

文章编号: 2096-1618(2023)05-0572-08

长沙市酸雨自动观测与人工观测的对比分析

赵浩阳¹, 宋伟¹, 任红², 冉峰¹, 杨忠全¹, 黄煌¹

(1. 长沙市气象局, 湖南长沙 410205; 2. 成都信息工程大学资源环境学院, 四川成都 610225)

摘要:为考察酸雨人工观测切换至自动观测后数据的可靠性,采用长沙站酸雨为期一年的数据,通过均值法、差值法、正态分布法等对比两者的pH值和电导率K值在采样情况、均值、酸性分布、偏差等方面差异。研究表明:与酸雨人工观测相比,自动观测系统的pH值缺测率为3.5%;自动pH年均值为4.68,大于人工的4.42,pH值月均偏差范围为0.06~0.72,总体偏差集中在(-0.4,0.9),对应的正态函数为 $N(0.27,0.30)$,占整体量的87.3%。自动观测电导率K值缺测率为11.4%,年均值为18.15 $\mu\text{S}/\text{cm}$,略低于人工的19.31 $\mu\text{S}/\text{cm}$,月均偏差在冬季最大,为31.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$,4月最小,为-2.6 $\mu\text{S}/\text{cm}$,其余月均在-1.6~1.6 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。K值总体偏差集中在-15~15 $\mu\text{S}/\text{cm}$,对应的正态分布为 $N_K(-0.88,4.38)$ 。两者的偏差主要由仪器性能、采样过程、测量环境和实际操作等因素引起。结果表明,酸雨人工观测切换至自动观测具有良好的延续性和可靠性。

关键词:大气物理学与大气环境;酸雨;人工观测;自动观测;pH值;电导率

中图分类号:P401

文献标志码:A

doi:10.16836/j.cnki.jcuit.2023.05.012

0 引言

酸雨常指pH值 <5.6 的降水,是因人类活动产生的 SO_2 、 NO_x 等酸性污染物排入大气,经过物理和化学过程生成硫酸、硝酸等酸性物质,在湿沉降作用下落到地面形成的^[1-3]。酸雨具有一系列环境效益,是备受关注的环境问题^[4-6]。酸雨具有腐蚀性,含有的可溶性酸性离子能引起建筑物质量下降和开裂^[7-9]。酸雨能刺激人体皮肤、黏膜,损害呼吸道,诱发皮肤病、哮喘、肺心病等多种疾病和癌症^[10]。酸雨能破坏叶片,影响植物的成长进程^[11-13]。酸雨能加速土壤酸化,导致土壤环境恶化,降低农业、林业产量^[14-15]。酸雨能引起水体酸化,对鱼虾等水生动物的生存、发育产生危害,释放底泥中的污染物,重新污染水体,伤害水体的自净能力^[16]。总之,酸雨对建筑物、人体健康、生态系统等都能造成较大的风险。

中国酸雨区主要集中在青藏高原以东的长江流域,对经济发展造成严重破坏^[4,17]。目前,关于酸雨的变化特征、影响因素、控制方法等已有大量的研究。赵晓莉等^[18]研究发现,四川地区降水的pH值酸性较强,采取关闭重大污染源,限排颗粒物、 SO_2 、 NO_x 等举措,能降低降水酸性频率及电导率。程龙等^[19]研究发现,黄山市受气候因素、土壤因素、酸性气体排放共同影响,酸雨污染类型已转变为硫酸型和硝酸型并重。黄菊梅等^[9]研究发现,洞庭湖区域夏季酸雨酸性较

弱、频率低,春、秋、冬季酸性较强、频率高,各月pH值酸性最弱出现在6、7月,最强在3、10月。王苗等^[20]研究表明,武汉市酸雨主要受外来污染源大气输送影响,酸性气团来源于南方酸雨污染最为严重的区域、华北酸雨污染严重区域等。连纲等^[21]研究发现,南方土壤偏酸性,氮氮含量相对偏低,气溶胶缓冲能力较弱,降水酸度对大气中致酸物质的浓度变化较敏感。这些研究都离不开酸雨观测及相关技术的发展^[22-24]。

酸雨观测能提供酸雨时空变化及分布规律的基础数据,为治理大气污染、防治酸雨、蓝天保卫战夯实根基^[25-26]。气象上,酸雨常以“采样桶收集+室内酸度仪、电导率仪测试”的方式进行人工观测。由于降水存在阵性、间歇性,观测过程存在诸多问题,受到多方面因素的影响,造成数据不准确^[22-23]。因此,在中国气象局领导下,全国各省(区、市)气象局酸雨观测台站开展酸雨自动观测系统与人工观测的对比,为切换至自动观测后酸雨观测延续性和可靠性打下基础。同时,酸雨自动观测系统在无人操作下,能跟随降水时段自行开始与终止采集样品、定时分析样品、存储上传测量数据和仪器运行状态,有效解决人工观测问题。

长沙地处长江中下游,属亚热带季风气候^[27],是典型性的酸雨区^[19],其酸雨观测数据具有代表性。本研究采用长沙市国家基本气象站2021年1月1日至12月31日的酸雨观测数据,从酸碱值(pH值)和电导率(K值)分析了自动观测系统与人工观测的差异性及来源,能为酸雨观测延续性与可靠性、气象自动化、政府决策提供科学参考。

