

贵阳大气降水化学特征及来源分析

肖红伟^{1,2}, 肖化云^{1*}, 王燕丽^{1,2} (1.中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 2.中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 对贵阳地区 2008 年 10 月 1 日~2009 年 9 月 30 日降水样品的 pH 值和主要阴阳离子组成的进行测定, 并运用 TrajStat 软件模拟后向气团轨迹, 分析了贵阳地区降水中离子来源以及影响离子浓度的因素。结果表明, 2008~2009 全年降水 pH 值加权平均值为 4.23; SO_4^{2-} 是主要阴离子, 加权平均值为 265.63 $\mu\text{eq/L}$, 占总阴离子的 69.29%。 Ca^{2+} 和 NH_4^+ 是主要的阳离子, 加权平均值分别为 182.90 和 112.79 $\mu\text{eq/L}$, 分别占总离子的 47.10% 和 29.05%。并且 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 之间存在明显的相关性, 说明贵阳大气中可能主要存着 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4HSO_4 、 CaSO_4 等物质。总离子浓度季节差异性大, 冬季高、夏季低, 主要受到降水量、污染物来源等多方面的影响。海相和土壤富集系数表明, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 主要来自地壳源, 而 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 主要来自人为源。贵阳后向轨迹表明春季气团轨迹较为杂乱, 夏季气团主要来自沿海, 秋冬季则主要受中国内陆的影响。

关键词: 贵阳; 大气降水; 化学特征; 来源; 后向轨迹

中图分类号: X131.1 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2010)12-1590-07

Chemical characteristics and source apportionment of precipitation in Guiyang. XIAO Hong-wei^{1,2}, XIAO Hua-yun^{1*}, WANG Yan-li^{1,2} (1.State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2.Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China). *China Environmental Science*, 2010,30(12): 1590~1596

Abstract: This study analyzed the concentrations of cation and anion, and pH in precipitation taken in Guiyang throughout one year from October 1, 2008 to September 30, 2009. Using the software-TrajStat to simulate backward trajectory of air mass, we examined the source of ions and impact factors on ion concentrations. The results indicated that the volume-weighted average of pH in one year was 4.23. SO_4^{2-} was the major anion and volume-weighted average was 265.63 $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$, accounting for 87.19% of total anions. And Ca^{2+} and NH_4^+ were the major cations and their volume-weighted means were 182.90 $\mu\text{eq/L}$ and 112.79 $\mu\text{eq/L}$, accounting for 47.10% and 29.05% of total cations, respectively. Good correlations between NH_4^+ , Ca^{2+} and SO_4^{2-} were observed, which imply the $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 and CaSO_4 being exist in the atmosphere in Guiyang. Significant seasonal variations in total ion concentration, as high in winter and low in summer, showed that the ion concentration was affected by many factors such as precipitation amount and pollutant sources. Enrichment factor relative to seawater and soil indicated that Ca^{2+} , Mg^{2+} and K^+ were mainly from crustal source, but SO_4^{2-} and NO_3^- from the anthropogenic source. The backward trajectories in Guiyang showed that the air mass from various directions in spring, from sea in summer, and from northeastern inland in autumn and winter.

Key words: Guiyang; atmospheric precipitation; chemical characteristics; source apportionment; backward trajectory

近 30 年来,随着中国经济的快速发展和能源需求的急速增加,导致 SO_2 和 NO_x 等致酸前体物的大量排放,中国出现大面积的酸雨,成为继欧洲和北美之后的世界第三大酸雨区^[1-2],给中国的环境和经济带来巨大的损失,严重影响了中国经济、社会的可持续发展。

贵阳地区地处云贵高原,长期受酸雨严重污染^[3-4]。国内外研究人员对贵阳酸雨特征及其来源

进行了长期大量的研究,认为酸雨污染主要是自身污染造成的^[2,5],并且用同位素方法示踪研究认为大气降水中 N、S 等污染物主要来源于人为活动^[3,6]。尽管近几年贵阳市政府调整能源结构,减少了 SO_2 等污染物的排放,但降水 pH 值仍然很低^[4]。

收稿日期: 2010-03-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40573006,40721002)

