

丁慧明 姚芳芳 陈静静 等. 2012. 浙江宁波天童地区酸性降水化学特征研究[J]. 环境科学学报, 32(9): 2245-2252

Ding H M , Yao F F , Chen J J , *et al.* 2012. Chemical characteristics of acidic precipitation in Tiantong , Zhejiang Province [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 32(9) : 2245-2252

浙江宁波天童地区酸性降水化学特征研究

丁慧明^{1,2} 姚芳芳^{1,2,*} 陈静静^{1,2} 王希华^{1,2} 杨颂宇^{1,2}

1. 华东师范大学 环境科学系 上海 200062

2. 浙江天童森林生态系统国家野外科学观测研究站 宁波 315114

收稿日期: 2011-11-17 修回日期: 2012-02-12 录用日期: 2012-02-14

摘要: 为了解浙江宁波天童地区降水的化学特征、离子来源及酸性降水的成因,于 2010 年 3 月—2011 年 2 月在该地区采集了 90 个降水样品,并运用离子色谱法分析其化学组分.结果显示,天童地区降水的酸化频率和酸化程度非常高,酸雨频率为 97%,雨量加权 pH 平均值为 4.37,离子浓度的大小顺序为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Ca}^{2+} > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{F}^-$.降水较清洁;降水 pH 值和各离子含量存在明显的季节变化,总体表现为冬、春季污染程度高于夏、秋季; $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 的浓度比值为 1.9,表明该地区酸雨类型为硫酸和硝酸复合型; SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 和部分 Ca^{2+} 主要来自人为污染源, Na^+ 、 Cl^- 和大部分 Mg^{2+} 主要来自海洋源, K^+ 和大部分 Ca^{2+} 则主要来自地壳源,海洋对天童地区降水离子组分影响较大,但对降水酸化影响并不显著; NH_4^+ 与 SO_4^{2-} ($r=0.90$)、 NO_3^- ($r=0.88$) 的相关性分别大于 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} ($r=0.67$)、 NO_3^- ($r=0.73$) 的相关性,且 $\text{NH}_4^+/\text{Ca}^{2+}$ 的浓度比值为 1.47,说明 NH_4^+ 对降水酸性的中和作用大于 Ca^{2+} . 与我国其他城市降水相比,天童地区降水中的碱性离子,尤其是 Ca^{2+} 浓度较低,从而导致降水酸度高于北方地区和西南其他地区.

关键词: 酸性降水; 化学特征; 来源; 天童

文章编号: 0253-2468(2012)09-2245-08 中图分类号: X517 文献标识码: A

Chemical characteristics of acidic precipitation in Tiantong , Zhejiang Province

DING Huiming^{1,2} , YAO Fangfang^{1,2,*} , CHEN Jingjing^{1,2} , WANG Xihua^{1,2} , YANG Songyu^{1,2}

1. Department of Environment Science , East China Normal University , Shanghai 200062

2. Tiantong National Station of Forest Ecosystem , Chinese National Ecosystem Observation and Research Network , Ningbo 315114

Received 17 November 2011; **received in revised form** 12 February 2012; **accepted** 14 February 2012

Abstract: To explore the chemical characteristics and the causes of acid rain , 90 rain samples were collected from Mar. 2010 to Feb. 2011 in Tiantong region , Zhejiang Province , and measured by ion chromatography. The results showed that mean pH in precipitation was 4.37 , and the acid rain frequency was 97% over the year. The ion concentration followed by the order of $\text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{F}^-$. There was a pronounced seasonal pattern for pH and ion concentration in precipitation , much more serious pollution in winter and spring than in summer and autumn. Equivalence ratio of SO_4^{2-} to NO_3^- was 1.9 , indicating that acid rain was dominated by sulfuric - nitric mixed type. Anthropogenic sources contributed most of SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- and part of Ca^{2+} , sea salt was responsible for the presence of Na^+ , Cl^- and the most amount of Mg^{2+} , and K^+ and the most fraction of Ca^{2+} came from crust. Sea salts posed significant effect on ion concentrations , but little effect on acidity in precipitation. The correlation coefficients of NH_4^+ to SO_4^{2-} ($r=0.90$) and to NO_3^- ($r=0.88$) were significantly higher than that of Ca^{2+} to SO_4^{2-} ($r=0.67$) and to NO_3^- ($r=0.73$) , suggesting that NH_4^+ can neutralize more significantly the rain acidity than Ca^{2+} . This could be further confirmed by 1.47 of equivalence ratio of NH_4^+ to Ca^{2+} . Different from other cities , alkaline ions , especially Ca^{2+} , was lower in the precipitation of Tiantong region , resulting in relatively high rain acidity.

Keywords: acidic precipitation; chemical characteristics; source; Tiantong

1 引言(Introduction)

大气酸沉降是目前和将来影响人类福祉的重

要环境问题之一(Winstanley *et al.* ,1998; 冯宗炜 , 2000; 温达志 ,2000). 随着人们对降水酸化问题关注的不断增加 ,大气降水化学已成为该领域的研究

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 40801196); 华东师范大学科研创新基金(No. 78210063)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 40801196) and the Innovation Fund of East China Normal University (No. 78210063)

作者简介: 丁慧明(1987—) ,女, E-mail: hmding1987@163.com; * 通讯作者(责任作者) E-mail: ffyao@des.ecnu.edu.cn

Biography: DING Huiming (1987—) , female , E-mail: hmding1987@163.com; * **Corresponding author** E-mail: ffyao@des.ecnu.edu.cn

热点 (Fujita *et al.*, 2000; Okuda *et al.*, 2005; Zhang *et al.*, 2007). 研究表明, 大气降水对大气颗粒物有明显的去除作用, 降水的化学组成在一定程度上反映了大气污染特征、污染物来源和降水的致酸因子等重要信息 (Lee *et al.*, 2000; Larssen *et al.*, 2000; Hu *et al.*, 2003; 胡敏等, 2005). 来源于化石燃料燃烧和汽车尾气排放的 SO_2 和 NO_x 是导致大气降水酸化的最主要因素 (Ye *et al.*, 2000; Das *et al.*, 2005; Mouli *et al.*, 2005), 而大气中 Ca^{2+} 和 NH_4^+ 等碱性颗粒物起着中和作用 (王文兴, 1994; 金蕾等, 2006). 降水酸度是由诸多离子共同决定的 (王文兴等, 1997).

