

典型污染城市 9 d 连续大气降水化学特征:以贵阳市为例

肖红伟^{1,2}, 肖化云^{1*}, 王燕丽^{1,2}, 唐从国¹, 刘学炎¹

(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 30 日~11 月 7 日的一场连续降水进行研究. 通过对降水样品的 pH 值和主要阴阳离子组成的测定, 分析了贵阳地区酸雨的主要离子来源以及离子浓度随降水过程的变化规律等. 结果表明, 此次降水的 pH 值范围为 3.65~7.20, 平均值为 4.24; SO_4^{2-} 是主要的阴离子, 浓度加权平均值为 $119.06 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$, 占阴离子总量的 80.63%; NH_4^+ ($38.38 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 Ca^{2+} ($48.87 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$) 是主要的阳离子, 分别占阳离子总量的 37.82% 和 48.16%. Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 的相关系数分别为 0.96、0.91、0.91, 说明贵阳地区降水中可能存在以 MgSO_4 、 CaSO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 为主的化学物质. 大气中不同离子在降水过程被去除的方式和速率有较大的差别. 在降水初始阶段, 主要富存在粗颗粒中的 Mg^{2+} 等离子, 因粗颗粒迅速被冲刷而较快从大气中去除; 而主要富存在细颗粒中的 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 等离子, 因细颗粒冲刷速率较慢, 而能够在大气中保存较长的时间.

关键词:贵阳; 连续降水; pH 值; 化学组成; 冲刷速率; 来源

中图分类号: X517 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)04-0865-06

Chemical Characteristics of 9 d Continuous Precipitation in a Typical Polluted City: a Case Study of Guiyang, China

XIAO Hong-wei^{1,2}, XIAO Hua-yun¹, WANG Yan-li^{1,2}, TANG Cong-guo¹, LIU Xue-yan¹

(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)

Abstract: A study of the continuous precipitation in Guiyang has been taken during October 30 and November 7. The results showed that the range of pH was between 3.65 and 7.20, and volume-weighted mean was 4.24. SO_4^{2-} was the main anion and volume-weighted mean was $119.06 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$, accounting for 80.63% of total anions. While Ca^{2+} was the main cation and volume-weighted mean was $48.87 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$, accounting for 48.16% of total cation and NH_4^+ was $38.38 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$, 37.82%. Good correlations between Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ and SO_4^{2-} are observed, which may exist as MgSO_4 , CaSO_4 and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in the rainwater in Guiyang City. Different ions of the atmosphere had different scavenged ways and rate in the precipitation process. In the initial stage of precipitation, the ions such as Mg^{2+} , which were rich in coarse particles, were quickly removed from atmosphere. However the ions such as NH_4^+ and SO_4^{2-} , which were rich in fine particles, could remain in the atmosphere for a longer time.

Key words: Guiyang; continuous precipitation; pH; chemical composition; scavenging rate; sources

酸雨已成为全世界关注的环境问题^[1], 随着中国近 30 年经济的快速发展, 酸雨也成为中国的主要环境污染问题之一^[2~4], 酸雨污染给中国的环境和经济带来巨大的损失. 根据统计报告, 中国大部分国土面积已经受到酸雨的影响, 特别是长江以南已成为全球强酸雨中心^[5~7]; 同时近年在华北和东北的部分地区也出现了严重的酸雨现象^[8,9], 并且有连成大片的趋势^[7,10].

1980 年以来, 国内外研究人员对中国西南地区(重庆、贵阳等)的酸雨特征及其来源进行了大量研究, 认为酸雨污染主要是自身污染造成的^[6,11~13].

近年来, 用同位素方法示踪贵阳地区雨水不同污染物来源的研究认为贵阳地区大气降水中 N、S 等污

染物主要来源于人为活动^[14,15], 同时也利用气溶胶与降水的关系对污染物来源问题做了进一步探讨^[16,17]. 但对不同污染物在不同降水阶段的变化规律的研究相对较少.