1 观测与分析方法

1.1 观测

TCYII 1 型酸雨自动观测系统在室外观测场内正东方向运行,原理是当降水产生时,通过感雨器监测降水并打开集雨桶自动开始采集;当降水结束时,监测到无降水自动关闭防尘盖停止采集;在 8:00 定时将样品送到分析仪中自动测量,并于 8:11 获取到数据,实现原地自动采集、测量降水的物化性质。酸雨人工观测则在距离自动系统 1 m 处收集降水,白天通过人工识别判定降水产生,当有降水时将采样桶放至指定场地采集样品,在 1 h 内无降水则回收采样桶;夜间常在 20:00 放置采样桶,次日没降水时收回,有降水时则在 8:00 收回。人工收集的样品采用雷磁酸度计(pH 计) PHSJ-3F 与电导率仪 DDSJ-308A 在 8:30 进行测量。两者的观测要素主要有酸碱度(pH 值)、电导率(K 值)、天气现象、风向风速、降水量与时段等。其在天气现象、风向风速、降水量与时段方面相同,因此仅针对酸碱度(pH 值)、电导率(K 值)进行对比分析。其所用设备均符合《酸雨观测业务规范》,其技术性能参数见表 1。

表 1 酸雨自动观测系统和人工观测仪器的技术性能表

参数	自动观测		人工观测	
	pH 值	K 值	pH 值	K 值
测量范围	0~14	0.1~2000	-2.00~18.00	0.00~100
测量准确度	±0.1 pH	≤2% F.S	±0.01 pH	±1.0% F.S
测量分辨率	0.01 pH	0.01 μS/cm	0.01 pH	
雨量计分				
分辨率/mm	0.1		0.1	
运行温度/℃	-10~50		5.0~60	

1.2 分析方法

1.2.1 酸雨观测次数

以酸雨人工观测质量(pH 值、K 值全部获取)为参考标准,当日降水量(从 8:00 到次日 8:00,即世界时 0:00 到 24:00)达到 1.0 mm 时,统计比较两种观测方式的测量情况,检查酸雨自动观测系统是否出现漏测(采集 1.00 mm 以上的降水未测量)、空测(采集少于 1.00 mm 的降水完成测量)现象,并计算缺测率,公式如下:

$$F_m = (1 - N_{\text{Auto}} / N_{\text{Man}}) \times 100\%$$

式中: F_m ——酸雨自动观测系统的缺测率;

N_{Auto} ——自动观测系统测量次数;

N_{Man} ——人工观测总次数。

1.2.2 酸雨观测数据的差异性

以酸雨人工观测的数据为参考值,计算两种方式间的年均值、月均值、偏差等,其公式如下:

$$\overline{\text{pH}} = -\lg \frac{\sum (10^{\text{pH}_i} \times V_i)}{\sum V_i}$$

$$\overline{K} = \frac{\sum (K_i \times V_i)}{\sum V_i}$$

式中: $\overline{\text{pH}}$ ——酸雨观测的年或月均 pH 值;

\overline{K} ——酸雨观测的年或月均 K 值(单位:μS/cm);

pH_i ——某次观测的 pH 值;

K_i ——某次观测的 K 值;

V_i ——某次观测相应的降水量(单位:mm)。

$$D = X_{\text{Auto}} - X_{\text{Man}}$$

式中: D ——两种方式间的偏差;

X_{Auto} ——自动观测系统的 pH 值或 K 值;

X_{Man} ——人工观测的 pH 值或 K 值。

偏差按照以下方法分类汇总:

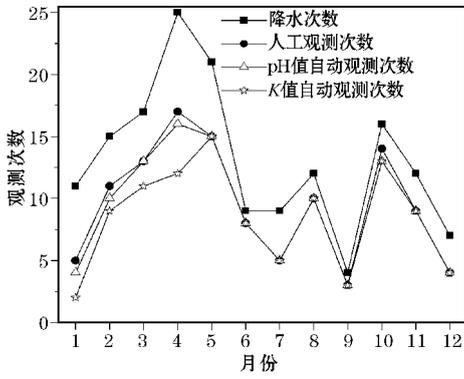
pH 值偏差按照 D_{pH} 与 0.3 的关系进行分类,如: $0 \leq D_{\text{pH}} \leq 0.3$ 为正常范围,记为 D_{pH} ; $D_{\text{pH}} < 0$ 为小于正常范围,记为 $D_{\text{pH}} - 1$; $0.3 < D_{\text{pH}} \leq 0.6$ 为大于 1 倍标准,记为 $D_{\text{pH}} + 1$; 以此类推; $0.9 < D_{\text{pH}}$ 为大于 3 倍标准,记为 $D_{\text{pH}} + 3$ 。

K 值偏差按照 D_K 与 5 的关系进行分类,如: $0 \leq D_K \leq 5$ 为正常范围,记为 D_K ; $-5 \leq D_K < 0$ 为小于正常范围,记为 $D_K - 1$; $5 < D_K \leq 10$ 为大于 1 倍标准,记为 $D_K + 1$; 以此类推; $20 < D_K$ 为大于 4 倍标准,记为 $D_K + 4$ 。