中国酸性降水的化学组成区别于欧洲、北美地区 (Gilliland *et al.*, 2002; Fowler *et al.*, 2005; Huang *et al.*, 2009), 且不同地区间降水化学特征差别很大, 南方地区与北方地区, 沿海城市与内陆城市, 城区与郊区大气污染物的来源、化学行为的不同, 突出反映在降水化学特征上 (霍铭群等, 2010). 北方城市大气颗粒物浓度高, 降水总离子浓度远高于南方 (王文兴等, 1997), 但是我国酸雨污染区却多集中在长江以南区域 (《中国环境状况公报》, 2009). 同时, 酸雨分布正以城市为中心向远郊和农村蔓延 (赵勇等, 2001). 虽然已经有学者对城市和区域的降水化学特征进行了研究 (王艳等, 2006; 牛彘文等, 2008), 但仍缺乏能够代表区域污染的郊区观测尤其是东部沿海郊区的观测数据.

浙江省是华东酸雨区污染最严重的区域, 2009年降雨平均 pH 值低至 4.17 (《浙江省环境状况公报》, 2009). 天童位于该省东北部, 东临海洋, 大气降水受到海洋和内陆的共同影响. 本研究对天童地区 2010 年 3 月—2011 年 2 月的 90 个降水样品的酸度和化学组分进行了测定, 旨在解决以下几个问题: ①分析天童地区降水的酸度特征和水溶性无机离子特征; ②分析降水中各离子的关系及其来源, 探讨海洋对酸性降水的影响; ③通过和我国其他城市降水比较, 阐明天童地区降水化学特征及降水酸性成因, 以为东部沿海森林地区的酸雨控制提供一定的参考依据.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 研究区域与样品采集

样品采集于天童森林生态系统国家野外观测研究站 (29°48'N, 121°47'E). 该站位于浙江省宁波

市鄞州区东部的天童国家森林公园内, 距离宁波市市区约 28 km, 距离海洋约 10 km. 天童国家森林公园内有大面积的常绿阔叶林, 其中以木荷栲树群丛占优势 (宋永昌等, 1995). 天童地区属典型的亚热带季风气候, 四季分明, 雨热同期. 年平均降雨量 1374.7 mm, 土壤主要为山地红黄壤.

降水采样器为中国长沙 APS-3A 冷藏型降水降尘自动采样器. 降水采集和分析执行严格的质量保证和质量控制 (国家环境保护总局, 2004), 采样器的滤布、漏斗和收集降水的聚乙烯塑料瓶在每次采样前都要用去离子水冲洗干净, 以免降水样品受到污染. 本研究在 2010 年 3 月—2011 年 2 月期间共采集降水样品 90 个, 累计降雨量 1189 mm, 占该时间内降雨总量 (1526 mm) 的 78%.

2.2 样品化学分析

每次降水结束后及时把样品从采样器中取出, 用笔型酸度计 (PHB-8 型, 上海世诺物理光学仪器有限公司) 测量其 pH 值. 雨水样品用玻璃针筒和 0.45 μm 的玻璃纤维滤膜过滤, 然后装入用去离子水清洗过的聚乙烯塑料瓶中置于冰箱 4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏, 并尽快用离子色谱仪 (ICS-90 型, 美国戴安公司) 测定降水样品中水溶性无机阴阳离子 (SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 F^- 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+). H^+ 浓度根据 pH 值计算.

主要离子的体积加权平均 (VWM) 浓度 (\bar{C}) 的计算方法为:

$$\bar{C} = \left(\sum_{i=1}^n C_i Q_i \right) / \left(\sum_{i=1}^n Q_i \right) \quad (1)$$

式中, Q_i 为降雨量 (mm), C_i 为所测离子浓度 ($\mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$).

离子平衡是评价降水化学组分数据质量的重要参数, 根据美国环保局的规定, 离子总量在 50 ~ 100 $\mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ 的雨水样品可接受的最大离子偏差在 30% ~ 60% 之间, 离子总量大于 100 $\mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ 的降水样品可接受的最大离子偏差在 15% ~ 30% 之间 (Ayers *et al.*, 1995). 本研究中, 对 2010 年 3 月—2011 年 2 月的 90 场降水的阴阳离子分析表明, 只有 7 场降水的阴阳离子偏差超过了上面的可接受范围. 90 场降水中阴离子总和与阳离子总和的相关性较好 ($r=0.99$), 说明本研究的数据质量较好, 阴阳离子基本平衡, 分析过程中不存在主要离子的缺失.

