

上海市“十一五”期间酸雨状况与成因分析

黄嫣旻

(上海市环境监测中心, 上海 200030)

摘要: 分析“十一五”期间上海市酸雨污染变化趋势和特征, 简析酸雨污染形成的原因。结果表明, “十一五”期间, 降水 pH 低值区和酸雨频率高值区范围明显扩大。降水中化学组分的变化印证了上海市脱硫措施和扬尘防治措施的成效。但是, 全市降水的酸化仍在持续, 主要原因在于大气中强碱钙离子和人类活动产生的弱碱铵离子的相对变化, 导致现有的碱性离子无法完全中和降水中比例最高的硫酸根和贡献日益显著的硝酸根。

关键词: 上海市; “十一五”; 酸雨频率; pH 值; 离子浓度; 变化特征; 成因分析

中图分类号: X502

文献标识码: B

文章编号: 1674-6732(2013)-04-0032-04

The Reason Analysis of Acid Rain Characteristics during “Eleventh Five-Year” Period in Shanghai

HUANG Yan-min

(Shanghai Environmental Monitoring Center, Shanghai 200030, China)

ABSTRACT: The acid rain data during “Eleventh Five-Year” period was used to analyse the trend, characteristics and reasons of acid rain in Shanghai. The results showed that the low-value area of pH and high-value area of acid rain frequency expanded significantly. The changes of the chemical composition confirm the effectiveness of the measures for desulphurization and dust control in Shanghai. But the precipitation acidification of Shanghai continues. The main reason is that the relative change of the strong alkaline calcium and the weak alkaline ammonium causes that alkaline ions can't completely neutralize the sulfate which had the highest ratio and the increasing nitrate in precipitation.

KEY WORDS: Shanghai; “Eleventh Five-Year”; acid rain frequency; pH; ion concentration; variation characteristics; reason analysis

“十一五”期间, 上海市环境空气质量优良率年平均值为 90.4%, 常规污染物浓度逐年下降, 2010 年二氧化硫、二氧化氮和可吸入颗粒物浓度均达到历年最低值。在常规的一次污染物得到大幅改善的同时, 复合型的二次污染问题凸显, 其中, 酸雨导致的环境酸化是上海市主要的环境问题之一。作为长江以南中国酸雨主要分布区域中的城市, 上海的酸雨污染日益严重^[1,2]。文章就“十一五”期间上海市降水监测结果, 对上海市酸雨污染变化趋势和特征进行分析, 并对酸雨形成的主要原因进行了分析和探讨。

1 上海市降水监测现状

1.1 监测点位与监测项目

全市共设有降水监测点 22 个, 分布于各行政区, 每个区县至少有 1 个降水监测点。根据国家降

水监测的有关技术规定和要求, 降水监测频率为逢雨必测, 其中, pH、电导率、降水量等 3 项因子逢雨必测; 硫酸根、硝酸根、氯离子、氟离子、铵离子、钾离子、钠离子、钙离子、镁离子等 9 项因子每月第一场降水监测。

1.2 监测结果

“十一五”期间, 上海市降水 pH 五年平均值为 4.60, 较“十五”期间下降 0.58, 全市各年度 pH 年均值都低于 5.6 的界限; 酸雨 pH 五年平均为 4.46, 较“十五”期间下降 0.09; 酸雨频率五年平均为 72.2%, 较“十五”期间上升 50.2 个百分点(表 1)。可见, 上海市酸雨问题日趋严重。

收稿日期: 2013-02-27; 修订日期: 2013-04-10

作者简介: 黄嫣旻(1981—), 女, 工程师, 硕士, 从事环境科学和环境监测研究。

表1 “十一五”期间上海市降水 pH 值监测结果

指标	2006年	2007年	2008年	2009年	2010年	“十一五”期间
降水 pH 平均值	4.73	4.55	4.39	4.66	4.66	4.60
酸雨 pH 平均值	4.49	4.43	4.29	4.54	4.54	4.46
酸雨频率/%	56.4	75.6	79.2	74.9	73.9	72.2

