

表 6 响水滩 9 月 15 日至 17 日雨水离子浓度

	响水滩		观音桥
	15 日 18:35—16 日 8:35	16 日 11:15—17 日 4:00	16 日 7:50—16 日 11:00
电导率	71.68	23.53	76.28
F^-	14.62	22.82	21.12
Cl^-	100.30	32.60	39.45
NO_3^-	37.92	7.64	6.14
SO_4^{2-}	333.46	96.11	267.61
Na^+	27.33	4.80	6.67
K^+	31.30	7.24	5.75
NH_4^+	368.87	78.75	101.93
Ca^{2+}	93.32	40.28	40.42
Mg^{2+}	8.95	6.21	3.70
H^+	0.73	40.30	221.66
$-\Sigma$	486.30	159.17	334.32
$+\Sigma$	530.53	177.58	380.13
Σ	1016.83	336.75	714.45
$\Delta \Sigma$	+44.23	+18.41	+45.81

庆地区的降水过程,雨量记录表明,观音桥 9 月 15 日 15:00 开始降毛毛雨,直到 17:00 为止,晚上 11 点左右又开始降雨一直到 17 日早上 8:00 左右,江津站 9 月 15 日 05:30 至 6:30 降雨,16 日 06:50 至 18:06 又一次降雨,响水滩,9 月 15 日 0:50—10:00, 18:35—16 日 8:35 各有一次降水,9 月 16 日 11:15—17 日 8:35 又一次降雨(后一次——9 月 17 日 0:57 至 8:35 为零星小雨,因雨量太小,无法测 pH 值)。从降雨时间分析,9 月 15 日观音桥、江津和响水滩三个测站可能各受不同小系统或局地影响。雷达回波表明,影响 9 月 15 日重庆地区降水的 PPI 回波比较零碎和松散(见图版 I),三个测点的降水为间断性的,降雨量较小,响水滩距离雷达站 90km,其间有歌乐山,雷达天线仰角增至 2° 才可避开,因此,响水滩上空云顶高达 3.5km 以上方能见到回波。可能由于 15 日这天响水滩降水云层较薄,虽然地面有降水,但雷达却无反映。可是,从图版 I 看出整个降水系统在向东移动。15 日响水滩降水为碱性,从雷达回波移向上看不出重庆市区对响水滩降水化学的影响。然而到了 16 日(见图版 II)06:28,大片均匀片状回波已经进入重庆

市上空,其边缘接近观音桥测点.08:58回波前部已经进入江津站,11:15响水滩开始降水,由于雷达站与测站相距90多公里,又因雷达站附近降水较强,回波衰减较大,在12:53回波图上未见响水滩上空有回波出现.但是,在16:53的回波图上明显可见回波,从趋势上看,该降水系统始于重庆市区西北,通过市区向东南方向移动.经过城市上空的云层,可能大量吸收空气中的污染物质,通过化学反应,影响下游云水和雨水的酸度和化学组分的浓度.

表5给出9月15日—16日两天三个观测点各降雨过程雨水pH有关参数.可见观音桥雨水pH值都在4.20以下,最低值为3.41,平均值为3.84,表明市区的酸雨是很严重的.江津观测点的pH值从9月15日的6.39竟然下降到9月16日的3.89,可能意味着重庆市区的污染物质对郊区的雨水酸化有很大影响.

重庆市以南90km的响水滩,直至9月16日8:35雨水还是碱性的,但从16日11:15开始,雨水突然变酸($\text{pH}=4.61$)直到17日4:00为止,整个降雨过程的 $\overline{\text{pH}}$ 值为4.40,表明重庆市区的污染物质对远离城市的乡村已有很大影响.该观测点15日和16日降水过程不仅酸度不同,雨水化学组成也有很大差别,表6给出15日至17日雨水离子组成及其浓度.