* 责任作者, 研究员, xiaohuayun@vip.skleg.cn

大量研究表明,降水是一个极复杂的物理化学过程,降水中的 pH 和离子浓度取决于大气污染物的源强、云水系统中的物理作用、成云和云下洗脱过程中的化学转换^[7].同一地区,不同季节,不同降水量,不同水汽来源,对降水化学组成及含量都存在较大的影响.因此,本研究利用贵阳 2008 年 10 月 1 日~2009 年 9 月 30 日长期连续降水数据,通过测定样品中阴阳离子组成及模拟后向轨迹,了解贵阳降水酸化程度、大气化学组成特征,探讨降水中化学成分的不同来源以及影响因素,以期对大气污染防治提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 研究区域

贵阳市北纬 26.35°东经 106.43°,平均海拔 1250m,年降水量为 900~1500mm(平均 1174.7mm)并且降雨主要集中在夏季,相对湿度(RH)86%. 2008 年 10 月 1 日~2009 年 9 月 30 日一年中降雨量约 894mm.

1.2 采样与分析方法

采样时间为 2008 年 10 月 1 日~2009 年 9 月 30 日.雨水采集点设在中国科学院地球化学研究所一楼顶,周围没有明显的高楼及厂矿污染源,能够代表贵阳市区的一般情况.采样器为自制的屋檐状铝板架(4.2m×1.7m),铝板最低边缘高出楼顶 1.5m.该装置在使用前,铝板用 milli-Q 水反复冲洗.该装置在不下雨时用塑料薄膜盖住,以防止干沉降和其他污染物.下雨时,雨水收集在 1.5L 或 5L 洗净的纯净水瓶内.本实验以 1.5L(雨强较小)或 5L(雨强较大)体积分割进行连续采样,共收集 1235 个雨水样品.

样品采集后现场测定雨水的 pH 值、温度(T)以及电导率(EC).样品用 0.45 μ m 稀盐酸泡过的尼龙微孔滤膜过滤后取 30mL 分别装在两支 15mL 离心管中.用于测定阳离子的样品,立即加入 2 滴二次蒸馏稀盐酸酸化至 pH<2.待测阴阳离子样品于 4℃冰箱保存.用 ICS-90 型离子色谱仪(美国 Dionex 公司)测定水样中阴离子(SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , F^-),用 MPX 型电感耦合等离子体一发射光谱仪(美国 VISTA 公司)测定阳离子(Ca^{2+} , Mg^{2+} ,

K^+ , Na^+),用纳氏试剂分光光度法测定 NH_4^+ .各种离子的检测限均好于 0.1mg/L.阴、阳离子和 NH_4^+ 测定重现性误差范围分别为 $\pm 2\%$ 、 $\pm 3\%$ 、 $\pm 4\%$.

1.3 后向轨迹分析

后向轨迹是根据大气气团在一定时间内运动的路径来分析降水气团的来源和传输途径.利用美国空气质量实验室(NOAA ARL)提供的 GDAS 数据,并运用 TrajStat 软件进行模拟计算(<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>).轨迹的起始时间为降水事件的 0 点,并后推 3d(-72h),起始高度为 500m.

1.4 数据质量

离子平衡是对降水化学组分数据质量评价的重要参数,US EPA 规定了离子差的接受范围,降水样品离子浓度在 50~100 μ eq/L 的为 30%~60%,总离子浓度>100 μ eq/L 为 15%~30%^[8].按照控制标准对所有样品进行检查,>100 μ eq/L 的降水样品(共 1181 个样品): $y=0.96x+233.85$, $R^2=0.80$; <100 μ eq/L 也在范围内,阴阳离子相关系数较高,分析数据质量可靠.

2 结果与讨论

2.1 降水中 pH 值与水溶性无机离子

由表 1 中可见,2008 年 10 月 1 日~2009 年 9 月 30 日降水 pH 值的加权平均值为 4.23(3.35~9.99).1235 个样品中, pH>5.6, 5.0~5.6, 4.0~5.0, <4.0 的样品分别占样品总数的 27.45%, 10.69%, 40.65%, 21.21%.这表明贵阳降水的酸性及酸化频率非常高,雨水酸化已非常严重.2008~2009 年降水的 pH 值比贵阳 1982~1984 年有所提高,但仍远低于国内外的一些其他城市.