2 上海市酸雨特征分析

2.1 时间变化

2001—2010年,全市降水 pH 平均值均在 5.6 以下。2001—2008年全市降水 pH 平均值呈明显下降趋势,同时,酸雨频率呈明显上升趋势;2009年开始,全市酸雨情况略有好转(图1)。

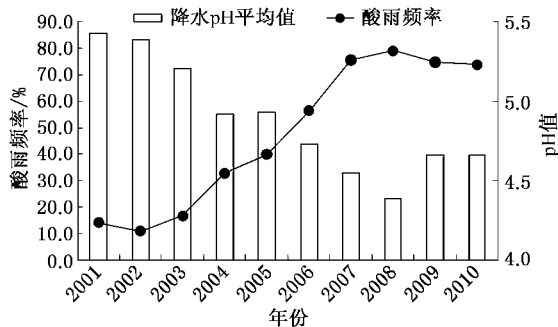


图1 2001—2010年上海市降水 pH 和酸雨频率年变化

在电厂脱硫工程全面完成的情况下,全市酸雨污染依然没有明显改善。2008—2010年上海市酸雨频率虽有所下降,但总体仍维持在 70% 以上。降水 pH 平均值均在 5.6 以下,2010 年的降水 pH 平均值为 4.66,较 2001 年下降 14.2%,较 2006 年下降 1.5%;2010 年的酸雨频率为 73.9%,是 2001 年的 5.2 倍,较 2006 年上升 17.5 个百分点。

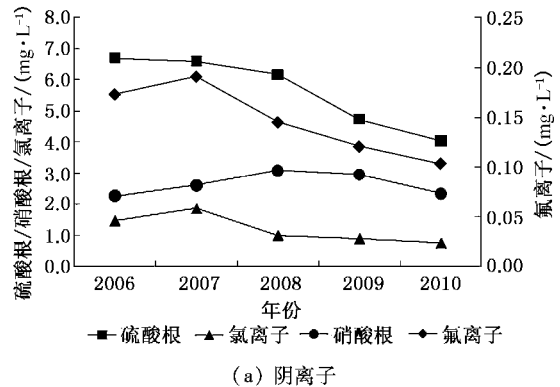
2.2 空间分布

上海市降水的 pH 低值区和酸雨频率高发区,具有高度一致性。2006—2008 年,pH 低值区和酸雨频率高值区范围不断扩大;2009—2010 年,全市酸雨频率分布情况基本定格。和 2006 年相比,2010 年降水 pH 低值区和酸雨频率高值区范围明显扩大,且呈现郊区向市区蔓延的态势。2010 年上海市酸雨污染主要集中在闵行、嘉定、金山,市区的静安、长宁,以及浦东新区部分地区。2006 年酸雨频率大于 80% 的点位有 5 个,2010 年酸雨频率大于 80% 的点位虽然较 2008 年有所减少,但也有 11 个;最高酸雨频率为 100%。

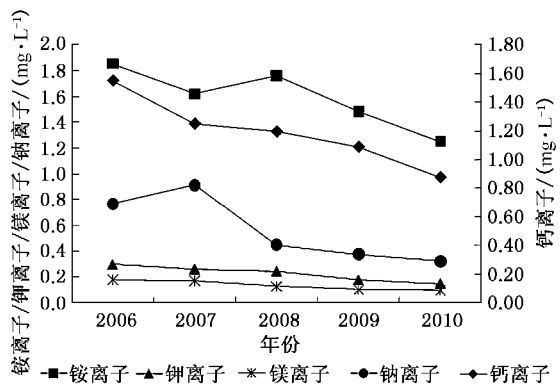
2.3 化学组成

2.3.1 离子浓度变化

“十一五”期间,除硝酸根外,上海市降水中的主要离子浓度均呈下降趋势(图2)。2010 年,钠离子、钾离子、氯离子、镁离子、钙离子、氟离子、硫酸根和铵离子浓度分别较 2006 年下降 58.0%, 50.1%, 48.7%, 44.8%, 43.3%, 40.3%, 39.7% 和 32.4%,硝酸根浓度较 2006 年上升 3.4%。