每个地区和每个时间段降水组成因不同的自身污染源和持续时间等不同而存在较大的差异; 同一地点同一场降水, 在降水过程中不同时间段, 其降水组成和含量也存在较大的差异^[18]. 因此, 本研究通过对典型酸雨区——贵阳地区秋冬季的一场连续降

收稿日期: 2009-06-17; 修订日期: 2009-09-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(40573006)

作者简介: 肖红伟(1984~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为大气

环境同位素地球化学, E-mail: xiaohongwei84@163.com

* 通讯联系人, E-mail: xiaohuayun@vip.skleg.cn

雨进行了连续采样,测定其主要阴、阳离子组成,了解大气降水的化学组成特征及随降水的时间变化趋势,以探讨贵阳地区秋冬季大气降水物质组成来源及变化规律,以期为中国酸雨的防治对策提供一些依据.

1 研究区域与方法

1.1 研究区域

作为西南地区一个酸雨污染严重的城市,贵阳市地处我国生态环境较脆弱的喀斯特地区,平均海拔 1 250 m,年降水量为 900 ~ 1 500 mm (平均 1 174.7 mm),相对湿度 (RH) 86%. 由于秋冬季燃煤量增加导致燃煤释放的 SO_2 增加,且贵阳市四面环山,边界层大气稳定,相对湿度大,造成大气污染物不易扩散,使贵阳市城区秋冬季的酸雨程度比其他季节严重^[19]. 每年的 10 月和 11 月进入枯雨期,降雨量少^[20]. 由于受副高西北侧偏南暖湿气流和南下冷空气的共同影响,2008 年 10 月 30 日 ~ 11 月 7 日贵阳市出现连续降雨 (降水间歇时间 < 2 h),降雨量累积达 77 mm,创 1951 年以来历史新高.

1.2 采样与分析方法

采样时间为 2008 年 10 月 30 日 ~ 11 月 7 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 4.2 m × 1.7 m 的屋檐状铝板架在铝合金架子上,屋檐状铝板最低边缘高出楼顶 1.5 m. 该装置在使用前,铝板用 milli-Q 水反复冲洗,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,雨水降落在铝板汇集于槽沟,通过聚乙烯漏斗 (使用前用 milli-Q 水反复冲洗) 收集在 1.5 L 洗净的纯净水瓶内. 本实验以 1.5 L 体积分割来进行连续采样,共收集 124 个雨水样品,其中有 15 个样品体积 > 1.5 L.

样品采集后现场测定雨水的 pH、温度 (T) 以及电导率 (EC). 样品用 0.45 μm 稀盐酸泡过的尼龙微孔滤膜过滤后于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱保存,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. 用美国 Dionex 公司产的 ICS-90 型离子色谱仪测定水样中阴离子 (SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 F^-),用美国 Varian 公司产的 VISTA MPX 型电感耦合等离子体发射光谱仪测定阳离子 (Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+),用纳氏试剂光度法测定 NH_4^+ . 各种离子的检测限均好于 0.1 mg/L. 阴、阳离子和 NH_4^+ 测定重现性误差范围分别为 $\pm 2\%$ 、 $\pm 3\%$ 、 $\pm 4\%$.

2 结果与讨论

2.1 降水的 pH 及水溶性无机离子

本次降水 pH 和阴阳离子与往年同期 (10 月) 数据对比见图 1. 可以看出,本次降水 pH 平均值为 4.24 (3.65 ~ 7.20), pH < 5 的样品数占了总样品的 91% 以上,表明贵阳地区的酸雨污染比较严重,贵阳降水的酸性及酸化频率很高.

本次降水 pH 值低于近年贵阳地区全年降水平均值 (4.53)^[15],说明贵阳市秋冬季燃煤增加导致燃煤释放的 SO_2 增加,从而使降水中 pH 值降低;也低于北京 (5.23)、南宁 (4.80)、深圳 (4.68)、南京 (5.15) 等城市的平均值^[4, 21-23];同样也低于国外的许多城市的 pH 值^[24].