2.3 海盐贡献率和富集因子计算方法

通常认为海洋是 Na 的唯一来源, Na 被作为参

照元素来估计降水中不同组分来自海盐部分 (SSF) 与非海盐部分 (NSSF) 的贡献 (Kulshrestha *et al.*, 1996; Huang *et al.*, 2009). 降水中海盐部分 (SSF)、海洋贡献率和各组分在雨水中相对于 Na 的富集因子 (EF) 的计算公式如下:

$$SSF_X = Na_{rain}^+ \times (X/Na^+)_{seawater} \quad (2.2)$$

$$\text{海洋贡献率}_X (\%) = SSF_X / X_{rain} \times 100\% \quad (2.3)$$

$$EF_X = (X/Na^+)_{rain} / (X/Na^+)_{seawater} \quad (2.4)$$

式中, X 分别为要计算海盐部分、海洋贡献率和富集因子的离子, Na_{rain}^+ 是雨水中 Na^+ 的浓度, $Na_{seawater}^+$ 是海水中 Na^+ 的浓度.

2.4 数据统计分析

所有试验数据采用 SPSS 17.0 统计软件进行

Pearson 相关分析和主成分分析.

3 结果和分析 (Results and analysis)

3.1 降水 pH 值特征

2010 年 3 月—2011 年 2 月实测的 90 场降水, 仅有 3 场降水的 pH 值大于或等于酸雨临界值 5.6, 酸雨发生频率为 97%, 各场降水的 pH 值介于 3.4 ~ 5.8 之间, 多集中在 3.8 ~ 5.0 区间 (图 1), 呈正态分布 (Shapiro-Wilk 检验, $p > 0.05$), 雨量加权平均值为 4.37, 低于中国气象局规定的强酸雨临界值 4.5, 说明天童地区酸雨污染已非常严重. 此外, 冬季和春季的降水 pH 值明显低于夏季和秋季, 说明天童地区降水 pH 值具有明显的季节变化特征.

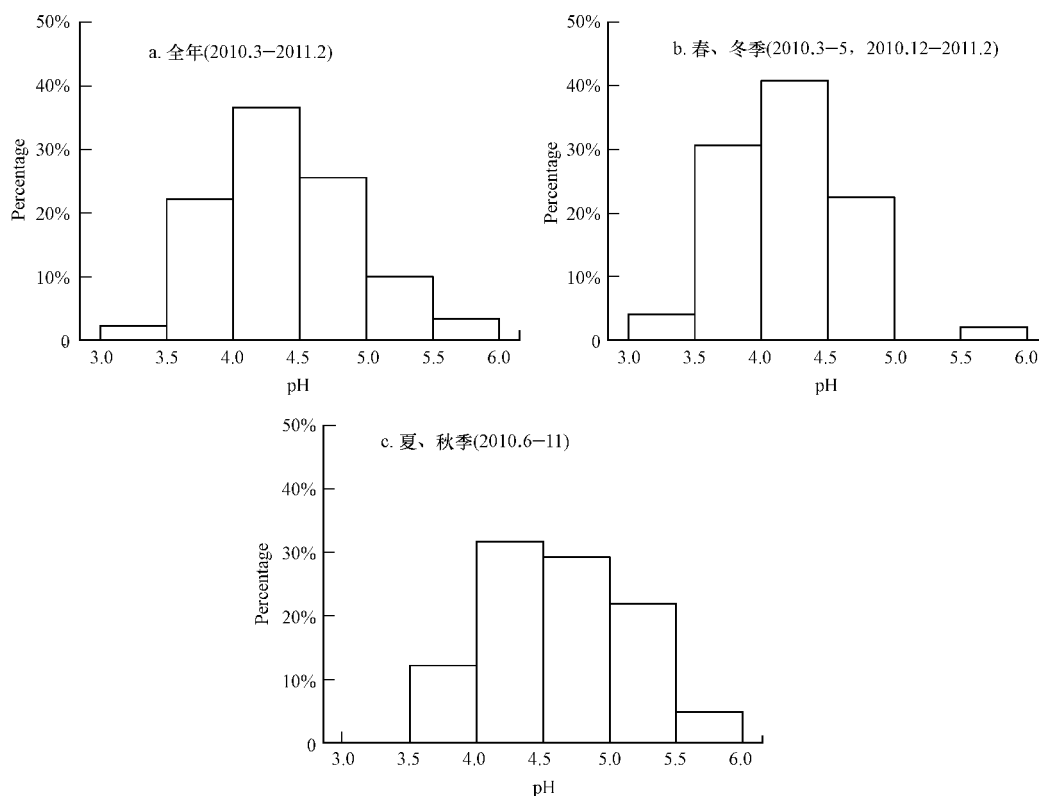


图 1 天童地区降水 pH 值频率分布图

Fig. 1 Frequency distribution of pH measured in Tiantong

3.2 水溶性无机离子浓度特征

如表 1 所示, 天童地区降水中无机阴、阳离子雨量加权平均浓度分别为 $144.2 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $158.9 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$. 天童地区降水中阴离子的雨量加权平均浓度大小顺序为: $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$. SO_4^{2-} 是浓度最高的阴离子, 其对无机阴离子总量的贡献为 50.4%; 其次是 NO_3^- 和 Cl^- , 二者对无机阴离子总

量的贡献分别为 26.8% 和 21.5%. 可见, Cl^- 对浙江地区降水酸化的贡献也不容忽视, 这是东部沿海地区降水和内陆地区降水的一个不同之处. 所测 90 场降雨中, 阳离子雨量加权平均浓度从高到低依次为 $\text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ (表 1). NH_4^+ 是浓度最高的阳离子, 其对无机阳离子总量的贡献为 29.0%, 其次为 Ca^{2+} , 其对无机阳离子总量的贡献