(a) 阴离子



(b) 阳离子

图2 2001—2011年上海市降水中离子浓度年变化

使用秩相关系数法进行趋势分析,结果表明,除硝酸根外,全市降水中各离子浓度五年变化的秩相关系数均为负值,其绝对值均 ≥ 0.9 ,表明硫酸根、氯离子、氟离子、铵离子、钾离子、钠离子、钙离子和镁离子浓度均在 0.05 可信度水平上呈显著下降趋势。

2.3.2 离子占比变化

图3(a)中,硫酸根和氟离子所占比例基本持平,基本维持在 30% 和 2% 左右;氯离子所占比例有所下降,2008—2010 年基本维持在近 8% 的水平;硝酸根所占比例则呈上升趋势,从 2006 年的 7.9% 上升到 2010 年的 13.1%,上升了近一倍。

图3(b)中,降水中钾离子、钠离子、钙离子、镁离子所占比例均有不同程度的下降,铵离子比例略有上升,2008—2010年基本维持在24%左右,是继硫酸根之后所占比例第二高的离子。

上海市降水中硝酸根和铵离子浓度的变化特征和所占比例的上升趋势可以从侧面反映机动车排放以及二次细颗粒物污染的加剧状况,与 $PM_{2.5}$ 组分中硝酸根和铵离子所占比例有较好的相关性。

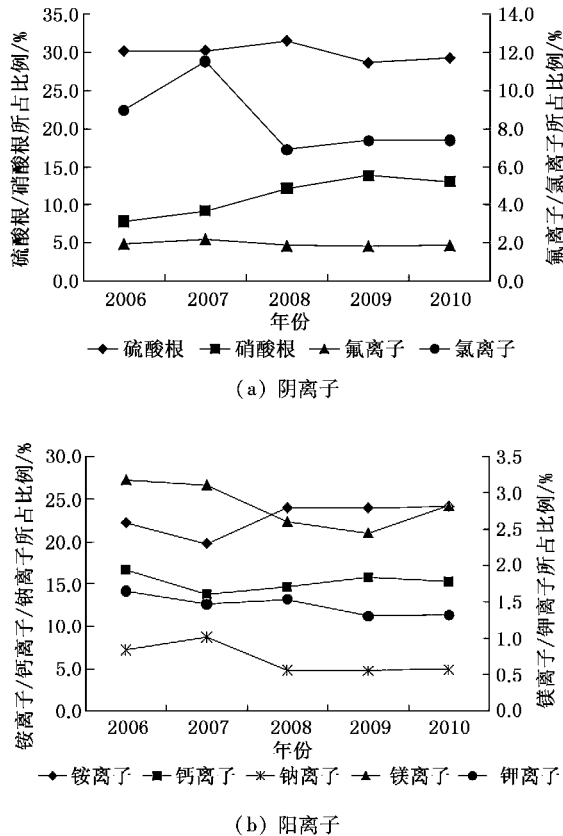


图3 2006—2010年上海市降水中各离子所占比例变化

3 成因分析

3.1 酸雨污染已由硫酸型控制向硫酸硝酸共同控制型转化

“十一五”期间,上海市二氧化硫总量持续削减,降水中硫酸根的浓度也随之下降(图4)^[3]。但是,在以煤炭为主的能源结构背景下,降水中硫酸根比例仍然较高,基本维持在30%左右,是各离子中所占比例最高的离子。与之对应,降水中硝酸根浓度不降反升,硝酸根比例上升明显,2010年所占比例已经达到13.1%。硫酸根和硝酸根的当量比逐年缩小,从2001年的6.2缩小为2010年的2.2(图5),表明上海市的酸雨已经由硫酸控制型向硫