显而易见,除 F^- 以外,9月16日8:35以前降雨的电导率和其它离子浓度都高于16日11:15以后的降雨的相应值.总离子浓度高出2倍多,主要酸性负离子 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的浓度和主要碱性正离子 NH_4^+ 浓度竟高出2—3倍.11:15前后两次降雨的雨水酸碱性截然不同,离子浓度相差如此悬殊,说明两次降水过程属于两个不同的降水系统.比较表6中观音桥16日的降雨过程和响水滩这两次降雨过程的雨水的各种离子浓度发现,响水滩16日11:15—17日4:00降雨化学特征更接近于观音桥16日7:50—11:00时段雨水化学特性.因此,就降水化学而言,它们可能同属一个系统.

9月15日和16日两个降雨过程中,响水滩雨水pH值明显变化,离子浓度的重大差别,以及降雨雷达回波的移向再次说明,影响远离城市的响水滩的污染源是非局地性的.

四、小 结

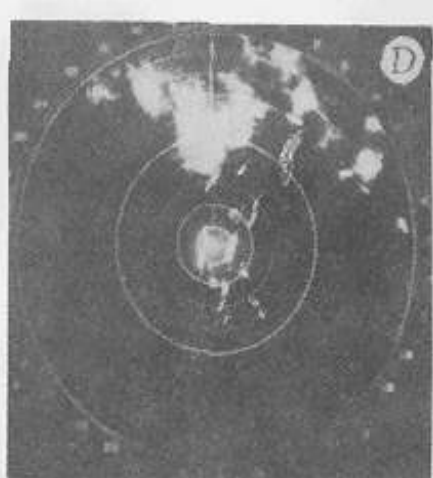
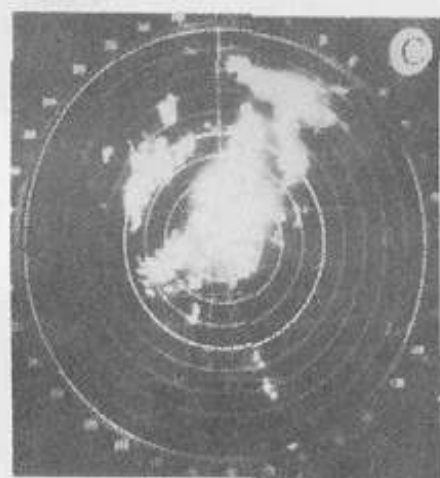
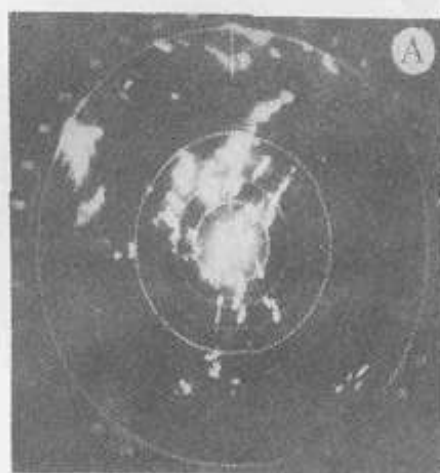
(1) 重庆地区三个观测点的雨水pH平均值都低于5.60,市区、郊区和乡村的 $\overline{\text{pH}}$ 依次为3.89,4.10和4.66;酸雨($\text{pH}<5.60$)出现频率,市区最高,为100%,乡村为66.5%,表明重庆地区的雨水在城市最酸,随着与市区的远离而减小;

(2) 重庆市区雨水pH有减小的趋势,严重的城市污染不仅使得市区雨水进一步酸化,也对其下风方向的郊区,远离城市的乡村降雨有很大影响,标志重庆市区的酸雨问题逐渐向区域性转变;

(3) 四面山的降雨过程有明显的酸碱性,影响这里的雨水酸碱性和化学组分及其浓度的污染源可能是非局地性的.