为 19.8%。NH₄⁺ 含量显著大于 Ca²⁺ 的含量,这一特征与我国其他城市地区降水有很大区别。

从表 1 可以看出,天童地区降水 pH 值和无机

离子浓度显示出明显的季节差异。冬季降水中各离子浓度显著高于夏季($p < 0.01$),反映了该地区大气和降水污染程度在冬季最为严重,而夏季则较轻。

表 1 天童地区降水 pH 值、降雨量及水溶性无机离子的雨量加权平均浓度

Table 1 pH, rainfall and the volume-weighted mean concentrations of ions of the precipitation in Tiantong

指标	春季 (2010.3—5)	夏季 (2010.6—8)	秋季 (2010.9—11)	冬季 (2010.12—2011.2)	均值
F ⁻	4.1	0.2	0.9	1.1	1.9
NO ₃ ⁻	47.2	21.8	32.5	69.9	38.7
SO ₄ ²⁻	92.1	42.8	66.2	105.2	72.6
Cl ⁻	28.7	22.8	26.4	65.7	31.0
Ca ²⁺	30.0	28.9	21.9	59.9	31.5
NH ₄ ⁺	57.3	29.0	33.4	79.4	46.2
Mg ²⁺	7.4	8.9	7.9	19.6	9.3
Na ⁺	17.0	16.2	28.5	50.4	22.4
K ⁺	10.4	3.9	5.8	6.7	7.0
H ⁺	62.3	15.3	33.8	69.8	42.5
Σ ⁺	184.4	102.2	131.3	285.8	158.9
Σ ⁻	172.1	87.6	126.0	241.9	144.2
Σ ⁺ / Σ ⁻	1.07	1.17	1.04	1.18	1.10
pH	4.21	4.82	4.47	4.16	4.37
样品数	37	28	13	12	—
降雨量/mm	456.2	394.8	207.5	130.2	—

注:表中水溶性无机离子的雨量加权平均浓度单位为 μeq·L⁻¹。

3.3 降水离子关系及来源分析

为了确定降水中阴、阳离子的来源机制和相互关系,表 2 给出了降水中主要离子成分和 pH 的相关分析。SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 具有较好的相关性($r = 0.89$)反映出两者具有相似的来源——人为污染源,或者在降水过程中具有相似的化学反应机制(Saxena *et al.*, 1996)。NH₄⁺ 与 SO₄²⁻ ($r = 0.90$)、NO₃⁻ ($r = 0.88$) 的相关性略大于 Ca²⁺ 与 SO₄²⁻ ($r = 0.67$)、

NO₃⁻ ($r = 0.73$) 的相关性,说明在天童地区降水中它们主要以 (NH₄)₂SO₄ 和 NH₄NO₃, CaSO₄ 和 Ca(NO₃)₂ 的形式存在。NH₄⁺ 和 H⁺ ($r = 0.70$) 的相关系数大于 Ca²⁺ 和 H⁺ ($r = 0.45$),可见 NH₄⁺ 对酸性降水的中和作用大于 Ca²⁺。H⁺ 和 SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺ 等之间都存在较好的相关性,说明降水酸度是多种离子共同作用的结果。

表 2 天童地区降水中主要离子的相关性分析($n = 90$)

Table 2 Correlation coefficients for major ions of the precipitation in Tiantong ($n = 90$)

	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	Na ⁺	F ⁻	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺
SO ₄ ²⁻	1								
NO ₃ ⁻	0.89**	1							
NH ₄ ⁺	0.90**	0.88**	1						
Cl ⁻	0.56**	0.62**	0.50**	1					
Na ⁺	0.50**	0.57**	0.41**	0.96**	1				
F ⁻	0.58**	0.43**	0.46**	0.40**	0.37**	1			
Mg ²⁺	0.62**	0.67**	0.51**	0.90**	0.93**	0.42**	1		
Ca ²⁺	0.67**	0.73**	0.58**	0.75**	0.76**	0.48**	0.89**	1	
K ⁺	0.27*	0.22*	0.24*	0.41**	0.29**	0.17	0.26*	0.14	1
H ⁺	0.81**	0.80**	0.70**	0.56**	0.50**	0.49**	0.51**	0.45**	0.15

注: * 表示 $p \leq 0.05$, ** 表示 $p \leq 0.01$ 。

为了更好地分析所测定各离子的来源,对降水主要离子含量进行了主成分分析(表3)。结果表明,前3个主分量分别可解释总方差的38.9%、35.5%和10.9%,合计为85.3%。第一主分量上 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 和 H^+ 负荷最高, Ca^{2+} 负荷中等,这部分主要受人为污染源的影响, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 分别来自化石燃料燃烧,汽车尾气排放和农业施肥、工业排放等,人为污染产生的 Ca^{2+} 可能来自工业粉尘和建筑扬尘等;第二主分量上 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 和 Ca^{2+} 负荷较高,该部分主要受自然源的影响,其中 Cl^- 和 Na^+ 代表海洋源,该部分的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 可能来自海洋,也可能来自地壳源;第三主分量则以地壳元素 K^+ 负荷最高,可以判断因子3代表地壳源。

4 讨论(Discussion)

4.1 海洋对天童降水化学特征的影响

为进一步揭示海洋对天童地区降水化学成分的影响大小,运用海盐示踪法计算降水中各离子组分的海洋贡献率。由表4可知, Cl^- 的海洋贡献率最大,为84.1%,说明 Cl^- 主要来自海洋源; Mg^{2+} 次之,海洋贡献率为55.0%。这和表2、表3的结果相一致,即 Na^+ 、 Cl^- 和 Mg^{2+} 之间存在很高的相关性,且具有相同的海洋源。天童地区降水中 Na^+ 和 Cl^-