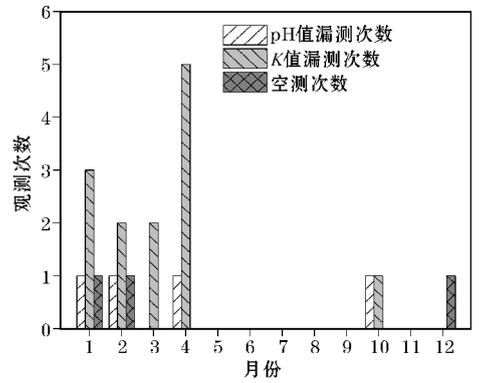
2 结果与分析

2.1 酸雨观测采样情况

整体上(图 1a),酸雨自动观测次数略少于人工观测(有效观测 114 次),明显少于降水天数,且自动观测的 pH 值次数(有效 110 次)多于 K 值(观测 101 次,含失真 20 次)。自动观测的 pH 值漏测出现在 1 月、2 月、4 月与 10 月,K 值漏测在 1-4 月与 10 月(图 1b)。这是由自动观测采用与人工不同的雨量筒在降水 1.0 mm 左右未测量达标造成的。自动观测系统在 1 月、2 月、4 月、12 月分别出现 1 次空测现象,需删除处理。结合图 1(a),全年均有概率出现漏测和缺测情况。在固态降水(冰雹、雪)、雨量筒堵塞时酸雨自动观测也出现漏测。漏测还会由设备故障造成,需存储备用元件。漏采导致酸雨自动观测缺测,应用人工观测的数据代替。经统计,全年 pH 值和 K 值缺测率分别为 3.5%、11.4%。



(a)降水天数与酸雨观测对比



(b)自动观测漏测、缺测情况

图1 2021年酸雨观测次数对比图

2.2 酸雨观测均值

自动观测存在缺测、数据失真现象,替代后酸雨观测年均值见表2。酸雨自动观测的替代pH值略低于原始值(对比值),对应的人工观测差异值可忽略;自

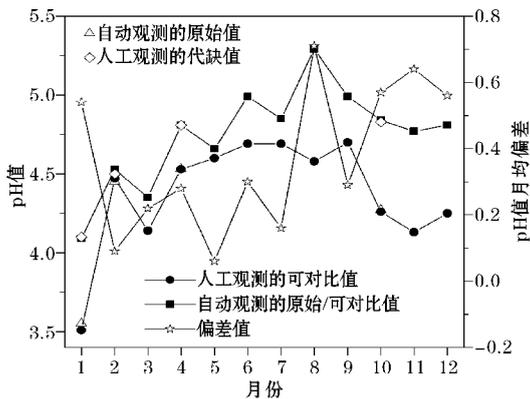
动的替代K值略高于原始值(对比值)1.94 $\mu\text{S}/\text{cm}$,对应的人工观测差值为2.06 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。pH值年均偏差小于0.3,K值偏差小于1.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。表明缺测与数据失真对pH值与K值年均偏差影响较小。

表2 酸雨观测年均值对比表

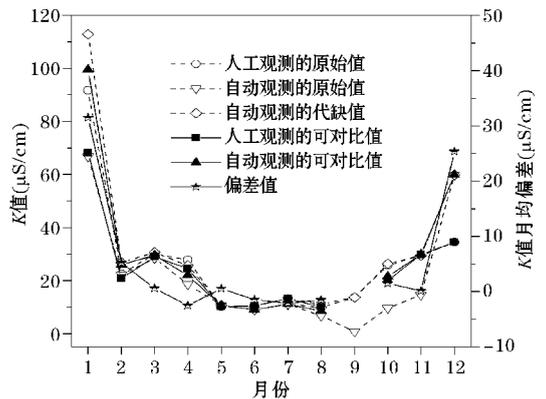
参数	人工观测		自动观测 代缺值	自动观测 原始/可对比值	偏差(自动值-人工值)	
	原始值	可对比值			代缺-原始	对比-对比
pH值	4.415	4.417	4.679	4.684	0.264	0.267
K值/($\mu\text{S}/\text{cm}$)	19.31	17.25	20.09	18.15	0.777	0.898

酸雨人工观测(图2a)的pH原始值1-4月呈N形上涨趋势,在1月、3月出现极小值,为3.55与4.14;2月、4-9月保持在(4.4,4.7)内呈微弱上涨趋势,秋末冬初降低至4.2附近。对比表2,1月人工pH值明显小于年均值,3月、10-12月略小于年均值,其余月均大于年均值。自动观测的pH原始值(对比值)同样在1月最小,为4.09,并呈N字折线式上涨趋势至8月最大值5.29,再逐渐减小到4.80。对比表2,1月自动pH值明显小于年均值,2月、3月比年均值略小。结合图1,绘制代缺的自动pH值曲线、对比的人工pH值

曲线,与相应的原始曲线无明显差别,能印证表2结果。对比月均值,pH偏差在1月、8月、10-12月均大于0.5,最大值为0.72(8月),其余月均低于0.3,极小值出现在2月、5月,分别为0.09与0.06。2月是春节,观测受机动车、工业、居民生活等影响较小;经大量降水清除作用,5月观测环境极大改善,促使自动观测pH值与人工差异极大降低。表明酸雨自动观测的pH月均值高于人工。结合信息表明,酸雨自动观测使用的pH标准溶液具有良好的稳定性,能适应全年环境变化。



