

中国大气降水化学研究进展

王文兴* 许鹏举

(山东大学环境研究院 济南 250100)

摘要 中国的酸雨区是继欧洲和北美之后的世界三大酸雨区之一。本文综述了近十年来有关中国降水化学的研究结果,主要内容和结论有:中国南方和西南地区已经成为世界上降水酸性最强的地区;中国降水化学组成仍属硫酸型,但正在向硫酸硝酸混合型转变; SO_4^{2-} 和 NO_3^- 以及 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 分别是中国降水主要阴阳离子,并且浓度远高于欧洲和北美;山上降水和高空云雾水的高酸性和高离子浓度说明这些地区高空已严重污染;讨论了中国各地区降水化学特征和酸雨形成的原因;最后指出了有待研究的科学问题。

关键词 降水化学 中国 酸雨 排放

中图分类号: X517 **文献标识码**: A **文章编号**: 1005-281X(2009)02/3-0266-16

Research Progress in Precipitation Chemistry in China

Wang Wenxing* Xu Pengju

(Environment Research Institute, Shandong University, Jinan 250100, China)

Abstract The acid rain area in China is one of the three main acid rain areas in the world, next to Europe and North America. Most acid deposition investigations have been concerned with precipitation chemistry in China. The results for precipitation chemistry of China obtained by Chinese and foreign researchers are overviewed in this paper. Major conclusions are: High H^+ concentrations of precipitation have occurred in South and South Western China which have become areas with the highest acidity of precipitation in the world; The pollution of precipitation in China is still sulfur type with a trend to sulfuric-nitrous mixed type; Concentrations of dominant anions (SO_4^{2-} and NO_3^-) and cations (NH_4^+ and Ca^{2+}) in precipitation are much higher than that in Europe and North America; The high acidity and ionic concentration in precipitation at alpine sites and cloud-water in eastern and southern China indicates that upper air has been polluted seriously; Characteristics of precipitation chemistry in different areas of China and the origins of acid rain formation have been discussed; Finally, future research is suggested.

Key words precipitation chemistry; China; acid rain; emissions

Contents

- | | |
|---|--|
| 1 Introduction | 3.1 Precipitation acidity and water-soluble ion concentrations |
| 2 Geographical distributions and trends of precipitation acidity in china | 3.2 Organic components in precipitation |
| 2.1 Precipitation acidity | 3.3 Heavy metals in precipitation |
| 2.2 Trends of precipitation acidity | 3.4 Ground fogs |
| 3 Ground precipitation chemistry | 4 Chemistry of high altitude precipitation and cloud water |
| | 4.1 Precipitation chemistry at mountains |

收稿: 2009 年 1 月

*通讯联系人 e-mail: wxwang99@hotmail.com

- 4.2 Chemical characteristics of precipitation in regional representative sites
- 4.3 High-altitude water in clouds and fogs
- 5 Formation mechanisms of acid rain
- 5.1 Emission trends of acidic precipitation related pollutants in China
- 5.2 Mechanisms of chemical transformations
- 5.3 Interactions between precipitation and aerosol and other pollutants
- 6 Future research on precipitation chemistry in China

1 引言

自然大气是多种气体与悬浮颗粒的混合物,其气体成分主要包括约 78.1% 的 N_2 、20.9% 的 O_2 、少量的 Ar、Ne、Kr、Xe 等几种惰性气体和水汽、 CO_2 、 O_3 、 CH_4 、CO、 NH_3 、 SO_2 及 NO_x 等^[1]。工业革命前,人类活动还不至于对大气组分造成明显的影响,工业革命后,随着人口和经济的快速增长,以化石燃料燃烧为主的人类活动向大气排放了大量气态和固态污染物,改变了大气组分的构成,从而产生了一系列的环境效应,其中人类活动对降水化学成分的影响是人们关注的热点之一。人类活动对降水化学成分的影响主要表现在离子浓度的升高,特别是降水酸性的增加,形成酸性降水。如果降水 $pH < 5.6$,就是通常所说的“酸雨”,包括酸性雨、雪、冰雹、露、雾、霜等多种形式。由于酸性降水对人类及生态系统产生了一系列重大影响,大气降水化学研究一直是大气化学的重要组成部分。