表3 天童地区降水中主要离子的主成分分析($n=90$)
Table 3 Principle component analysis of the major ions of the precipitation in Tiantong ($n=90$)

离子	因子1	因子2	因子3
SO_4^{2-}	0.92	0.30	0.11
NH_4^+	0.90	0.21	0.11
NO_3^-	0.85	0.40	0.04
H^+	0.83	0.26	0.04
F^-	0.58	0.25	0.06
Mg^{2+}	0.35	0.92	0.07
Na^+	0.24	0.93	0.15
Cl^-	0.31	0.87	0.28
Ca^{2+}	0.45	0.79	-0.08
K^+	0.12	0.15	0.97
方差百分数	38.9%	35.5%	10.9%
来源	人为源	自然源	地壳源

对无机阳离子、阴离子总量的贡献率分别为14.1%和21.5%,该值高于临安(4.0%、7.8%)(Li *et al.*, 2010),长沙(2.0%、5.3%)(蒋益民等,2003),重庆(1.3%、4.7%)(Aas *et al.*, 2007),可见海洋对天童地区降水离子组分影响很大。考虑到降雨中对酸度起主要影响的离子(SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+})的海洋贡献较低(<10%),因此海洋对天童地区降水酸度的影响不明显,该地区酸雨仍然由人为污染源引起。

表4 天童地区降水中主要离子的海洋贡献率及其富集因子

Table 4 Marine contribution to the composition of precipitation in Tiantong and enrichment factors (EF) of major ions with respect to seawater

	Cl^-	Mg^{2+}	F^-	K^+	Ca^{2+}	SO_4^{2-}	NO_3^-
海洋贡献率	84.1%	55.0%	0.2%	7.0%	3.1%	3.7%	0.001%
EF	1.2	1.8	551.9	14.3	31.9	26.9	86322

海洋对天童地区降水化学特征的影响还表现在降水离子浓度的季节变化上。天童地区冬季盛行西北风,受北方冷空气南下和大气污染长距离传输的影响,降水离子浓度较高;夏季盛行东南风,风由海洋吹向大陆,相对洁净,且夏季降水频繁,污染物不易在大气中累积,降水中离子浓度较小。

4.2 天童地区降水与我国其他城市的比较

天童地区降水中阴阳离子浓度总体上比较低,无机阴阳离子总量的雨量加权浓度为 $303.1 \mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$,明显低于我国北方城市北京($916.0 \mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$)(杨复沫等,2004)、郑州($882.2 \mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$)(赵勇等,2001)和西南内陆城市重庆($918.4 \mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$)(周竹渝等,2003),这与南北气候

条件和不同的能源结构有重要关系。北京和郑州受中国西北部沙尘源区的影响较大,且周边地区能源消耗主要以煤炭为主,在冬季取暖期更为突出,此外,北京和郑州属半干旱气候条件,年降水量较少,各种空气污染物容易在大气中积累,导致降水中离子浓度较高(牛彧文等,2008)。重庆降水离子浓度偏高还受地形地势的影响,盆地的大气运动不利于污染物的传输和扩散,因此污染物更多的在底层大气累积,并随着降雨过程进入雨水而导致离子浓度颇高(Huang *et al.*, 2009)。而天童地区距离西北部沙尘源区较远,且年降水量大,尤其是在夏季,降水频繁,污染物不易在大气中累积,从而导致降水中离子浓度较低。

降水中 $\text{SO}_4^{2-} / \text{NO}_3^-$ 的值不仅可以揭示酸雨的特征,也可以用来估计 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 对降水酸度的相对贡献(艾东升等 2010).天童地区降水中 $\text{SO}_4^{2-} / \text{NO}_3^-$ 的浓度比值为 1.9,低于北京市(3.0)、郑州市(3.0)、重庆市(8.1)、上海市(4.0)、广州市(3.9)、深圳市(2.8)等地区(表 5),高于美国东部纽约市(0.80)(Ito *et al.*, 2002),这表明天童地区酸雨类型为硫酸和硝酸复合型, NO_3^- 对该地区降水酸化的贡献较大.这与近年来宁波市能源结构调整和燃煤设施脱硫等控制措施有关(《宁波市环境状况公报》2010).

已有研究表明,降水的 pH 值并不与降水的离子组分的绝对浓度直接相关,而是决定于 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 对于 Ca^{2+} 和 NH_4^+ 的相对浓度(王文兴等, 1997).同时, $(\text{NH}_4^+ + \text{Ca}^{2+}) / (\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$ 和降水的 pH 观测值与预测值之间的差值(ΔpH) 可以作为降水离子缓冲能力的两个指标(Huang *et al.*, 2009).假设雨水中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 全都生成自由酸,将 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 浓度与 H^+ 浓度相加计算得到的 pH 值即为 pH 预测值(Galloway *et al.*, 1987; Larssen *et al.*, 2000),而实际观测值是指已经经过降水碱性离子中和后的酸度值.由表 5 可知, ΔpH 和 $(\text{NH}_4^+ + \text{Ca}^{2+}) / (\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$ 具有很好的相关性($r=0.90$ $p<0.01$),且天童地区降水 pH 观测值和 $(\text{NH}_4^+ + \text{Ca}^{2+}) / (\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$ 明显低于北方地区