(a)pH值图



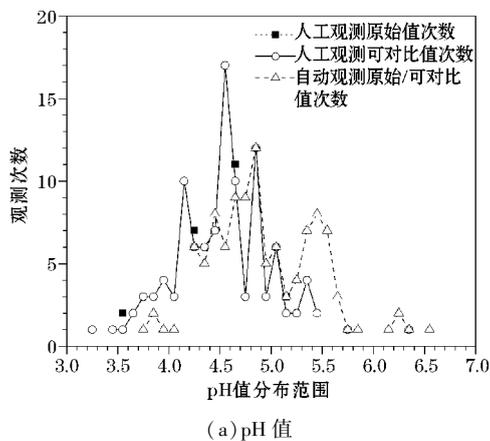
(b)K值图

图2 2021年酸雨观测月均值及代缺值图

月均K值整体呈U形趋势(图2b)。人工观测的月均K原始值在1月最大(92 $\mu\text{S}/\text{cm}$),先迅速降到

25 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 左右(2-4月),再缓慢降至10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 左右(5-9月),最后逐渐升至35 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (12月)。自动观测

的月均 K 原始值与人工的差异在1月、4月、8-11月明显较小,12月较大。结合表2,仅在5-9月的 K 值小于年均值,其余月明显较大。同时由于缺测和电导率标准液在高温下不稳定、易产生强导电性,致使8-11月的部分数据失真,需用对应的人工数据替代。可见,代替后自动观测月均 K 值在1月大幅增至 $113 \mu\text{S}/\text{cm}$,明显高于人工观测;2月、4月、8月均有小幅增加,9-11月大幅增加,与人工 K 值的差异减小。筛选可对比的观测数据进行比较,月均 K 值偏差也呈U形趋势,较大差值在1月、12月和2月,分别为 $31.5 \mu\text{S}/\text{cm}$ 、 $25.3 \mu\text{S}/\text{cm}$ 与 $5.2 \mu\text{S}/\text{cm}$,明显高于表2的年均差值,最小值在4月,为 $-2.6 \mu\text{S}/\text{cm}$,其余月保持在 $-1.6 \sim 1.6 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。



2.3 酸雨观测分布统计

由图3(a)可见,人工观测 pH 值分布呈多峰状,峰顶分别在4.15、4.55和4.85处,主要集中在(3.6, 5.4);自动观测呈M形分布,极大值位于4.85与5.45,区间(4.2,5.8)集中度较高。在 $\text{pH} < 4.7$,整体上两种观测方式分布值都随酸度的减弱呈逐渐增大的趋势,但自动观测的 pH 分布量小于人工; $\text{pH} > 4.7$,自动观测 pH 分布值较大。按酸雨等级统计,人工观测的酸雨频率高达98.2%,自动观测的略小,为93.4%;弱酸雨等级内自动观测略小于人工。表明酸雨自动观测的 pH 值酸度小于人工观测,有效印证图2、表2的结果自动观测的 pH 年均、月均值高于人工。

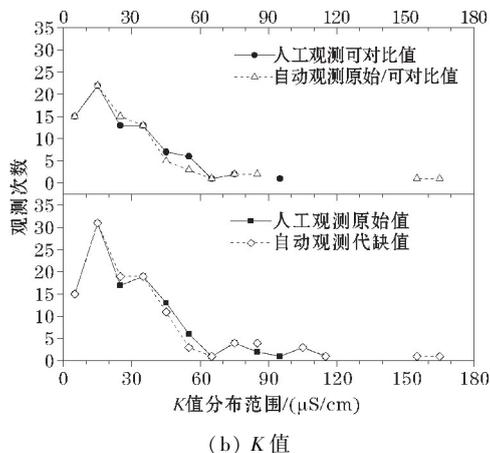


图3 酸雨观测分布统计图

K 值分布均呈尖峰状(图3b),在小于 $20 \mu\text{S}/\text{cm}$ 内快速升至最大,再在(20,70)内快速跌到5以下,大于 $70 \mu\text{S}/\text{cm}$ 间断排列、较平缓。深入分析,对比的自动 K 值在(20,30)数量小于人工,在(40,60)大于人工,但差异较小;而代缺的自动 K 值则相反。代缺的自动 K 值在(10,20)有较明显的增加。能表明 K 值集中在小于 $70 \mu\text{S}/\text{cm}$,数量上差异较小,有效印证表2年均值差值较小。

2.4 酸雨观测偏差分布

由图4(a)可知,pH 值偏差呈尖峰状分布。小于0.2时偏差数量上呈较均匀的增长,大于0.2时则变为折线式下降,极大值位于0.15、0.35、0.65和1.45。整体做正态分布分析,得到函数为较分散的 $N(0.41, 0.49)$,标准偏差略大于年均偏差。数值上, $(-0.1, 0.4)$ 、 $(0.6, 0.7)$ 区间偏差明显高于整体正态曲线。去除较大正值再分析,得到区间 $(-0.4, 0.9)$ 的函数 $N(0.27, 0.30)$,标准偏差约等于年均偏差,占整体偏差量的87.3%,高于分布曲线降至 $(0.0, 0.1)$ 与 $(0.6,$