酸硝酸共同控制型转化,控制氮氧化物排放总量势在必行。

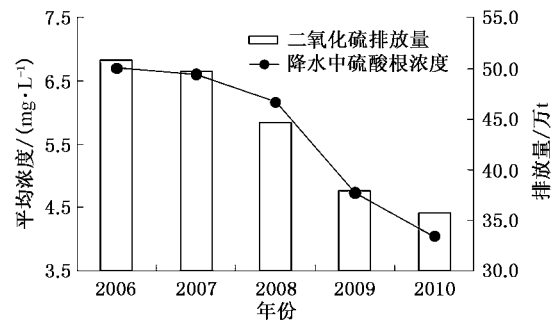


图4 2006—2010年上海市降水中硫酸根浓度与二氧化硫排放量比较

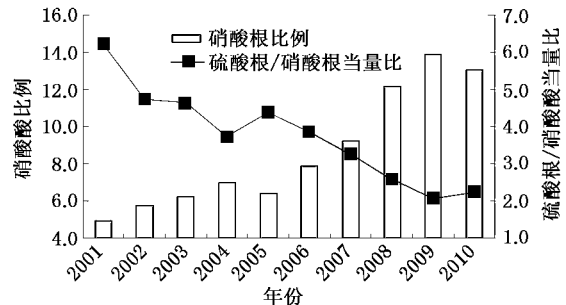


图5 2001—2010年上海市降水中硝酸根比例与硫酸根/硝酸根当量比变化

3.2 钙离子和铵离子的比例变化使得碱性离子无法完全中和酸性离子

“十一五”期间,扬尘污染控制措施不断深化。上海市区域降尘量年均值与降水中钙离子浓度年均值变化均呈下降趋势(图6),二者相关系数达0.881(显著性水平为0.05),呈显著正相关。降水中钙离子浓度和环境中降尘量的同步下降。

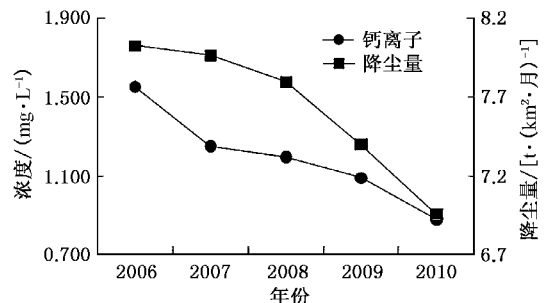


图6 2006—2010年上海市降水中钙离子浓度与降尘量年均值比较

从降水中能中和硫酸根和硝酸根的阳离子浓度所占比例分析,2001—2010年,降水中钙离子(下转第39页)

划分应更详细。

根据削减县市2010年各污染源COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的排放比例,城镇生活点源是COD负荷削减的关键,农业面源是 $\text{NH}_3\text{-N}$ 负荷削减的关键。本文在面源污染负荷计算中仍采用的是统计估算方法,负荷削减无法体现面源污染的月变化特征。因此,面向平原河网地区的面源负荷估算数学模型建立有待进一步研究。

[参考文献]

- [1] 杨龙,王晓燕,孟庆义. 美国TMDL计划的研究现状及其发展趋势[J]. 环境科学与技术, 2008, 31(9): 72-76.
- [2] BRADY D J. Managing the water program [J]. Journal of Environment Engineering, 2004, 130(6): 591-593.
- [3] 孟伟,张楠,张远,等. 流域水质目标管理技术研究(I)——控制单元的总量控制技术[J]. 环境科学研究, 2007, 20(4): 1-8.
- [4] 莫蕾. 鄱阳湖污染物最大日负荷估算和分配研究[D]. 江西:南昌大学, 2009.
- [5] 丁京涛. 大宁河巫溪段水体总磷TMDL估算及分配研究[D]. 北京:北京化工大学, 2009.
- [6] 王彩艳,彭虹,张万顺,等. 武汉东湖污水控制TMDL计划[J]. 人民长江, 2010, 41(10): 86-89.