和西南地区.各地降水 pH 预测值相差不大,但 ΔpH 则相距甚远,表现为北方地区 ΔpH 最高,其值在 2~3 之间,西南地区次之,南方地区较低,而浙江地区(临安和天童)最低,其值仅分别为 0.47 和 0.45.由此可见,天童地区降水中 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 等致碱离子较北方地区和西南地区少,中和能力弱,并最终导致降水酸度较大.这与大气中的 NH_3 、颗粒物浓度和土壤性质等因素有关(吴丹等 2006).大气中氨主要来自有机物分解及农田施用氮肥的挥发(王艳等 2006),天童地处森林地区,农业相对不发达,从而导致降水中 NH_4^+ 浓度较低. Ca^{2+} 主要来自大气中的颗粒物(王文兴,1994),而大气颗粒物则主要来自土壤扬尘.我国土壤含钙量从北至南明显降低有关,具体表现为:山西(4.15 ppm) > 河南(2.43 ppm) > 湖北(0.13 ppm) > 广东(0.06 ppm)(中国环境监测总站,1990).此外,天童地区湿润多雨,天童森林覆盖率约 90%,周围植被状况较好,大大减少了裸露地表产生的尘埃物质,大气颗粒物浓度低,从而降低了降水中 Ca^{2+} 的含量.进一步分析表明,天童地区降水中 $\text{Ca}^{2+} / (\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$ 低于表 5 中其他所有城市降水,而 $\text{NH}_4^+ / (\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$ 仅与北京和郑州相差较大,和其他城市相当,由此推断导致天童地区降水酸性较大的最主要原因是该地区降水中 Ca^{2+} 含量很低.

表 5 国内部分地区降水离子组成($\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$) pH 值和中和能力比较

Table 5 Comparison of ion composition ($\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$) pH and the buffering capacity of precipitation in China

城市	时期	类型	浓度/ $(\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1})$				$\frac{\text{Ca}^{2+} + \text{NH}_4^+}{\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-}$	pH 观测值	pH 预测值 ¹⁾	ΔpH ²⁾	文献
			SO_4^{2-}	NO_3^-	Ca^{2+}	NH_4^+					
北京	2001—2003	城市	248.9	84.1	191.2	234	1.28	6.01	3.37	2.64	杨复沫等 2004
郑州	1999	城市	279.2	46.3	227.5	188.9	1.28	6.41	3.38	3.03	赵勇等 2001
重庆	2002	城市	338	41.8	285.5	138.3	1.12	4.89	3.36	1.53	周竹渝等 2003
上海	2005	城市	199.6	49.8	204.0	80.7	1.14	4.49	3.50	0.99	Huang <i>et al.</i> , 2008
临安, 浙江	2007	林区	80.7	44.6	57.2	52.4	0.87	4.25	3.78	0.47	Li <i>et al.</i> , 2010
天童, 浙江	2010	林区	72.6	38.7	31.5	46.2	0.70	4.37	3.92	0.45	本文
广州	2005—2006	林区	202.2	51.8	130.6	66.2	0.77	4.49	3.64	0.85	Huang <i>et al.</i> , 2009
深圳	2005	城市	66.1	23.6	59.4	30.7	1.00	4.68	3.95	0.73	牛或文等 2008

注:1) pH 预测值: 通过 $\text{H}^+ + \text{NH}_4^+ + \text{Ca}^{2+}$ 估算降雨原始酸度; 2) ΔpH : pH 测量值减去 pH 预测值.

5 结论(Conclusions)

1) 天童地区降水的酸化频率和酸化程度非常高,酸雨频率为 97%,雨量加权 pH 平均值为 4.37,

离子浓度的大小顺序为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Ca}^{2+} > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{F}^-$,无机阴、阳离子雨量加权平均浓度分别为 $144.2 \mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $158.9 \mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$,降水较清洁.

2) 天童地区降水的 pH 值和各离子含量存在明显的季节变化特点, 总体表现为冬春季污染程度高于夏秋季。

3) $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 浓度比值为 1.9, 表明该地区酸雨类型为硫酸和硝酸复合型, 与我国其他城市相比, 天童地区降水中 SO_4^{2-} 对降水酸性贡献较小, NO_3^- 对降水酸性贡献较大。

4) SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 和少部分 Ca^{2+} 主要来自人为污染源, Na^+ 、 Cl^- 和大部分 Mg^{2+} 主要来自海洋源, K^+ 和大部分 Ca^{2+} 则主要来自地壳源。海洋对天童地区降水离子组分和离子浓度的季节变化影响较大, 但对 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Ca^{2+} 等对酸度起主要影响的离子贡献较低, 海洋对天童地区降水酸度影响不显著。

5) 天童地区降水中 NH_4^+ 对降水酸性的中和作用大于 Ca^{2+} , 与我国其他城市降水相比, 天童地区降水中的碱性离子, 尤其是 Ca^{2+} 浓度较低, 从而导致降水酸度高于北方地区和西南其他地区。

责任作者简介: 姚芳芳 (1981—) 女, 工程师, 主要从事酸沉降方面的研究工作。E-mail: ffyao@des.ecnu.edu.cn.

参考文献 (References):