0.7)。表明 pH 值偏差在 $(-0.4, 0.9)$ 内较合理。

春季 pH 值偏差分布最广(图4b),集中在 $(-0.3, 0.3)$ 内;夏季偏差均为正值,在 $0 \sim 0.6$ 较密;秋、冬季偏差范围相同,秋季在大于0.3内数值较密,冬季密集区与夏季相同。pH 值偏差小于 -0.3 只在春季;负值偏差在春季最多,秋、冬季次之;正常偏差在春季最多,夏、冬季次之,秋季最少;大于0.9的偏差在全年均会出现。能有效印证 pH 月均值偏差结论。

电导率 K 值偏差(图4c)分布在 $-15 \sim 90 \mu\text{S}/\text{cm}$,集中在 $-15 \sim 15 \mu\text{S}/\text{cm}$,整体正态函数为 $N_K(2.26, 14.6)$ 标准偏差大于年均值(表2)。选用 $\pm 15 \mu\text{S}/\text{cm}$ 内偏差再分析得到 $N_K(-0.88, 4.38)$,标准偏差小于年均值。结合图2(d),冬季存在大于 $20 \mu\text{S}/\text{cm}$ 的偏差较分散,导致酸雨自动观测的 K 值大于人工。从图4(d)可见,春、夏、秋3季 K 值偏差均在 $-15 \sim 15 \mu\text{S}/\text{cm}$,春、夏季的偏差负值数量明显多于正值,秋季则相反,冬季正负值相当,出现较多大于 $20 \mu\text{S}/\text{cm}$ 的偏差,能再次印证冬季月均偏差较大,造成 K 值偏差较分散。

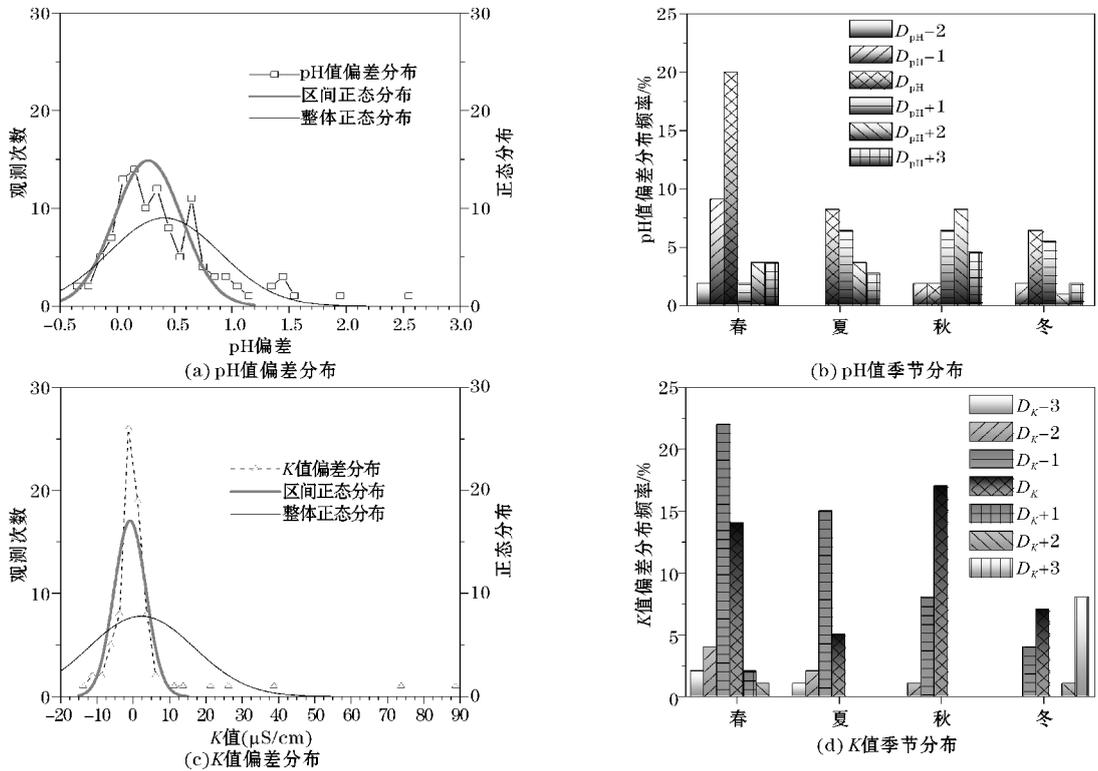


图4 酸雨观测的偏差分布图

3 酸雨偏差来源及分析

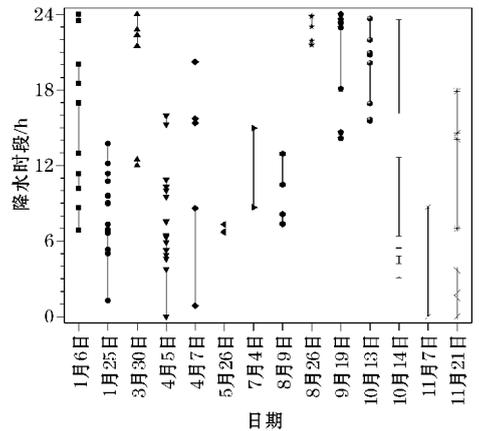
酸雨自动观测与人工观测存在一定的偏差,主要来源于仪器性能、采样过程、测量环境、实际操作等。