参 考 文 献

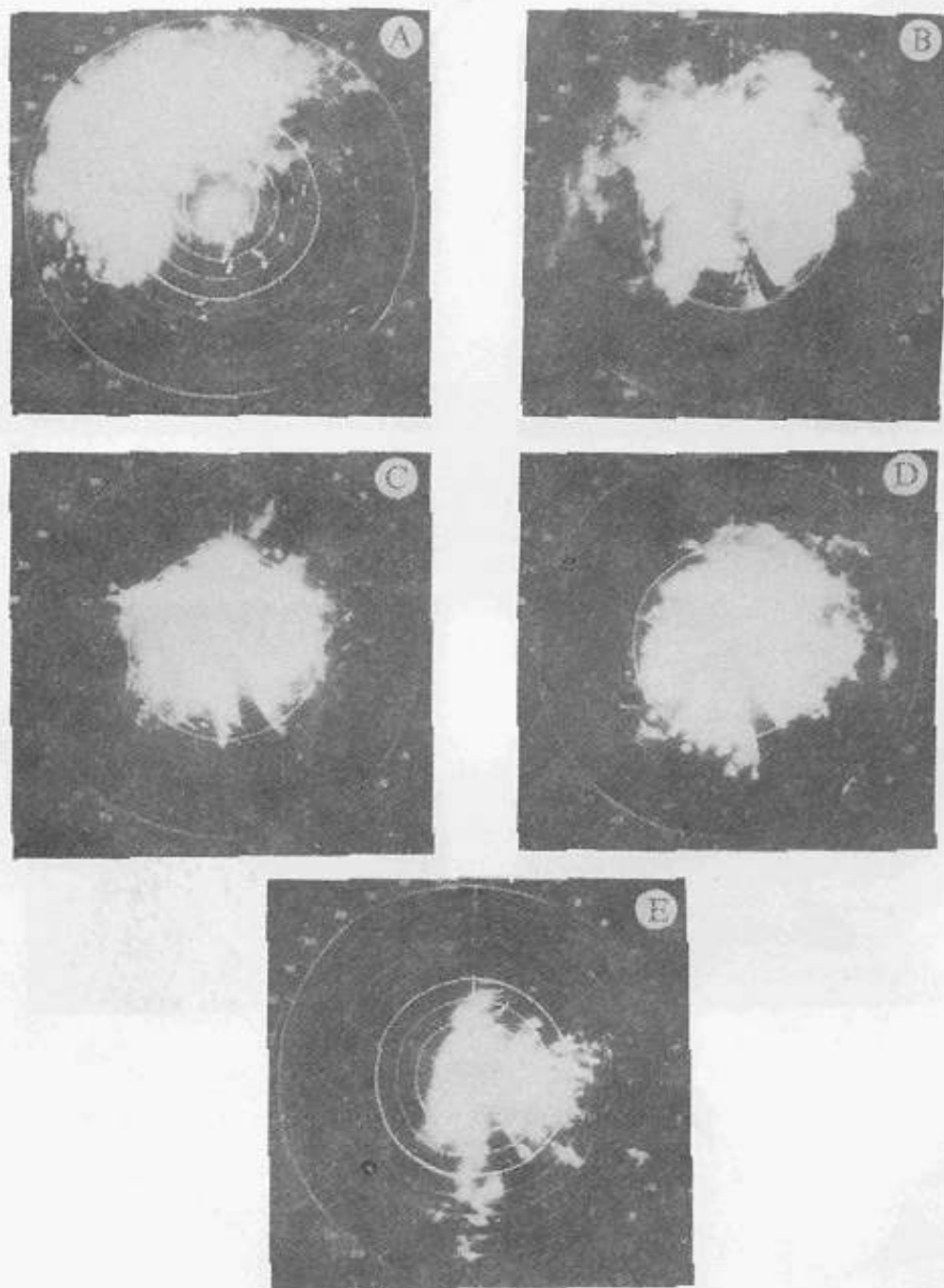
- [1] 赵殿五,1983,从能源和降水化学看我国的酸雨,酸雨,第1期,1—8.
- [2] 黄美元、沈志来和吴玉霞,1988,重庆地区云水和雨水化学分析结果,大气科学,第12卷,第4期,389—395.



1987年9月15日雷达 PPI 回波图

100km 档,仰角:2°,衰减:0dB

A—12.48, B—15.08, C—16.55, D—18.55



1987年9月16日雷达PPI回波图

500km档,仰角2°,衰减:0dB

A—06.28, B—08.38, C—12.53, D—15.09, E—16.53