从图 1 可以看出,本次降水中阴离子平均当量浓度顺序依次为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$,阳离子的为 $\text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$,这与我国南方降水规律基本一致^[22]. 本次降水 NH_4^+ 浓度加权平均值为 38.38 $\mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ (0.17 ~ 1 433.78 $\mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$), Ca^{2+} 浓度加权平均值为 48.87 $\mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ (0 ~ 2 148.40 $\mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$),分别占阳离子总量的 37.82% 和 48.16%;阴离子以 SO_4^{2-} 为主, SO_4^{2-} 浓度加权平均值为 119.06 $\mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ (23.87 ~ 3 426.41 $\mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$),占阴离子总量的 80.63%,显著高于其他阴离子浓度.

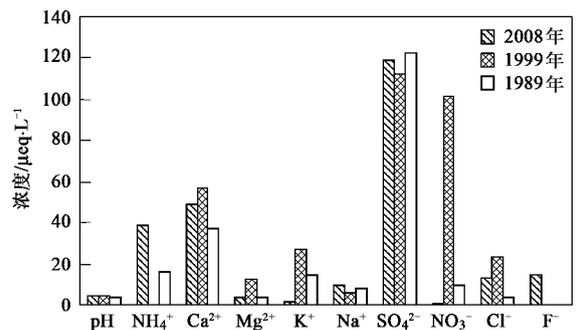


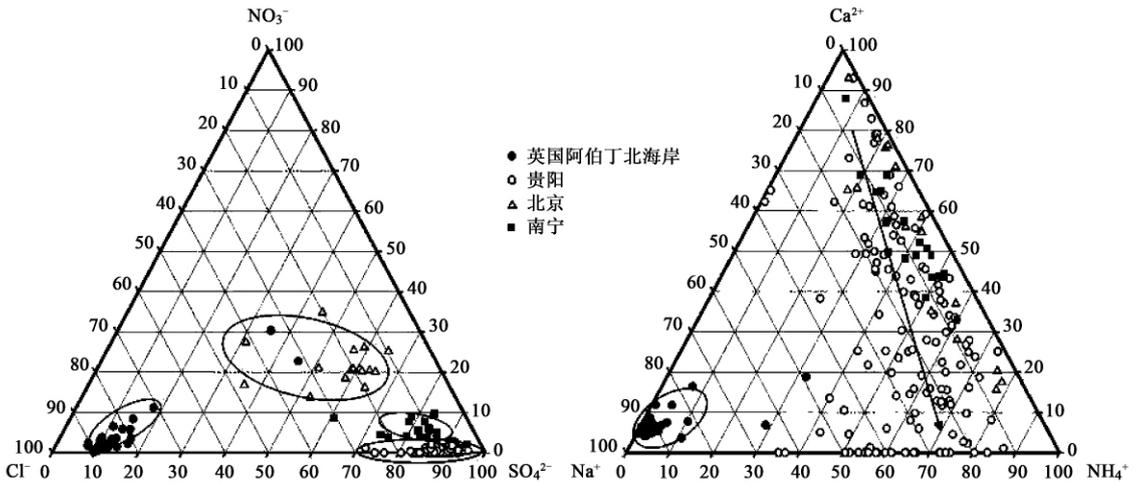
图 1 本次降水 pH 和阴阳离子与往年同期数据对比
Fig. 1 Temporal variation of pH and water-soluble inorganic ions in rainwater

与贵阳往年同期 10 月平均数据相比较^[15, 25] (如图 1), Mg^{2+} 、 K^+ 、 NO_3^- 平均值均减少,且 NO_3^- 减少幅度大,比 1999 年低近 100 倍. NH_4^+ 、 Na^+ 、 F^- 平均值均增加; Ca^{2+} 、 Cl^- 的平均值比 1989 年大,但比 1999 年小, SO_4^{2-} 变化不大. 这些降水中主要离子组成的变化可用阴阳离子三角图来解释,该种图还

可以初步判断其来源^[15]. 从阴离子三角图上(图 2)可以看出贵阳地区最主要的阴离子是 SO_4^{2-} , 集中落在 SO_4^{2-} 和 Cl^- 线一侧, NO_3^- 不足 10%, Cl^- 不足 30%, 这表明本次降水中 SO_4^{2-} 主要来源为人为活动, 特别是秋冬季燃煤取暖释放出较多的 SO_2 ^[19]. 本次降水的阴离子比例与南宁雨水比较接近, 但南宁 NO_3^- 所占比例有所升高^[22]. 从图 2 中可以看出, 北京^[21]降水样品点落在阴离子三角图中间, 表明北京受 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 这 3 种离子共同影响, SO_4^{2-} 是主要的阴离子, 同时 NO_3^- 占了 10% ~ 40%, 说明南宁、北京这 2 个地方受机动车释放的氮氧化物影响较贵阳严重. 而英国阿伯丁地区的降水则以 Cl^- 为