大气降水化学研究可以追溯到 1840s,英国化学家 Robert Angus Smith 在英格兰调查了酸沉降现象,并在 1872 年出版的 *Air and Rain: the Beginnings of a Chemical Climatology* 一书中叙述了世界工业发展先驱城市曼彻斯特郊区降水中含有高浓度 SO_4^{2-} ,形成了“acid rain”,这就是“酸雨”这个词的由来^[2]。在此后几十年间降水酸化问题并未引起人们的重视,直到 1950s,欧洲和北美先后由于长期酸性降水带来的酸性物质沉积,大面积内陆水域鱼类灭绝和森林衰亡,降水酸化问题才引起科学工作者们的重视^[3]。1970s 欧洲和美国先后建立了大气酸沉降监测网,连续观测大气干、湿沉降 (EMEP: www.emep.int, NADP: <http://nadp.sws.uiuc.edu>)。1990s 东亚也组建了东亚酸沉降监测网 (EANET: www.eanet.cc)。我国大规模酸雨监测和研究始于 1970s 末,当时发现长江以

南部分地区出现了酸雨^[4]。为了查明中国酸雨污染的状况,国家环保部门于 1982 年建立了全国酸雨监测网^[5],中国气象局也于 1989 年建立了气象部门的全国酸雨监测网^[6],两大酸雨监测网为中国降水化学研究积累了大量数据,对我国酸雨控制和研究起了重要作用。

广义的大气降水化学研究领域包括酸雨前体物排放、污染物质传输、气相和多相化学过程、降水离子组成及其时空分布、降水化学对生态环境影响、降水污染控制对策等。由于降水化学组成特别是酸度对生态环境影响最为重要,降水酸度及化学组成研究是降水化学研究的重点。本文将主要综述中国近年来在降水酸化形势、化学组成特征、时空分布及酸化机理等领域的研究进展及存在的科学问题。

2 中国降水酸度的地理分布及变化趋势

2.1 降水酸度研究

中国气象局酸雨监测网 2006 年降水酸度的地理分布绘于图 1,由图可见,我国酸雨区目前主要分布于东北地区东南部、华北大部、西南和华南沿海地区及新疆北部地区,大体呈东北-西南走向。在欧、美、亚世界三大酸雨区中,中国的强酸雨区 ($pH < 4.5$) 面积最大,中国长江以南地区是全球强酸雨中心。

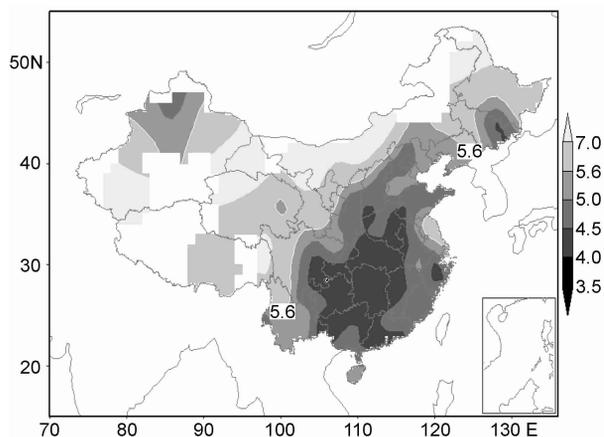


图 1 中国降水 pH 年均值等值线, 2006

Fig. 1 Isopleths of annual mean pH of precipitation in China, 2006

与过去几年相比,2006 年全国区域酸雨特点如下:(1)南方酸雨区范围无明显变化,北方酸雨区继续扩展。北方 1994 年后出现的几个小块酸雨区呈现连成大片的趋势。(2)强酸雨区范围为 1994 年以

* 中国气象局酸雨监测网数据,由汤洁提供。

来最大,但酸度有所减弱。2006年,我国强酸雨区范围为1994年以来最大,并呈现明显的向北扩展的趋势,强酸雨区降水酸度整体上有所减弱。但局部地区降水酸度出现增强的情况。总体来看,与过去几年相比,2006年酸雨形势有所恶化,地理分布也产生一些变化,但也可能是气象因素所致。

由于我国降水监测点较少,又多受城市及工业区的影响,并且采取超低密度制图,所以图1给出的我国降水酸度分布只能反映我国降水酸度大体的形势,不能准确地反映局地降水酸度的细节。为了取得更准确的降水酸度的地理分布,必须按网格增加降水观测点。