- Aas W, Shao M, Jin L, *et al.* 2007. Air concentrations and wet deposition of major inorganic ions at five non-urban sites in China, 2001—2003 [J]. *Atmospheric Environment*, 41: 1706—1716
- 艾东升, 郑祥民, 周立旻, 等. 2010. 近 2 年上海市夏季降水地球化学特征研究 [J]. *环境科学*, 31(9): 2002—2009
- Ai D S, Zheng X M, Zhou L M, *et al.* 2010. Geochemical character of precipitation in summer of Shanghai 2008—2009 [J]. *Environment Science*, 31(9): 2002—2009 (in Chinese)
- Ayers G P. 1995. Some practical aspects of acid deposition measurement [A]// Presentation to the Third Expert Meeting on Acid Deposition Monitoring Network in East Asia [C]. Japan: Niigata Prefecture. 1—20
- Das R, Das S, Misra V. 2005. Chemical composition of rainwater and dustfall at Bhubaneswar in the east coast of India [J]. *Atmos Environ*, 39: 5908—5916
- 冯宗炜. 2000. 中国酸雨的生态影响和防治对策 [J]. *云南环境科学*, 19(21): 1—6
- Feng Z W. 2000. Ecological effects and control strategies of acid deposition on ecosystems in China [J]. *Yunnan Environment Science*, 19(21): 1—6 (in Chinese)
- Fujita S, Talahashi A, Weng J H, *et al.* 2000. Precipitation chemistry in East Asia [J]. *Atmos Environ*, 34(4): 525—537
- Fowler D, Smith R I, Muller J B A, *et al.* 2005. Changes in the atmospheric deposition of acidifying compounds in the UK between 1986 and 2001 [J]. *Environmental Pollution*, 137: 15—25
- Gilliland A B, Butler T J, Likens G E. 2002. Monthly and annual bias in weekly (NADP/NTN) versus daily (AIRMoN) precipitation chemistry data in the Eastern USA [J]. *Atmospheric Environment*, 36: 5197—5206
- 国家环境保护总局. 2004. HJ/T165—2004 中华人民共和国环境保护行业标准 酸沉降监测技术规范 [S]. 北京: 中国环境科学出版社
- State Environmental Protection Administration of China. 2004. HJ/T165—2004 Environmental protection industry standards of the People's Republic of China. Technical Specifications for acid deposition monitoring [S]. Beijing: Environmental Science Press of China (in Chinese)
- Galloway J N, Zhao D W, Xiong J L, *et al.* 1987. Acid rain: China, United States, and a remote area [J]. *Science*, 236: 1559—1562
- Hu G P, Balasubramanian R, Wu C D. 2003. Chemical characterization of rainwater at Singapore [J]. *Chemosphere*, 51(8): 747—755
- 胡敏, 张静, 吴志军. 2005. 北京降水化学组成特征及其对大气颗粒物的去除作用 [J]. *中国科学 B 辑*, 35(2): 169—176
- Hu M, Zhang J, Wu Z J. 2005. Chemical characteristics of precipitation and its clean-up effect to atmospheric particles in Beijing [J]. *Science in China Ser. B Chemistry*, 35(2): 169—176 (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: 149—160
- Huang D Y, Xu Y G, Peng P A, *et al.* 2009. Chemical composition and seasonal variation of acid deposition in Guangzhou, South China: Comparison with precipitation in other major Chinese cities [J]. *Environmental Pollution*, 157: 35—41
- 霍铭群, 孙倩, 谢鹏, 等. 2010. 中国华北和华南典型城市和农村站点降水化学特征 [J]. *北京大学学报*, (1): 64—71
- Huo M Q, Sun Q, Xie P, *et al.* 2010. Chemistry character of rain water at urban and rural areas in the North and Southeast China [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, (1): 64—71 (in Chinese)
- Ito M, Mitchell M J, Driscoll C T. 2002. Spatial patterns of precipitation quantity and chemistry and air temperature in the Adirondack region of New York [J]. *Atmospheric Environment*, 36(6): 1051—1062
- 金蕾, 徐谦, 林安国, 等. 2006. 北京市近二十年 (1987—2004) 湿沉降特征变化趋势分析 [J]. *环境科学学报*, 26(7): 1195—1202
- Jin L, Xu Q, Lin A G, *et al.* 2006. Trend analysis of wet deposition between 1987—2004 in Beijing City [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 26(7): 1195—1202 (in Chinese)
- 蒋益民, 曾光明, 张龚, 等. 2003. 长沙市大气湿沉降化学及变化特征 [J]. *城市环境与城市生态*, 16: 23—25
- Jiang Y M, Zeng G M, Zhang G, *et al.* 2003. Atmospheric acid deposition chemistry and the variational characteristics in Changsha City [J]. *Urban Environment & Urban Ecology*, 16: 23—25 (in Chinese)
- Kulshrestha U C, Sarkar A K, Srivastava S S, *et al.* 1996. Investigation into atmospheric deposition through precipitation studies at New