主要的阴离子, 因为英国阿伯丁是海滨城市, 降水的物质主要为海相输入^[26]. 在阳离子三角图上, 贵阳雨水主要受 Ca^{2+} 和 NH_4^+ 影响, 与北京、南宁相似. 贵阳地区随着降水时间的变化, 降水样品点向 NH_4^+ 、 Na^+ 线偏移, 如图 2 箭头所示, 说明这 2 种离子主要可能存在于不易为降水冲刷的细颗粒中. 英国阿伯丁地区的降水则完全不同, 主要阳离子是 Na^+ , 占了 90% 左右, 受海相输入影响较大. 本次降水样品 NH_4^+ 所占比例较大, 说明贵阳市存在较大的 NH_3 源, 可能是城市生活废水、农业氮肥使用、动物排泄物等人为 NH_3 的释放.

2.2 海盐对降水化学组成的贡献



英国阿伯丁北海岸、北京、南宁的数据来源于文献 [21、22、26]

图 2 贵阳地区降水的阴离子和阳离子组成三角图

Fig. 2 Ternary diagrams showing chemical compositions in rainwater

此次降水受南下冷空气和暖湿气流的共同影响, 大气降水可能受到海洋和内陆的同时作用. 了解降水中不同组分的富集系数 (EF)、海盐部分 (SSF) 和非海盐部分 (NSSF) 的贡献, 能够进一步揭示大气污染及降水化学组成来源的重要信息. 通常认为海洋是 Na^+ 的唯一来源, 是海水最佳的参考离子, 并且用来计算降水不同组成来自海盐部分与非海盐部分的贡献^[27]. 这些可以用 Kulshresth 的公式进行计算^[27]:

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

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.

$$SSF(\%) = \frac{100(\text{Na}^+_{\text{rain}})(X/\text{Na}^+)_{(\text{sea})}}{X} \quad (2)$$

$$NSSF(\%) = 100(\%) - SSF(\%) \quad (3)$$

式中 X 为要计算海盐部分的离子.

贵阳雨水中离子相对于 Na^+ 的比例和根据公式 (1) ~ (3) 计算的富集因子、海盐部分和非海盐部分结果如表 1 所示. 可以看出, 降水中 Cl^- 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 与 Na^+ 的比例均高于海水中的比值, 说明降水中这些组分除了来源于海相外, 还有陆相来源, 包括人为活动及地壳风化. 这些组分的海盐部分和非海盐部分的比例表明, K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 主要来源于非海相源, 非海盐比例 [NSSF(%)] 分别为 98.60%、97.19%、99.13%、99.03%、99.98%, 说明自身污染源对贵阳市降水中 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的浓度影响较大. 其中 SO_4^{2-} 主要来自燃煤和工业排放, K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 主要来自地壳风化源, NO_3^- 主要来自汽车尾气. Cl^- 则大部分来源于海相, 海盐部分比例

表 1 贵阳本次降水不同离子海盐和非海盐的部分的比较

Table 1 Comparison of sea water ratios with rainwater components in this study

类型	Cl ⁻ /Na ⁺	K ⁺ /Na ⁺¹⁾	Mg ²⁺ /Na ⁺¹⁾	Ca ²⁺ /Na ⁺	SO ₄ ²⁻ /Na ⁺	NO ₃ ⁻ /Na ⁺
本次研究	1.36	1.50	4.09	5.06	12.34	0.11
海水 ^[29]	1.16	0.02	0.115	0.044	0.12	0.000 02
EF ²⁾	1.17	71.65	35.56	115.09	102.81	5 637.82
SSF ²⁾ /%	85.14	1.40	2.81	0.87	0.98	0.018
NSSF ²⁾ /%	14.86	98.60	97.19	99.13	99.03	99.98

1) K⁺、Mg²⁺ 离子浓度在降水中后期时,低于仪器检测限,未参与此次计算; 2) EF、SSF(%)、NSSF(%) 分别表示降水组成的富集因子,海洋源和非海洋源的比例

[SSF(%)]占了 85.14% ,反映了此次降水的水汽来源受海洋的影响较大.