3.1 仪器偏差

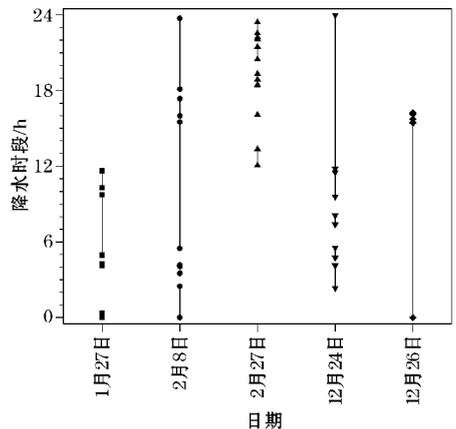
两种观测方式采用不同的 pH 值电极和电导率电极。自动观测的 pH 值量程、准确度均低于人工观测(表1),电导率 K 值的量程远高于人工观测,准确度却低于人工观测。本站 pH 值在3.2 ~ 6.6, K 值主要在 70 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下。可见两种设备的 pH 值量程满足测量需求,自动观测的 K 值量程远大于测量极值,人工观测符合测量需求。另外酸雨自动观测系统采用多组原件集合而成,存在较大的电阻。结合偏差出现几次为 0 的情况,表明仪器偏差普遍存在,但数值上较小。

3.2 采样偏差

人工观测白天以人为识别降水主动采样,夜间定时放置采样桶被动采集,导致易出现延迟采样、延迟回收的情况,夜间无法判断降水,易出现提前采样、延迟回收的情况。自动观测系统能感知降水主动采样,降水过后自动停止采集。结合降水存在阵性、间歇性(图5),人工观测比自动在采样过程中更易受大气环境影响。



(a) pH 值偏差大于 0.9



(b) K 值偏差大于 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$

图5 酸雨观测偏差较大的降水时段图

大气中含有 SO_2 、 NO_x 等酸性物质,进行氧化、催

化等反应生成硫酸、硝酸及其金属化合物^[1-3],在沉降作用下落到地面,也随大气的流动迁移。降水前,人工观测提前采样(图5a中3月30日、8月26日等)易接受干沉降,造成其降水性质不同于自动观测;降水中,两种观测方式采集的降水物化性质在不考虑仪器、操作等时相同,能印证图2中2月、5月的偏差小于0.1。降水后,人工观测常延迟回收,样品易与空气中酸性物质、颗粒物等进行物质交换造成偏差(图5a中4月5-7日等)。

冬季前后受冷空气的影响,长沙接受北方气团带来的污染物,若气团是酸性并发生液相反应,造成人工观测pH酸性大于自动,能解释1月、10-12月内月均偏差为正值;若气团是碱性(含 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等碱性金属离子)^[28],能中和样品中的酸性物质,造成人工pH酸性小于自动,解释春、秋、冬季的若干偏差为负值。春季通常高空槽东移,致使湖南本地的酸性物质迁移到长沙,在降水前干沉降、降水后进行液相反应,造成人工观测pH值酸性增强。夏季在副高边缘,温度最高,存在短波槽、低涡或中低层切变线等天气系统影响,常产生阵性降水,不及时测量产生大量的蒸发,致使人工降水酸性增强。同时由于辐射强,近地面生成大量的 O_3 ,能进入样品与液相中 SO_2 、 NO_x 及其水合物产生氧化反应,造成酸性增强^[21]。夏季还会受台风的影响,使沿海地区的污染物迁移长沙,造成人工降水酸性增强。这些能印证夏季偏差全为正值。空气中的颗粒物成分较复杂,含有 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 等具有催化作用的金属离子^[21],在酸雨形成中起促进作用,也在样品中催化溶解的 SO_2 、 NO_x 及其水合物转化为强酸性物质,增强人工观测的酸性。施用农肥、燃烧生物质及自然环境会带大量的 NH_3 进入大气^[26],与样品发生中和反应造成人工观测的酸性降低,能印证春季存在较多负值偏差。

人工观测水样暴露在空气中时间较长,易落入颗粒物等。颗粒物中存在的可溶性离子,能与样品中的离子发生沉淀作用,致使人工K值小于自动观测,尤其是在春、冬季冷空气南下(如图5b时间),将北方大量的颗粒物带到长沙,出现偏差大于 $20\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 的情况。这与乔晓燕等^[29-30]的文献结论一致。冬季供暖期大量使用煤炭,产生大量硫酸根离子,能与颗粒物中含有的 Ca^{2+} 等离子产生沉淀反应,造成人工K值小于自动观测。

3.3 环境偏差

人工观测将水样移至室内,保持与室温相差 $\pm 2^\circ\text{C}$ 才进行测量。室内外存在一定的温度差,尤其是在冬

季严寒天、夏季酷暑天;室内是人为环境,空气中的杂质可能进入样品中;在温度变化时,水样中的物质可能发生分解、生成等反应;测量时,工作人员呼吸产生的 CO_2 极有可能进入水样中。这些因素极不可控,导致观测产生环境偏差。而自动观测系统固定在室外,全程无人工参与,周围是自然环境,几乎不受人影响。

3.4 操作偏差

人工观测在配制标准pH值液时若操作不当导致测量偏差;测量时,操作顺序颠倒造成偏差;测量后,采样桶、用到的器皿、测量仪器清洗不净导致下次测量出现偏差。这些情况有概率不定时出现,需经训练才能避免。酸雨自动观测系统采用标准溶液,自动测量清洗仪器,仅在添加纯净水、更换标准液时人工操作,对观测影响较小可忽略。