由表 1 可见,贵阳 2008~2009 年降水阴离子加权平均当量浓度顺序依次为 SO_4^{2-} > Cl^- > F^- > PO_4^{3-} (11.07 μ eq/L)> NO_3^- ,阳离子的为 Ca^{2+} > NH_4^+ > Na^+ > Mg^{2+} > K^+ ,这与我国南方各地降水基本一致^[9]. SO_4^{2-} 是降水中浓度最高的阴离子,其对无机阴离子总量的贡献在 69.29%,这反映了贵阳市能源消耗主要以煤为主.与贵州龙里污染类型不同^[10],贵阳市是典型的硫酸型污染.与 1982~1984

年相比,2008~2009年降水中的 SO_4^{2-} 降低了近1/2,这与贵阳市近几年使用清洁能源代替传统的能源相关^[11].但其浓度仍然高于深圳、克里特岛等地区,这可能和能源结构以及年降雨量有关.贵阳降水中 NO_3^- 含量很低,仅为 $7.31\mu\text{eq/L}$,比1982~1984年贵阳市降水中 NO_3^- 含量低近3倍,反映了虽然贵阳市近几年机动车辆增加,但是燃煤减少,导致大气中 NO_x 量减少. Ca^{2+} 和 NH_4^+ 是主要的阳离子,分别占了阳离子总量的47.10%和29.05%.贵阳市 Ca^{2+} 浓度近几年变化不大,但又高于沿海及国外的一些城市.降水中的 Ca^{2+} 主要来自土壤、道路扬尘及建筑施工等.同时贵阳地处喀斯特地区,地表土壤中含有较高的 Ca^{2+} ,增加大气中的 Ca^{2+} 浓度.所以 Ca^{2+} 通过云内和云下过程去除的量较大^[12].雨水中的 NH_4^+ 来自于被雨水溶解的大气气态 $\text{NH}_3(\text{g})$ 和被雨水捕获的气溶胶

中的 NH_4^+ ^[6].贵阳2008~2009年 NH_4^+ 浓度比1982~1984年增加40%,可能是近几年贵阳市畜牧养殖业及农业化肥使用的增加,导致 NH_3 释放量增大^[13],使大气中铵浓度增加.贵阳市降水中降水性海洋性离子 Na^+ ,比长沙、克里特岛要高,与深圳、北京相当,但是要比罗马尼亚雅西市低很多.

2008~2009年贵阳市降水阳离子总和(Ca^{2+} 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+)远大于阴离子总和(SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 F^- 、 NO_3^-).这是因为本研究的降水中,存在 NO_2^- ($3.22\mu\text{eq/L}$)、 HCO_3^- ($19.34\mu\text{eq/L}$,计算方法根据《酸沉降监测技术规范》^[14])以及大量的有机酸.据有关报道,有机酸可占阴离子的15%以上^[15],贵阳市2006年4月~2007年4月甲酸、乙酸、草酸等有机酸浓度总和达到 $34.54\mu\text{eq/L}$,其中甲酸最大值为: $139.43\mu\text{eq/L}$ ^[16].

表1 贵阳市降水中pH、无机离子与贵阳市往年及其他地区的比较($\mu\text{eq/L}$)

Table 1 Comparison of pH and ion concentration in this study with other year in Guiyang and other areas ($\mu\text{eq/L}$)

地区	pH值	F^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	K^+	Mg^{2+}	Na^+	NH_4^+
本研究2008~2009年	4.23	14.54	20.72	7.31	265.63	182.90	9.61	10.50	13.90	112.79
贵阳 ^[17] 1982~1984年	4.07	-	8.20	21.00	411.00	231.20	26.40	56.50	10.10	78.90
北京 ^[18]	6.01	12.90	31.50	84.10	248.90	191.20	12.00	33.80	16.30	234.00
深圳 ^[19]	4.48	18.70	24.50	23.60	66.10	59.40	5.90	10.70	14.40	30.70
长沙 ^[20]	4.07	6.20	13.20	24.00	167.80	111.20	4.80	10.80	4.30	71.90
智利 ^[21] 克里特岛	5.46	3.70	5.67	1.99	14.1	8.85	2.14	3.05	8.95	27.60
罗马尼亚雅西市 ^[22]	6.18	-	10.90	84.93	82.38	147.28	21.62	25.19	41.97	80.84