2.3 降水酸性成因分析

为了揭示降水中各离子的相互关系,将各离子之间的皮尔森相关系数列于表 2. 从表 2 中可以看出, Mg²⁺ 和 Ca²⁺ 的相关系数为 0.95,说明它们可能具有相同的来源,并且它们与 SO₄²⁻ 的相关系数分别为 0.96 和 0.92,可能在降水中以 MgSO₄ 和 CaSO₄ 的形式存在. Mg²⁺ 和 SO₄²⁻ 的相关系数比 Ca²⁺ 和 SO₄²⁻ 的稍大,可能扬尘中的 Mg²⁺ 与 SO₄²⁻ 结合优先于 Ca²⁺. 根据其他离子的相关系数,在降水中还可能存在 (NH₄)₂SO₄、NH₄Cl、Mg(NO₃)₂、MgCl₂ 等形式的化合物.

为了进一步揭示降水酸性成因,将各离子当量浓度比值列于表 3. 从表 3 可以看出, NO₃⁻ /SO₄²⁻ 和 (NO₃⁻ + Cl⁻) /SO₄²⁻ 的比分别为 0.009 和 0.12,低于深圳、金华等地的比值^[4,5,30],因此可以认为 NO₃⁻ + Cl⁻ 对本次降水 pH 的贡献不大, SO₄²⁻ 为本次降水的主要致酸因子,说明贵阳地区秋冬季酸雨主要为 SO₂ 所致, SO₂ 主要来源可能与该地区工业燃煤和秋冬季居民取暖燃煤燃烧有关. 本次降水 Ca²⁺ /SO₄²⁻ 的比为 0.41,反映了 Ca²⁺ 对降水的酸性起着重要中和作用. NH₄⁺ /SO₄²⁻ 的比为 0.32,说明 NH₄⁺ 对酸性的中和作用仅次于 Ca²⁺. NH₄⁺ /SO₄²⁻ 和 Ca²⁺ /SO₄²⁻ 比分别 0.32 和 0.41,说明 SO₄²⁻ 在降水

表 2 降水中各离子的相关性¹⁾

Table 2 Coefficients among the major ions in rainwater

	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	F ⁻
NH ₄ ⁺	1	0.72 **	0.86 **	0.92 **	0.72 **	0.91 **	0.89 **	0.91 **	0.35 **
Ca ²⁺		1	0.95 **	0.87 **	0.79 **	0.92 **	0.88 **	0.84 **	0.31 **
Mg ²⁺			1	0.92 **	0.83 **	0.96 **	0.94 **	0.91 **	0.31 **
K ⁺				1	0.76 **	0.98 **	0.97 **	0.97 **	0.35 **
Na ⁺					1	0.76 **	0.86 **	0.71 **	0.30 **
SO ₄ ²⁻						1	0.96 **	0.96 **	0.37 **
NO ₃ ⁻							1	0.95 **	0.40 **
Cl ⁻								1	0.38 **
F ⁻									1

1) * * 表示显著相关水平 < 0.01

表 3 不同离子间的比值

Table 3 Ratios of different ionic species

离子比	比值
NO ₃ ⁻ /SO ₄ ²⁻	0.009
NH ₄ ⁺ /SO ₄ ²⁻	0.32
Ca ²⁺ /SO ₄ ²⁻	0.41
(Ca ²⁺ + NH ₄ ⁺) /SO ₄ ²⁻	0.73
(NO ₃ ⁻ + Cl ⁻) /SO ₄ ²⁻	0.12
(Ca ²⁺ + Mg ²⁺) /SO ₄ ²⁻	0.44
(NH ₄ ⁺ + Ca ²⁺ + Mg ²⁺) /SO ₄ ²⁻	0.75

中主要存在形式可能是 (NH₄)₂SO₄ 和 CaSO₄.