4 结论

采用酸雨自动观测与人工观测2021年数据进行研究,对比采样情况、月均值、年均值、酸性分布、偏差分布及来源等,主要得到以下结论:

(1)酸雨自动观测存在漏测现象,导致其测量次数少于人工。自动观测的pH值缺测率为3.5%,电导率K值为11.4%。自动观测也会出现空测,删除即可。自动观测的pH值、K值年均值均大于人工。自动观测pH值为4.68,大于人工的4.42,将长沙从强酸雨级削至弱酸雨级;自动观测K值与人工观测的年均值偏差小于 $1.0\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 。自动观测pH值月均值均比人工观测大,最大值为0.72(8月),最小值为0.06(5月),在1月、8月、10-12月均大于0.5,其余月均低于0.3;观测的K值月均偏差最大值在冬季,为 $31.5\ \mu\text{S}/\text{cm}$,最小值为 $-2.6\ \mu\text{S}/\text{cm}$ (4月),其余月份保持在 $\pm 1.6\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 内。

(2)分布上,pH值 < 4.7 整体上呈逐渐上升的趋势,但自动观测的pH分布量小于人工的;而 $\text{pH} > 4.7$ 时,自动观测的pH分布量大于人工的。按等级,人工观测的酸雨频率达98.2%,自动的酸雨频率略小,为93.4%,在弱酸雨级,自动观测略小。两种观测方式的K值主要分布小于 $70\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 。

(3)酸碱度pH值偏差集中在 $(-0.4, 0.9)$,对应的正态函数为 $N(0.27, 0.30)$,占整体量的87.3%。电导率K值偏差集中在 $-15 \sim 15\ \mu\text{S}/\text{cm}$,对应的正态分布为 $N_K(-0.88, 4.38)$;大于 $20\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 的K值偏差仅在冬季出现,导致K值偏差较分散与自动观测K值略大。

(4) 酸雨观测主要偏差来源于采样过程。人工观测采样常存在延迟采集、延迟收回、夜间不收回等情况,易受空气环境的影响,造成水样受污染。而自动观测系统能感知降水主动采样,降水过后自动停止采集,可有效避免或减轻这些人工观测问题。

(5) 酸雨人工观测切换至自动观测具有良好的连续性和可靠性。

参考文献:

- [1] Yun J N, Zhu C, Wang Q, et al. Catalytic conversions of atmospheric sulfur dioxide and formation of acid rain over mineral dusts: Molecular oxygen as the oxygen source [J]. *Chemosphere*, 2019 (217):18-25.
- [2] 周涛, 蒋壮, 耿雷. 大气氧化态活性氮循环与稳定同位素过程: 问题与展望[J]. *地球科学进展*, 2019, 34(9):922-935.
- [3] Singh S, Elumalai S P, Pal A K, et al. Rain pH estimation based on the particulate matter pollutants and wet deposition study[J]. *Science of the Total Environment*, 2016(563-564):293-301.
- [4] 杨雪, 张祥志, 汤莉莉, 等. 江苏省酸雨控制区内城市酸雨污染变化特征分析[J]. *污染防治技术*, 2017, 30(5):25-27.
- [5] Wei H, Ma R, Zhang J E, et al. Crop-litter type determines the structure and function of litter-decomposing microbial communities under acid rain conditions[J]. *Science of the Total Environment*, 2020 (713):136600.
- [6] Diatta J, Youssef N, Tylman O, et al. Acid rain induced leakage of Ca, Mg, Zn, Fe from plant photosynthetic organs-Testing for deciduous and dicotyledons [J]. *Ecological Indicators*, 2021 (121):107210.
- [7] Lu C F, Wang W, Zhou Q S, et al. Mechanical behavior degradation of recycled aggregate concrete after simulated acid rain spraying[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020(262):121237.
- [8] Lu C F, Zhou Q S, Wang W, et al. Freeze-thaw resistance of recycled aggregate concrete damaged by simulated acid rain[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021(280):124396.
- [9] 黄菊梅, 何筱仙, 吴思雁, 等. 洞庭湖滨湖酸雨特征及气象影响因子[J]. *气象与环境科学*, 2019, 42(2):82-88.
- [10] 徐丽霞, 向峰, 邱飞, 等. 2016-2020年云南省主要城市酸雨污染特征及趋势分析[J]. *灾害学*, 2022, 37(1):96-101.
- [11] Du E Z, Dong D, Zeng X T, et al. Direct effect of acid rain on leaf chlorophyll content of terrestrial plants in China[J]. *Science of the Total Environment*, 2017(605-606):764-769.
- [12] 李建鑫, 王文平, 胡璋健, 等. 模拟酸雨对番茄光合作用和病害发生的影响及油菜素内酯对其缓解效应[J]. *中国农业科学*, 2021, 54(8):1728-1738.
- [13] 张旭, 陈书涛, 陈桂发, 等. 模拟酸雨及秸秆添加对农田土壤微生物呼吸及酶活性的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2021, 40(4):823-832.
- [14] 何鹏, 叶潇聪, 程飞, 等. 模拟酸雨处理下尾巨桉凋落叶 pH 值及养分元素释放模式[J]. *广西林业科学*, 2020, 49(4):82-88.
- [15] 郑梅迎, 彭玉龙, 刘明宏, 等. 模拟酸雨下生物炭添加对土壤盐基离子淋失的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2021, 40(1):163-173.
- [16] 李印霞, 刘碧波, 付景保, 等. 模拟酸雨对巢湖底泥营养盐和重金属释放及其影响[J]. *长江流域资源与环境*, 2020, 29(7):1612-1618.
- [17] 郑丽英, 陈志安, 张丽, 等. 2006-2017年成都地区酸雨变化特征及趋势分析[J]. *气象科技*, 2020, 48(3):380-386.
- [18] 赵晓莉, 闫军, 陈中钰, 等. 2006-2013年四川酸雨变化特征分析[J]. *气象与环境科学*, 2015, 38(2):54-59.
- [19] 程龙, 董昊, 刘阳, 等. 2008-2018年黄山市酸雨污染特征变化趋势分析[J]. *中国环境监测*, 2020, 36(4):89-95.
- [20] 王苗, 吕桅桅, 王凯, 等. 武汉市酸雨变化特征及影响因子分析[J]. *气象*, 2019, 45(2):282-289.
- [21] 连纲, 罗涛, 傅智慧, 等. 2001-2018年浙江省酸雨变化特征及影响因素分析[J]. *中国环境监测*, 2021, 37(4):104-110.
- [22] 李力, 张慧, 刘雯, 等. TCYII 1型酸雨自动观测系统校准与故障处理[J]. *气象水文海洋仪器*, 2021(1):102-105.
- [23] 孟磊, 张龙斌, 李晋, 等. TCYI 1型酸雨自动观测系统采样及测量性能分析[J]. *气象水文海洋仪器*, 2020, 12(4):42-44.
- [24] 李伟, 胡欣欣, 莫春燕, 等. TCYII 1型酸雨自动