- Delhi (India) [J]. *Atmospheric Environment*, 30 (24): 4149-4154
- Lee B K, Hong S H, Lee D S. 2000. Chemical composition of precipitation and wet deposition of major ions on the Korean peninsula [J]. *Atmos Environ*, 34 (4): 563-575
- Larsen T, Carmichael G R. 2000. Acid rain and acidification in China: the importance of base cation deposition [J]. *Environ Pollut*, 110 (1): 89-102
- Li Y, Yu X L, Cheng H B, *et al.* 2010. Chemical characteristics of precipitation at three Chinese regional background stations from 2006 to 2007 [J]. *Atmospheric Research*, 96: 173-183
- Mouli P, Mohan S V, Reddy S J. 2005. Rainwater chemistry at a regional representative urban site: influence of terrestrial sources on ionic composition [J]. *Atmos Environ*, 39: 999-1008
- 牛彧文, 何凌燕, 胡敏. 2008. 深圳大气降水的化学组成特征 [J]. *环境科学*, 29(4): 1014-1019
- Niu Y W, He L Y, Hu M. 2008. Chemical characteristics of atmospheric precipitation in Shenzhen [J]. *Environmental Science*, 29(4): 1014-1019 (in Chinese)
- 宁波市环境保护局. 2010. 宁波市环境状况公报 [OL]. 2011-08-16. <http://www.nbepb.gov.cn>
- Ningbo Environmental Protection Bureau. 2010. Ningbo environmental bulletin [OL]. 2011-08-16. <http://www.nbepb.gov.cn> (in Chinese)
- Okuda T, Iwase T, Ueda H, *et al.* 2005. Long-term trend of chemical constituents in precipitation in Tokyo metropolitan area, Japan, from 1990 to 2002 [J]. *Sci Total Environ*, 339 (1/3): 127-141
- 宋永昌, 王祥荣. 1995. 浙江天童国家森林公园的植被和区系 [M]. 上海: 上海科学技术文献出版社. 11-12
- Song Y C, Wang X R. 1995. Vegetation and flora of Tiantong National Forest Park Zhejiang Province [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Document Publishing House. 11-12 (in Chinese)
- Saxena A, Kulshrestha U, Kumar N, *et al.* 1996. Characterization of precipitation at Agra [J]. *Atmospheric Environment*, 30: 3405-3412
- Winstanley D, Lackey R T, Warnick W L, *et al.* 1998. Acid rain: science and policy making [J]. *Environ Sci Pollut*, 1: 51-57
- 温达志, 周国逸, 孔国辉, 等. 2000. 南亚热带酸雨地区陆地生态系统植被、土壤与地表水现状的研究 [J]. *生态学杂志*, 19 (5): 11-18
- Wen D Z, Zhou G Y, Kong G H, *et al.* 2000. A status report on the effects involved with acid rain on plants, soils and surface waters of three Selected terrestrial ecosystems in lower subtropical China [J]. *Chinese Journal of Ecology*, 19 (5): 11-18 (in Chinese)
- 王文兴. 1994. 中国酸雨成因研究 [J]. *中国环境科学*, 14 (5): 323-329
- Wang W X. 1994. Study on the origin of acid rain formation in China [J]. *China Environmental Science*, 14(5): 323-329 (in Chinese)
- 王文兴, 丁国安. 1997. 中国降水酸度和离子浓度的时空分布 [J]. *环境科学研究*, 10(2): 1-7
- Wang W X, Ding G A. 1997. The geographical distribution of ion concentration in precipitation over China [J]. *Research of Environmental Sciences*, 10(2): 1-7 (in Chinese)
- 王艳, 葛福玲, 刘晓环, 等. 2006. 泰山降水的离子组成特征分析 [J]. *中国环境科学*, 26 (4): 422-426
- Wang Y, Ge F L, Liu X H, *et al.* 2006. Analysis of ionic composition characteristics of precipitation at Mount Taishan [J]. *China Environmental Science*, 26 (4): 422-426 (in Chinese)
- 王艳, 葛福玲, 刘晓环, 等. 2006. 泰山降水化学及大气传输的研究 [J]. *环境科学学报*, 26 (7): 1187-1194
- Wang Y, Ge F L, Liu X H, *et al.* 2006. Study on the precipitation chemistry and atmospheric transport at the Mount Taishan [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 26 (7): 1187-1194 (in Chinese)
- 吴丹, 王式功, 尚可政. 2006. 中国酸雨研究综述 [J]. *干旱气象*, 24 (2): 70-77
- Wu D, Wang S G, Shang K G. 2006. Progress in research of acid rain in China [J]. *Arid Meteorology*, 24(2): 70-77 (in Chinese)
- Ye S, Zhou W, Song J, *et al.* 2000. Toxicity and health effects of vehicle emissions in Shanghai [J]. *Atmos Environ*, 34: 419-429
- 杨复沫, 贺克斌, 雷宇, 等. 2004. 2001—2003 年北京大气降水的化学特征 [J]. *中国环境科学*, 24(5): 538-541
- Yang F M, He K B, Lei Y, *et al.* 2004. Chemical characters of atmospheric precipitation in Beijing in years of 2001—2003 [J]. *China Environmental Science*, 24(5): 538-541 (in Chinese)
- Zhang M, Wang S, Wu F, *et al.* 2007. Chemical compositions of wet precipitation and anthropogenic influences at a developing urban site in southeastern China [J]. *Atmos Res*, 84: 311-322
- 赵勇, 孙中党, 王飞, 等. 2001. 郑州市大气酸性物质与降水酸性的相关性分析 [J]. *环境科学研究*, 14(6): 20-23
- Zhao Y, Sun Z D, Wang F, *et al.* The correlation between acid material in atmosphere and precipitation acidity [J]. *Research of Environmental Sciences*, 14(6): 20-23 (in Chinese)
- 浙江省环境保护厅. 2009. 浙江省环境状况公报 [OL]. 2011-09-16. <http://www.zjepb.gov.cn>
- Zhejiang Environmental Protection Bureau. 2009. Zhejiang environmental bulletin [OL]. 2011-09-16. <http://www.zjepb.gov.cn> (in Chinese)
- 中华人民共和国环境保护部. 2009. 中国环境状况公报 [OL]. 2011-09-05. <http://www.mep.gov.cn>
- Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. 2009. China environmental bulletin [OL]. 2011-09-05. <http://www.mep.gov.cn> (in Chinese)
- 中国环境监测总站. 1990. 中国土壤元素背景值 [M]. 北京: 中国环境科学出版社
- China National Environmental Monitoring Center (CNEMC). 1990. The Background Values of Elements in Chinese Soils [M]. Beijing: Environmental Science Press of China (in Chinese)
- 周竹渝, 陈德容, 殷捷, 等. 2003. 重庆市降水化学特征分析 [J]. *重庆环境科学*, 25(11): 112-114
- Zhou Z Y, Chen D R, Yin J, *et al.* 2003. Analysis of characteristics of acid rain pollution in Chongqing [J]. *Chongqing Environmental Science*, 25(11): 112-114 (in Chinese)