2.4 雨水化学组成的去除

大气中的无机离子主要有: ①土壤矿物衍生物离子 Al³⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Fe³⁺ 等,主要是地壳风化来源,在大气中容易形成粗粒子(粒径 > 2 μm); ②海洋盐类离子 Na⁺、Cl⁻ 等; ③气体转化产物 SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺ 等,主要是化石燃料燃烧及工业、农业污染产生包括硫、氮和有机化合物的气体. 经过大气一系列复杂的物理化学反应,可能产生如 MgSO₄、CaSO₄ 等粗粒子和如 (NH₄)₂SO₄ 等细粒子(0.1 ~

$2.0 \mu\text{m}$)^[18,31]. 大气中离子的去除分为云内清除和云下冲刷 2 种过程^[18], 在降水强度较小时, 雨水化学组成受云下冲刷影响较大, 同时降水强度影响云下冲刷速率^[3,14].

以 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 为例来说明大气不同组分来源的不同去除速率^[9]. 虽然 9 d 降水有间歇性, 但离子浓度的连续性均较好. 如图 3 所示, Mg^{2+} 累积浓度和累积降水量关系, 存在 2 个阶段. 粗颗粒在降水初期便快速被去除 ($y = 0.22x + 0.25$, $R^2 = 0.992$, $p < 0.001$), 因此可以认为, 地壳风化来源的离子主要在云下去除, 冲刷对粗颗粒物效率较高.

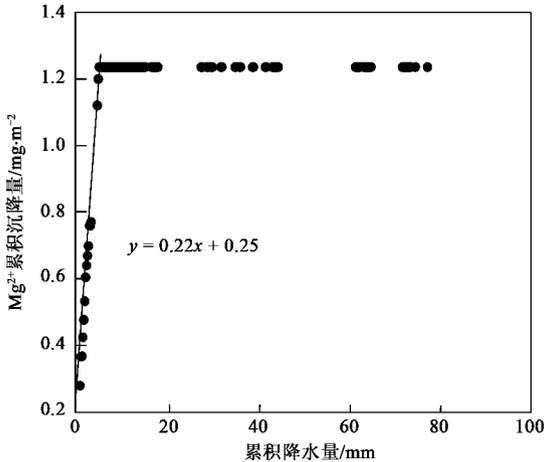


图 3 Mg^{2+} 累积浓度和累积降水量关系

Fig. 3 Relationship between accumulation of Mg^{2+} and precipitation

从 SO_4^{2-} 累积浓度和累积降水量关系图 (图 4), 可以看出 SO_4^{2-} 累积速率存在 4 个阶段. 第一阶段 (降水强度 $0.1 \sim 2 \text{ mm/h}$), 在降水前, 大气中存在大量富含 CaCO_3 、 CaO 、 MgCO_3 、 MgO 的扬尘以及 NH_3 等碱性物质, 并且与大气中的自由酸如 H_2SO_4 反应, 形成粗颗粒的 CaSO_4 和 MgSO_4 等以及细颗粒的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 2 种粒子同时被冲刷, ($y = 86.35x - 11.02$, $R^2 = 0.998$, $p < 0.001$), 但 CaSO_4 和 MgSO_4 等以及非水溶性物质等大部分粗粒子去除效率较高, SO_4^{2-} 的累积速率快. 第二阶段 (降水强度 $0.5 \sim 4 \text{ mm/h}$), 由于大部分粗粒子已去除, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 等细粒子的冲刷相对较慢, ($y = 24.21x + 271.53$, $R^2 = 0.995$, $p < 0.001$). 结合一、二阶段分析, 符合如图 2 所示的结果, 随着降水时间的增加, NH_4^+ 所占阳离子的比例增大. 第三阶段, 当降水强度较小时 ($< 0.1 \text{ mm/h}$), 空气相对湿度 (RH) 增大, 小粒径雨滴能够捕获更多的各种粒径含 SO_4^{2-} 等气溶胶^[17,31], 同时能够让 SO_2 等气体有更充分的时间进入雨滴化