- 观测系统维护及故障处理方法[J]. 自动化与仪器仪表, 2021(12):193-196.
- [25] 陈璇, 章家恩, 向慧敏, 等. 2008-2018年广东省酸雨的变化趋势研究[J]. 生态环境学报, 2020, 29(6):1198-1204.
- [26] 解淑艳, 王胜杰, 于洋, 等. 2003-2018年全国酸雨状况变化趋势研究[J]. 中国环境监测, 2020, 36(8):80-88.
- [27] 郭启云, 杨荣康, 程凯琪, 等. 基于探空观测的多源掩星折射率质量控制及对比[J]. 应用气象学报, 2020, 31(1):13-26.
- [28] Wu Y, Liu W J, Xu Y F, et al. Multiple isotopic tracing for sulfate and base cation sources of precipitation in Hangzhou city, Southeast China: Insights for rainwater acidification mechanism[J]. Environmental Pollution, 2021(288):117770.
- [29] 乔晓燕, 尹佳莉, 李林, 等. 2003-2015年北京市观象台酸雨特征及长期趋势分析[J]. 沙漠与绿洲气象, 2018, 12(4):52-57.
- [30] 张良玉, 魏丽欣, 赵春雷, 等. 2012-2017年京津冀区域酸雨变化特征[J]. 气象与环境学报, 2019, 35(4):47-54.

Comparative Study of Acid Rain based on Automatic and Manual Observation in Changsha

ZHAO Haoyang¹, SONG Wei¹, REN Hong², RAN Feng¹, YANG Zhongquan¹, HUANG Huang¹

(1. Changsha Meteorological Bureau, Changsha 410205, China; 2. College of Resources and Environment, Chengdu University of Information Technology (CUIT), Chengdu 610225, China)

Abstract: It is important to investigate the data reliability of acid rain after automatic observation replacing artificial observation. Based on the acid rain data of Changsha station for one year, the difference method and normal distribution method are used to compare the differences of pH values and conductivity K values in sampling situation, mean value, acid distribution, deviation and so on. The results show that the missing rate of pH from the automatic observation system is 3.5% when compared with artificial observation. The pH of the automatic observation is 4.42 which is higher than the artificial value of 4.42. The deviation of monthly average pH value is 0.06 ~ 0.72. The deviation of single pH is concentrated in the range from -0.4 to 0.9, and the corresponding normal function is $N(0.27, 0.30)$, accounting for 87.3% of the whole. The annual average value of the automatic observation conductivity K (18.15 $\mu\text{S}/\text{cm}$) is slightly larger than the artificial value (19.31 $\mu\text{S}/\text{cm}$). The K value of both methods is less than 70 $\mu\text{S}/\text{cm}$. The monthly average deviation of K value is largest in winter (31.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$), smallest in April (-2.6 $\mu\text{S}/\text{cm}$), and within ± 1.6 $\mu\text{S}/\text{cm}$ in other months. The K deviations are mainly in ± 15 $\mu\text{S}/\text{cm}$, corresponding normal distribution of $N_K(-0.88, 4.38)$. The main cause of deviations between automatic and manual observation are instrument performance, sampling process, measuring environment and practical operation. It shows that the acid rain data from artificial to automatic mode has a good continuity and reliability.

Keywords: atmospheric physics and atmospheric environment; acid rain; manual observation; automatic observation; pH value; conductivity