注:-表示无数据

2.2 降水中无机离子的季节变化

由图1可见,降水中无机离子总浓度的趋势是冬季高夏季低,正好与降水量相反.在2008年12月和2009年1月,降水量达到最低,污染物容易在大气中积累,大气物质浓度达到最高,总离子浓度分别为 2708.49 和 $2672.63\mu\text{eq/L}$.这也可能受局地污染源在冬季增加以及冷空气团长距离南下传输带来的污染物相关.在2009年4月和7月,降水量相对较大,贵阳自身污染物不易在大气中积累,总离子浓度分别为 $390.40\mu\text{eq/L}$ 和 $394.16\mu\text{eq/L}$,比2008年12月和2009年1月的总离子浓度低近7倍.污染物可能主要以长距离输送到达贵阳,并通过云内去

除方式去除.

2.3 离子浓度、pH值与降水量的关系

如图2(a)所示,2008~2009年贵阳市降水总离子浓度与降水量的关系为: $y=799.35\ln x+4331.3$, $R^2=0.76$, $P<0.01$.降水量小时,可能主要以云下冲刷为主,粗颗粒物如 MgSO_4 ^[4]容易去除;降水量大时,在开始阶段以云下冲刷为主,但随着降水时间的延长,云下大气中物质基本去除,主要以云内去除为主,污染物跟气团来源及传输路径有关.

如图2(b)所示,pH值与降水量的关系为: $y=0.34\ln x+5.55$, $R^2=0.50$, $P<0.01$.pH值是阴阳离子平衡结果的表现,降水中离子在不同降水量下

具有不同的去除方式.当降雨量小时,主要冲刷大气颗粒物(TSP),降水主要反映了 TSP 中水溶性离子的特征,贵阳市大气颗粒物(TSP)的 pH 值约为 6.5^[23],跟雨量小的降水 pH 较接近.当降雨量大时,污染物主要是通过云内去除,降水主要反映了云水的特征^[24].

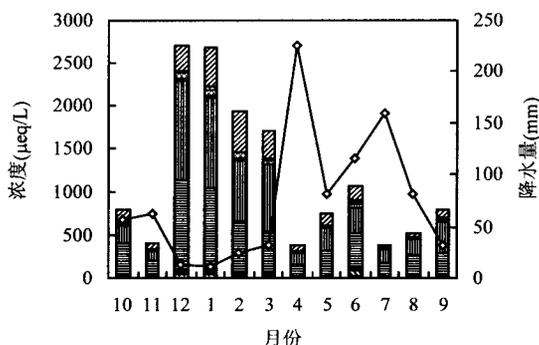


图 1 贵阳雨水中主要离子浓度的季节变化

Fig.1 Seasonal variations of ion concentration in Guiyang

F^- Cl^- NO_3^- SO_4^{2-} Ca^{2+}
 K^+ Mg^{2+} Na^+ NH_4^+ $\text{—}\diamond\text{—}$ 降水量