2.2 降水酸度变化趋势研究

2000年以来京津地区降水pH值呈较快下降的趋势,大气颗粒物质量浓度的持续下降可能是重要原因之一,机动车尾气排放量的急剧增加也可能是降水酸性增强的另一原因^[7-9]。天津市区1992—2004年的降水pH值变化趋势显示,自1992—2004年,pH值有逐年升高的趋势^[10],表明京津地区各区域趋势不尽相同。河南郑州和商丘至2005年降水pH值持续下降^[11,12]。吉林长春2005年后降水酸化有加重的趋势,而同为吉林中部的四平降水酸度有所减小,两个城市的数据表明吉林中部基本上仍是非酸雨区^[13]。

珠江三角洲地区的广州1998—2004年降水pH值与1992—1997年相比有一定升高,但2001—2004年呈降低的趋势,附近的韶关和汕头也呈现类似规律,而电白2000—2004年降水pH值呈升高趋势^[14,15]。深圳地区1986—2006年pH年均值总体呈一直下降的趋势^[16,17]。上海1983—2004年以来pH值呈波动性变化,1997—2004年酸雨污染趋势加剧^[18]。南宁市降水酸化程度从2002年以后逐年下降,但降水年均pH值仍在5.0左右^[19]。四川2001—2006年各监测点降水pH年均值均低于5,与1996—2000年结果相比pH值有所降低,2006年四川重酸雨区比2005年增加了4个城市^[20]。1997—2006年,重庆各观测点酸雨变化趋势不尽相同,但整体上pH值缓慢下降^[21]。湖南长沙1996—2005年pH平均值为4.21,是全国降水酸度最强的地区之一,2000年后也呈降水酸度升高的趋势^[22]。

地处西北碱性大气环境的新疆乌鲁木齐市降水pH值自2000年后有下降趋势,2006年pH年均值为

5.29^[23]。新疆伊犁2000年后降水pH年均值明显下降,至2004年已经低至4.45^[24]。章典等^[25]的研究表明,青藏高原降雨常呈弱碱性,1987—1988年平均pH值为8.36,而1997—1999年为7.5。在格尔木和西宁的研究也表明,1990s之前降水pH值在8.0附近,之后pH值虽有明显降低,但仍以碱性为主^[26]。以上研究表明青藏高原存在着大面积碱性降水。

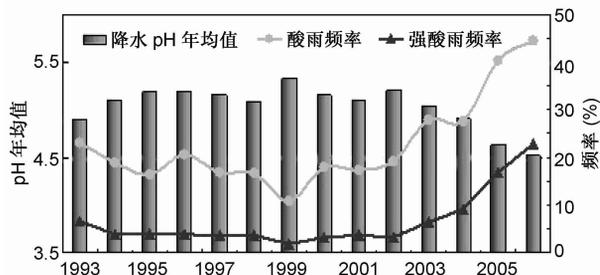


图2 1993—2006年中国降水pH年均值、酸雨频率年际变化*

Fig. 2 Trends of annual mean pH of precipitation, acid rain frequency and severe acid rain frequency in China (1993—2006)

中国气象局酸雨监测网数据表明,十几年来我国酸雨发展状况大致经历两个阶段:1980s到1990s中期为我国酸雨急剧发展期,1990s中后期到21世纪初总的趋势是进入相对稳定期^[6]。但2002年后,无论是降水酸度、酸雨频率还是强酸雨频率,均呈上升趋势,至2006年酸雨形势最为严重(见图2)。

总之,虽然近年来我国各地区降水pH值变化趋势不尽相同,但总体上我国降水酸度趋势如图2所示以酸度升高为主。上述降水酸度趋势分析结果可以代表全国总体降水历史发展趋势,但不能反映局地变化。今后,全国降水和局地降水酸度的变化方向将决定于SO₂和NO_x酸性气体以及颗粒物和NH₃的排放量的相对削减和增长。

3 地面降水化学研究

地面降水化学组成数据是酸沉降研究和控制的基础,历来受到世界各国政府和研究者的重视。中国环境保护部酸雨监测网的站点、中国气象局监测网的少数站点和EANET在中国的站点进行了长期的降水化学组成分析,此外,还有很多研究者做了大量研究。