- [7] 桑蓉. 辽宁省南沙河水体TMDL和安全余量研究[D]. 济南:山东师范大学, 2012.
- [8] 程文辉,蔡文祥,杨珏,等. 太湖流域河网水量模型研究[R]. 南京:河海大学, 1997.
- [9] 河海大学. 江苏省主要水域纳污能力核定和限制排污总量研究[M]. 江苏:河海大学, 2007.
- [10] 李曦,陈秀梅,崔萍. 长江南通段水环境容量核定及总量控制研究[J]. 环境监控与预警, 2012, 4(3): 10-14.
- [11] 董林,李华. 潮汐河网可降解有机物降解系数研究[J]. 环境科学研究, 1990, 3(6): 8-15.
- [12] 季晓,徐爱兰,陆伟. 平原感潮河网地区非点源污染负荷匡算[J]. 环境监控与预警, 2010, 2(6): 41-45.
- [13] 中国环境规划院. 全国水环境容量核定技术指南[R]. 北京:中国环境规划院, 2003.
- [14] FRANCESCHINI S, TSAI C W. Incorporating reliability into the definition of the margin of safety in total maximum daily load calculations [J]. Journal of Water Resources Planning and Management-ASCE, 2008, 134(1): 34-44.
- [15] DILKS D W, FREEDMAN P L. Improved consideration of the margin of safety in total maximum daily load development [J]. Journal of Environmental Engineering — ASCE, 2004, 130(6): 690-694.

(上接第34页)

(强碱)所占比例下降趋势非常明显,而铵离子(弱碱)所占比例从2001年的12.6%上升到2010年的24.1%,增幅近一倍(图7)。由于铵离子无法像钙离子一样完全中和硫酸根和硝酸根,降水中强碱离子和弱碱离子比例发生的变化,是导致上海市酸雨污染无明显好转的重要原因。

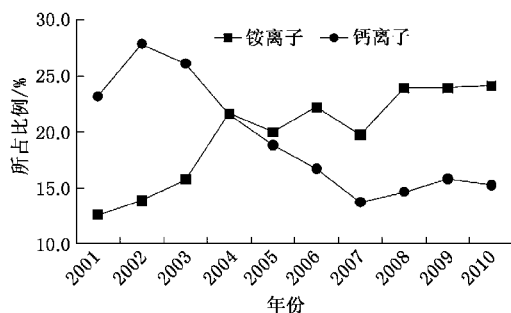


图7 2000—2010年上海市降水中钙离子浓度与降尘量年均值比较

4 结论与建议

“十一五”期间,上海市酸雨污染维持在较严重的水平,降水pH低值区和酸雨频率高值区范围明显扩大,且呈现郊区向市区蔓延的态势。2010年,全市降水pH平均值为4.66,较2001年下降14.2%;酸雨频率为73.9%,是2001年的5.2倍。

全市降水的酸化仍在持续,主要原因在于:(1)大气氧化性增强,酸性细颗粒物浓度上升,硝酸盐对酸雨的贡献日益显著;(2)大气中强碱钙离子浓度相对下降,人类活动产生的弱碱氨氮浓度相对上升,无法中和降水中硫酸根、硝酸根离子。

由于上海市高污染黑色能源消费的总量持续增长,能源结构未发生根本性转变,以煤炭为主的结构型污染依然十分突出,单位面积酸性物质的排放强度还在加大。加之电厂、工业企业、机动车、飞机、船舶等排放的 NO_x 总量逐年上升,上海市酸雨污染仍将持续。

因此,上海市应继续依托环保三年行动计划平台,落实“十二五”总量减排目标,大力推进电力行业脱硝或低氮燃烧改造,烧结和锅炉脱硫改造,继续开展燃煤锅炉清洁能源改造,加大高污染车辆淘汰力度,全面推进机动车高质量油品替代,控制主要污染排放总量,实现污染物持续减排。

[参考文献]

- [1] 齐立文,王文兴. 我国低纬度、亚热带地区的降水化学及雨水酸化趋势分析[J]. 环境科学研究, 1995, 8(1): 12-20.
- [2] 黄银芝,张明旭,郑晓红. 上海市近16年湿沉降化学特征分析[J]. 城市环境与城市生态, 2008, 21(6): 1-3.
- [3] 上海市统计局. 上海统计年鉴[Z]. 上海:中国统计出版社, 2011.