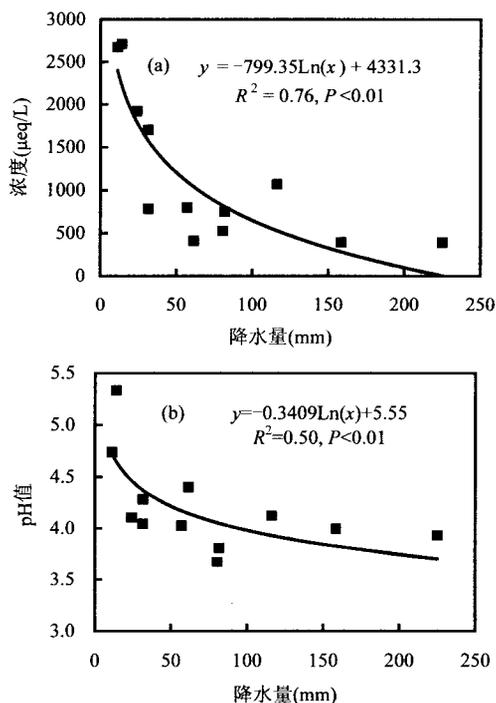


图 2 总离子浓度、pH 值与降水量的关系

Fig.2 Relationships between total ion concentration, pH and precipitation amount

2.4 主要离子来源分析

2.4.1 离子相关性分析 由于化学性质相似及其前体物 SO_2 和 NO_x 在大气中经常一起排放, SO_4^{2-} 和 NO_3^- 通常表现出较好的相关性, 本研究中这两个离子的相关系数为 0.841(表 2), 具有很好的相关性. SO_4^{2-} 不仅表现出与 NO_3^- 具有很好的相关性, 还与地壳源的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 具有很好的相关性, 说明 SO_4^{2-} 在大气中主要以 CaSO_4 和 MgSO_4 的形式存在. Mg^{2+} 与 SO_4^{2-} 的相关系数比 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 的高, 说明大气的 Mg^{2+} 与 SO_4^{2-} 的结合优先于 Ca^{2+} ^[4]. NH_4^+ 与 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 的相关系数分别为 0.824 和 0.796, 而 NH_4^+ 主要来源于农业生产、生物质燃烧、动物排泄物释放, 在大气中可能主要以 NH_4NO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4HSO_4 的形式存在. 但是海洋源离子 Na^+ 和 Cl^- 相关性不明显, 这可能说明水汽在随气团运动过程中, Cl^- 存在着富集或亏损. 根据离子浓度和相关性, 贵阳大气中可能主要存在着 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4HSO_4 、 CaSO_4 等物质.

2008~2009 年贵阳市降水离子的相关性比同一水汽来源的相关性要差^[4], 这说明一年的降水中离子来源受到季节、气候等多方面因素的影响.

2.4.2 富集因子 大气化学研究中, 常用富集系数(EF)来了解降水中元素来源. 通常认为海洋是 Na^+ 的唯一来源, 是海源最佳的参考离子^[25]; 而 Ca^{2+} 是典型的亲石元素, 成分不会轻易改变, 因此可以作为陆源的参考离子^[26]. 为了估算贵阳降水中海相和陆相的贡献, 以 Na^+ 和 Ca^{2+} 为海相和陆相的参考离子, 通过下面公式计算大气降水中的富集系数:

$$EF_{\text{sea}} = \frac{X/\text{Na}^+_{(\text{rainwater})}}{X/\text{Na}^+_{(\text{sea})}} \quad (1)$$

式中: X 是计算富集因子的离子; $\text{Na}^+_{(\text{rainwater})}$ 是降水中 Na^+ 的浓度; $\text{Na}^+_{(\text{sea})}$ 是海水中 Na^+ 的浓度.

$$EF_{\text{soil}} = \frac{X/\text{Ca}^{2+}_{(\text{rainwater})}}{X/\text{Ca}^{2+}_{(\text{soil})}} \quad (2)$$

式中: X 是计算富集因子的离子; $\text{Ca}^{2+}_{(\text{rainwater})}$ 是降水中 Ca^{2+} 的浓度; $\text{Ca}^{2+}_{(\text{soil})}$ 是土壤中 Ca^{2+} 的浓度.

表2 降水中各离子间的相关系数

Table 2 Correlation coefficient among the major ions in precipitation

离子	F	Cl	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺
F	1								
Cl	0.067*	1							
NO ₃	0.576**	0.051	1						
SO ₄ ²⁻	0.662**	0.049	0.841**	1					
Ca ²⁺	0.683**	0.118**	0.705**	0.845**	1				
K ⁺	0.119**	0.991**	0.119**	0.129**	0.185**	1			
Mg ²⁺	0.626**	0.069*	0.792**	0.895**	0.769**	0.148**	1		
Na ⁺	0.506**	0.067*	0.596**	0.702**	0.657**	0.141**	0.612**	1	
NH ₄ ⁺	0.473**	0.008	0.824**	0.796**	0.650**	0.077**	0.756**	0.482**	1