生氧化反应, 生成 SO_4^{2-} 等^[32], 因此, 第三阶段的 SO_4^{2-} 累积沉降速率增大 ($y = 360.99x - 20407$, $R^2 = 0.90$, $p < 0.001$). 第四阶段, 当降水强度再次增大时 ($0.1 \sim 1 \text{ mm/h}$), SO_4^{2-} 的累积沉降速率减小 ($y = 42.43x + 347.44$, $R^2 = 0.996$, $p < 0.001$), 可能冲刷的主要是 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 等细粒子, SO_2 等气体捕获少. NO_3^- 离子等也存在类似的规律. 与美国宾州 MAP3S/RAINE 监测网 1977 ~ 1979 年间降水的离子累积沉降量与累积降水量之间的关系存在一定的差别^[33], 说明离子的冲刷过程受大气污染程度和许多环境参数的影响, 同时也受离子物理化学特性影响, 使得离子冲刷过程在不同地理区域、不同源排放和不同气象条件等情况下有不同的冲刷速率.

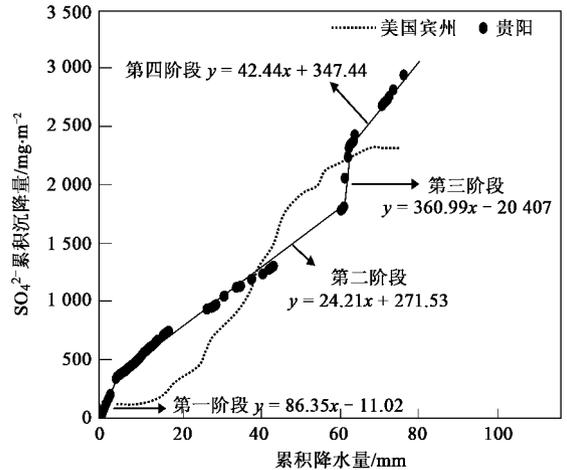


图 4 SO_4^{2-} 累积浓度和累积降水量关系

Fig. 4 Relationship between accumulation of SO_4^{2-} and precipitation

3 结论

(1) 贵阳地区 2008 年 10 月 30 日 ~ 11 月 07 日 9 d 连续降水的 pH 平均值为 4.24 (3.65 ~ 7.20), 低于国内外许多城市, pH < 5 的样品数占 91% 以上, 说明贵阳地区酸雨仍然很严重, 酸雨污染防治工作依然相当严峻.

(2) SO_4^{2-} 是主要的阴离子, 占阴离子总量的 80.63%; NH_4^+ 和 Ca^{2+} 是主要的阳离子, 分别占阳离子总量的 37.82% 和 48.16%. 这反映了贵阳地区降水化学组成特征主要受煤燃烧释放的 SO_2 和农业氮肥使用释放的 NH_3 等人为因素, 以及地壳离子 Ca^{2+} 等自然因素的共同影响.

(3) 大气中不同来源的物质在降水过程中具有不同的去除方式和去除速率, 地壳风化来源物质形

成的粗颗粒气溶胶,以云下冲刷过程去除为主并且在降水开始阶段被有效去除;化石燃料燃烧产生的气体如 SO_2 等能在空气中形成不同粒径的气溶胶,其中粗颗粒的气溶胶在降水开始阶段被有效去除,而细颗粒的气溶胶和气态 SO_2 冲刷速率较慢,能在大气中存在较长时间。

参考文献:

- [1] Galloway J N, Likens G E, Edgerton E S. Acid precipitation in the northeastern United States: pH and acidity [J]. *Science*, 1976, **194**:722-724.
- [2] 丁国安,王文兴. 中国酸雨现状及发展趋势[J]. *科学通报*, 1997, **42**(2):169-173.
- [3] 黄美元,沈志来,刘帅仁,等. 中国西南典型地区酸雨形成过程的研究[J]. *大气科学*, 1995, **19**(3):359-366.
- [4] 牛彧文,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.
- [5] 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.
- [6] 王文兴. 中国酸雨成因研究[J]. *中国环境科学*, 1994, **14**(5):323-329.
- [7] 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.
- [8] 王文兴,刘红杰,汤大钢,等. 辽宁凤凰山酸雨来源研究[J]. *环境科学研究*, 1997, **10**(1):22-26.
- [9] Tang A, Zhuang G S, Ying W, *et al.* The chemistry of precipitation and its relation of aerosol in Beijing [J]. *Atmos Environ*, 2005, **39**:3397-3406.
- [10] 汤洁,徐晓斌,巴金,等. 近年来京津地区酸雨形势变化的特点分析[J]. *中国科学院研究生院学报*, 2007, **24**(5):667-673.
- [11] Zhao D W, Xiong J L, Xu Y, *et al.* Acid rain in Southwestern China [J]. *Atmos Environ*, 1988, **22**(2):349-358.
- [12] Galloway J N, Zhao D W, Xiong J L, *et al.* Acid rain: China, United States, and a remote area [J]. *Science*, 1987, **236**:1559-1562.
- [13] 巴金,汤洁,王淑凤,等. 重庆地区近 10 年酸雨时空分布和季节变化特征分析[J]. *气象*, 2008, **34**(9):81-88.
- [14] Xiao H Y, Liu C Q. Sources of nitrogen and sulfur in wet deposition at Guiyang, southwest China [J]. *Atmos Environ*, 2002, **36**:5121-5130.
- [15] 韩贵琳,刘丛强. 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.
- [16] Qin G Y, Huang M Y. A study on acidification processes in ten cities of China [J]. *Air Water Soil Pollut*, 2001, **130**:163-174.
- [17] Xiao H Y, Liu C Q. Chemical characteristics of water-soluble components in TSP over Guiyang, SW China, 2003 [J]. *Atmos Environ*, 2004, **38**:6297-6306.
- [18] 唐孝炎,张远航,邵敏. 大气环境化学[M]. (第二版). 北京:高等教育出版社,2006. 365-446.
- [19] 赵彩,李启泰. 贵阳市 SO_2 雨水清除系数的研究[J]. *高原气象*, 2001, **20**(1):41-45.
- [20] 乔芬生. 近 80 年来贵阳地区降水的气候特征与变化趋势分析[J]. *贵州气象*, 2003, **27**(2):8-11.
- [21] Xu Z F, Han G L. Chemical and strontium isotope characterization of rainwater in Beijing, China [J]. *Atmos Environ*, 2009, **43**:1954-1961.
- [22] 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.
- [23] Tu J, Wang H S, Zhang Z F, *et al.* Trends in chemical composition of precipitation in Nanjing, China, during 1992-2003 [J]. *Atmos Res*, 2005, **73**:283-298.
- [24] Ito M, Mitchell M, Driscoll C T. Spatial patterns of precipitation quantity and chemistry and air temperature in the Adirondack region of New York [J]. *Atmos Environ*, 2002, **36**:1051-1062.
- [25] 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.
- [26] Balls P W. Trace metal and major ion composition of precipitation at a north sea coastal site [J]. *Atmos Environ*, 1989, **23**(12):2751-2759.
- [27] Keene W C, Pszenny A P, Galloway J N, *et al.* Sea salt correction and interpretation of constituent ratios in marine precipitation [J]. *J Geophys Res*, 1986, **91**:6647-6658.
- [28] Kulshrestha U C, Sarkar A K, Srivastava S S, *et al.* Investigation into atmospheric deposition through precipitation studies at New Delhi (India) [J]. *Atmos Environ*, 1996, **30**(24):4149-4154.
- [29] 郭琨. 海洋手册[M]. 北京:海洋出版社,1984.
- [30] Salve P R, Maurya A, Wate S R. Chemical composition of major ions in rainwater [J]. *B Environ Contam Tox*, 2008, **80**:242-246.
- [31] Baron P A, Willeke K, 著. 白志鹏,张灿,等译. 气溶胶测量原理、技术及应用[M]. (第二版). 北京:化学工业出版社,2006. 66-79.
- [32] 王明星. 大气化学[M]. (第二版). 北京:气象出版社,1995. 73-80.
- [33] Wilson J W, Mohnen V A, Kadlecck J A. Wet deposition variability as observed by MAP3S [J]. *Atmos Environ*, 1982, **16**:1667-1676.