根据式(1)、式(2)计算相对于 Na⁺、Ca²⁺ 的富集系数如表 3 所示。富集系数远大于 1,表示降水中的离子组成相对于参考离子被富集;富集系数远小于 1,表示降水中的离子组成相对与参考离子被稀释。2008~2009 年贵阳市降水中 Cl⁻ 的 EF_{seawater} 比海水高 0.13,而 EF_{soil} 远高于 1,说明 Cl⁻ 是典型的海源性离子,主要是来自海洋的贡献。NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 的 EF_{seawater} 和 EF_{soil} 都远高于 1,相对于海水和土壤都是高度富集,因此可以认为降水的 NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 绝大部分来自人为源的贡献。Ca²⁺ 和 K⁺ 的 EF_{seawater} 分别为 299.09 和 34.59,说明这 2 种离子主要来自陆相源的贡献;并且他们的 EF_{soil} 分别为 0.16 和 0.09,相对于土壤被稀释。Mg²⁺ 的 EF_{seawater} 为 6.57 和 EF_{soil} 为 0.11,说明 2008~2009 年贵阳市降水中 Mg²⁺ 既有来自海相源的贡献,也有来自陆相源的贡献。

表3 大气降水中离子组成相对海水和土壤的富集系数

Table 3 Enrichment factor of ion concentrations in Guiyang precipitation relative to seawater and soil

项目	Cl	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺
海水 ^[27]	1.16	0.00002	0.12	0.044	0.02	0.115
2008~2009年 贵阳市降水	1.49	0.53	19.12	13.16	0.69	0.76
EF _{seawater}	1.29	26317.03	159.32	299.09	34.59	6.57
土壤 ^[26]	0.0031	0.0021	0.0188	0.504	0.561	0.569
2008~2009年 贵阳市降水	0.11	0.04	1.45	0.08	0.05	0.06
EF _{soil}	35.48	19.05	77.13	0.16	0.09	0.11

2.4.3 源贡献 如果忽略火山及其它天然源的贡献,大气降水中离子组分的主要来源包括海水溅射、岩石、土壤风化和人为活动^[7]。为了进一步了解各种离子不同源的组成,本文通过下列公式计算海相输入(SSF)、岩石/土壤风化(CF)、人为活动输入(ASF)的相对贡献:

$$SSF(\%) = \frac{100(Na^+_{rain})(X/Na^+)_{(sea)}}{X} \quad (3)$$

$$CF(\%) = \frac{100(Ca^+_{rain})(X/Ca^+)_{(soil)}}{X} \quad (4)$$

$$ASF(\%) = 100 - SSF(\%) - CF(\%) \quad (5)$$

式(3)~式(5)中:X为要计算的离子。

表4 大气降水中各离子不同来源的贡献组成(%)

Table 4 Contribution of various sources to major ions in precipitation(%)

离子	SSF	NSSF	
		CF	ASF
Cl	77.80	2.82	19.38
NO ₃	0.0038	5.25	94.74
SO ₄ ²⁻	0.63	1.30	98.37
Ca ²⁺	0.33	99.67	
K ⁺	2.89	97.11	
Mg ²⁺	15.22	84.78	

注:SSF、NSSF、CF、ASF分别代表海源、非海源、岩石/土壤风化、人为活动输入比例

由表4可见,2008~2009年贵阳市降水中Cl属海盐性离子,77.80%来自海源,19.38%来自人为活动,同时还有2.82%来自岩石/土壤风化。NO₃⁻、SO₄²⁻、Ca²⁺、K⁺基本来自陆相输入,海相输入的比

例非常少.非海相(NSSF)输入中, Ca^{2+} 、 K^+ 主要来自地壳源,而 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 基本来源于人为活动的影响, SO_4^{2-} 主要是煤燃烧释放的 SO_2 形成的,而 NO_3^- 则是汽车尾气释放的 NO_x 形成的.

2.5 后向轨迹分析

由图 3 可见,不同季节水汽来源存在着较大的差别.春季降水事件相对较多,即受冷空气南下,如湖北等地,以及受到西伯利亚冷空气的影响,气团从西北方向带来更多含 Ca^{2+} 等.

因此出现气团轨迹较为杂乱.夏季的轨迹路径相比较明显,大部分受广东、广西沿海输送的气团影响,还有极为少数受东海输送的气团影响,如从山东方向长距离输送到贵阳,这可能主要是在夏季时受台风的影响;秋季受局地影响较大,气团轨迹路线相对较短.冬季的气团主要来自东北方向,如湖北等地,以及受到西伯利亚冷空气的影响,气团从西北方向带来更多含 Ca^{2+} 等.

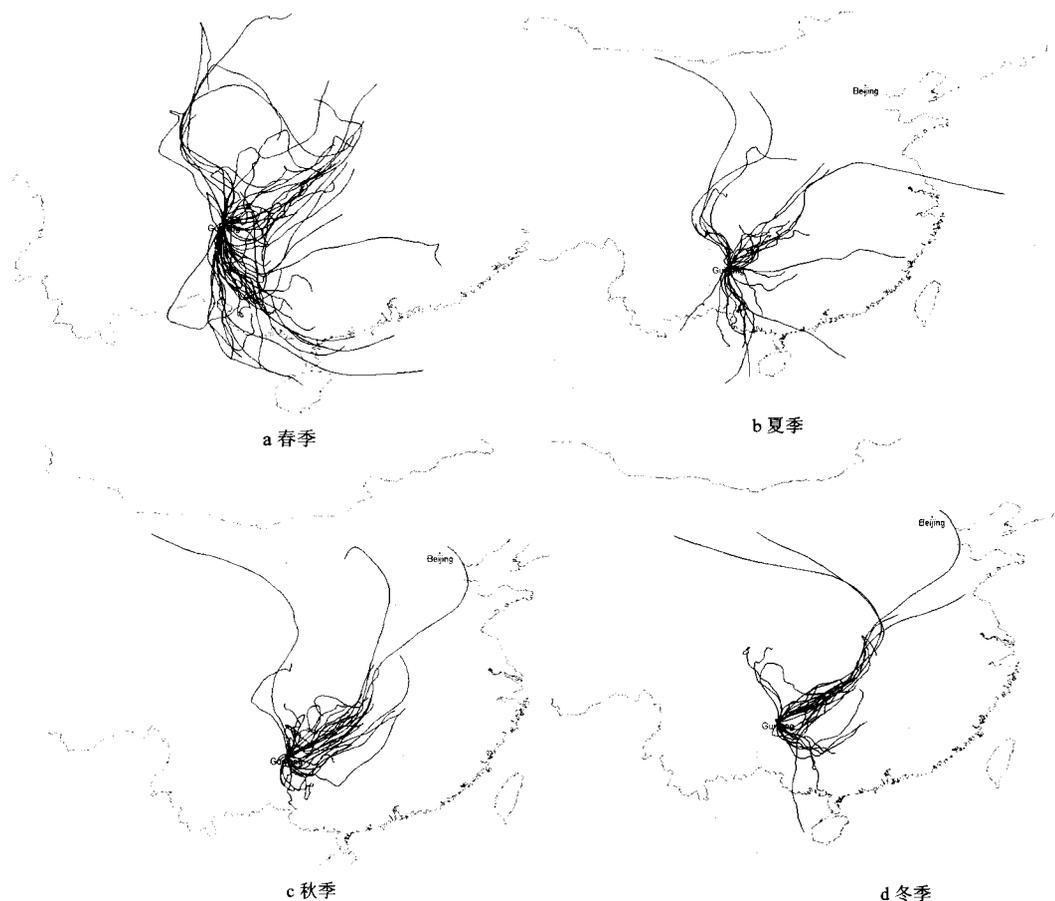


图 3 不同季节的后向轨迹图

Fig.3 Backward trajectory of air mass in different seasons

3 结论

3.1 贵阳 2008 年 10 月 01 日~2009 年 9 月 30 日降水加权平均 pH 值为 4.23,降水酸化严重. SO_4^{2-} 是主要的阴离子,占阴离子总量的 69.29%; Ca^{2+} 和 NH_4^+ 是主要的阳离子,分别占阳离子总量

的 47.10%和 29.05%.

3.2 不同季节,贵阳市降水离子总量为冬季高、夏季低,这可能受降雨量、水气来源以及农作物施肥等影响.

3.3 降水中不同化学组分的来源差别很大, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 主要来自地壳源,而 SO_4^{2-} 、

NO₃⁻主要来自人为源。

参考文献:

- [1] 王文兴,许鹏举.中国大气降水化学研究进展 [J]. 化学进展, 2009,21(2/3):266-281.
- [2] 李 一,张国正,濮梅娟,等.2006 年南京冬季浓雾雾水的化学组分 [J]. 中国环境科学, 2008,28(5):395-400.
- [3] 韩贵琳,刘从强.贵阳地区雨水化学与 Sr 同位素地球化学 [J]. 环境化学, 2005,24(2):213-218.
- [4] 肖红伟,肖化云,王燕丽,等.典型污染城市 9 d 连续大气降水化学特征:以贵阳市为例 [J]. 环境科学, 2010,31(4):33-38.
- [5] 王文兴.中国酸雨成因研究 [J]. 中国环境科学, 1994,14(5): 323-329.
- [6] Xiao H Y, Liu C Q. Sources of nitrogen and sulfur in wet deposition at Guiyang, southwest China [J]. Atmospheric Environment, 2002,36:5121-5130.
- [7] 张苗云,王世杰,张 迎,等.金华市大气降水的化学组成特征及来源解析 [J]. 中国环境监测, 2007,23(6):86-92.
- [8] Ayer G P. Some practical aspects of acid deposition measurements [R]. Presentation to the 3rd Expert Meeting on Acid Deposition Monitoring Network in East Asia. Japan:Niigata Prefecture, 1995.1-20.
- [9] 齐立文,王文兴.我国低纬度、亚热带地区的降水化学及其雨水酸化趋势分析 [J]. 环境科学研究, 1995,8(1):12-20.
- [10] 李 巍,李 佳,侯锦洒,等.贵州龙里实验区酸性降水特征及变化趋势 [J]. 中国环境科学, 2010,30(2):155-160.
- [11] 陈立生.贵州省生态环境保护的发展趋势 [J]. 贵阳金筑大学学报, 2004,55:110-112.
- [12] 唐孝炎,张远航,邵 敏.大气环境化学 [M]. 第 2 版.北京:高等教育出版社. 2006:365-446.
- [13] 肖红伟,肖化云,唐从国,等.贵阳地区氨排放量估算 [J]. 地球与环境, 2010,38(1):21-25.
- [14] HJ/T165-2004 酸沉降监测技术规范 [S]
- [15] 牛彥文,顾骏强,俞向明,等.有机酸对长江三角洲大气背景区降水酸化的影响 [J]. 中国环境科学, 2010,30(2):150-154.
- [16] 徐 刚,李心清,吕迎春,等.大气降水中低分子有机酸的季节变化及对酸雨形成的贡献(以贵阳市和尚重镇为例) [J]. 科学通报, 2009,54(17):2568-2573.
- [17] Zhao D W, Xiong J L, Xu Y, et al. Acid rain in Southwestern China [J]. Atmospheric Environment, 1988,22(2):349-358.
- [18] 杨复沫,贺克斌,雷 宇,等.2001~2003 年间北京大气降水的化学特征 [J]. 中国环境科学, 2004,24(5):538-541.
- [19] 牛彥文,何凌燕,胡 敏.深圳大气降水的化学组成特征 [J]. 环境科学, 2008,29(4):1014-1019.
- [20] 孙绣华,袁思平.中西部三城市降水化学特征及变化趋势比较分析 [J]. 生态环境, 2008,17(2):572-575.
- [21] Teixeira E C, Migliavacca D, Filho S P, et al. Study of wet precipitation and its chemical composition in South of Brazil [J]. Anais da Academia Brasileira de Ciencias, 2008,80(2):381-395.
- [22] Arsene C, Olariu R I, Mihalopoulos. Chemical composition of rainwater in the northeastern Romania, Iasi region (2003-2006) [J]. Atmospheric Environment, 2007,41:9452-9467.
- [23] Xiao H Y, Liu C Q. Chemical characteristics of water-soluble components in TSP over Guiyang, SW China, 2003 [J]. Atmospheric Environment, 2004,38:6297-6306.
- [24] 沈志来,吴玉霞,肖 辉,等.我国西南地区云水化学的某些基本特征 [J]. 大气科学, 1993,17(1):87-96.
- [25] Keene W C, Pszenny A P, Galloway J N, et al. Sea salt correction and interpretation of constituent ratios in marine precipitation[J]. Journal of Geophysical Research, 1986, 91:6647-6658.
- [26] Taylor S R. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1964, 28:1273-1285.
- [27] 郭 琨.海洋手册 [M]. 北京:海洋出版社, 1984.

致谢: 感谢中国科学院地球化学研究所李晓东老师在论文写作过程中的指导与帮助!

作者简介: 肖红伟(1984-),男,江西赣州人,中国科学院地球化学研究所博士研究生,主要研究方向为大气环境同位素地球化学.发表论文 2 篇.