3.1 降水酸度及水溶性离子浓度研究

* 中国气象局酸雨监测网数据,由汤洁提供。

中国北方地区普遍存在大气污染严重、降水中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 浓度高的情况,但由于 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 等碱性离子浓度比较高,所以降水酸度并不高。2004 年北京市区降水 pH 年均值为 5.52, SO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度均值分别高达 $521 \mu\text{eq L}^{-1}$ 和 $82.8 \mu\text{eq L}^{-1}$, 明显高于其它许多城市。 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 浓度在近十年中总体升高, $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 当量比有缓慢降低的趋势。由于北京地区总悬浮颗粒物(TSP)的有效控制,钙沉降量近十年来明显下降,这也是北京降水 pH 值下降的原因之一^[18,27]。而北京北部上甸子本底站 2004 年降水 pH 年均值为 4.41, 低于当年北京市区所测结果 (5.52), 上甸子降水 SO_4^{2-} ($161.5 \mu\text{eq L}^{-1}$)、 NO_3^- ($72.2 \mu\text{eq L}^{-1}$) 浓度也低于北京市区^[9]。河南降水仍为典型的硫酸型, NH_4^+ 和 Ca^{2+} 浓度之和占阳离子总量的 65%^[28]。王赞红等^[29] 观测到河北石家庄市雪水 pH 平均值为 6.46, 阴离子以 SO_4^{2-} 为主, NO_3^- 比较少, 阳离子以 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 为主, 降雪中不溶物形态表明颗粒主要来自燃料燃烧和裸地起尘。

作为干旱半干旱地区, 中国西北及青藏高原地区空气中存在大量碱性浮尘, 降水无人污染状况下应该呈碱性。Xu 等^[30] 研究了新疆乌鲁木齐 2001—2005 年降水 pH 值和化学成分, 期间 pH 平均值为 6.86, 降水中 SO_4^{2-} 浓度高达 $414 \mu\text{eq L}^{-1}$, 而 NO_3^- 浓度仅为 $24 \mu\text{eq L}^{-1}$, 属于典型的硫酸型降水。章典等^[25] 对青藏高原多个站点降水做了长期研究, 1987—1988 年降水 pH 值为 8.36, 1997—1999 年降到 7.5, 但仍然呈弱碱性, 属于典型的碱性降水。青藏高原作为北半球空气污染最轻的地区之一, 虽然降水中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 浓度仍然很低, 但 1980s 以后随人类活动增加, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 浓度升高趋势明显, pH 值明显降低。拉萨东北 220km 处那木错地区 2005 年 8 月至 2006 年 8 月降水平均 pH 值为 6.38。该研究点降水更多地受附近那木错盐湖及干盐湖的影响, 由于周边牧民习惯用牲畜粪便作燃料及牲畜粪便散发 NH_3 等影响, 降水中 NO_3^- 与 NH_4^+ 浓度高于拉萨, 这可能也是拉萨地区降水中 NO_3^- 当量浓度高于 SO_4^{2-} 、出现我国少有的硝酸型降水的原因之一^[31]。青海格尔木和西宁两地 1990—2000 年间降水与 1988 年相比, 大部分离子浓度明显升高, 特别是 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 等与人为污染密切相关的离子^[26]。甘肃嘉峪关市 2002 年降水 pH 值范围为 8.35—9.24, 2003 年降水 pH 值范围为 7.7—8.72,

2004 年降水 pH 值范围为 8.03—8.54, 均呈碱性^[32]。

2005 年, 庄国顺等^[33] 在上海所做的研究发现降水 pH 年均值只有 4.49, 酸度比 1997 年增加了 15 倍, 最低 pH 值只有 2.95, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 浓度分别为 $199.59 \mu\text{eq L}^{-1}$ 、 $49.80 \mu\text{eq L}^{-1}$, 对降水化学成分的进一步分析说明上海已经是世界上大气污染比较严重的城市之一。1990—2005 年间上海降水 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 当量比逐年下降, 仍属于混合型污染, 上海降水中污染物主要来源于本地和中长尺度传输^[18]。Tu 等^[34] 研究了南京 1992—2003 年降水化学变化趋势, pH 值自 2000 年来下降趋势明显, 2003 年低于 5, 1992—2003 年间 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度分别为 $241.78 \mu\text{eq L}^{-1}$ 、 $39.55 \mu\text{eq L}^{-1}$, 南京降水中 SO_4^{2-} 浓度呈下降趋势, 而 NO_3^- 浓度呈上升趋势, 2003 年 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 当量比降至 6 左右, 可能是工业粉尘减排和城市裸露土壤减少导致降水中 Ca^{2+} 浓度逐年降低。2002—2003 年太湖地区 3 个研究点中有 2 个 pH 年均值低于 5, 3 个研究点 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 平均浓度分别为 $162.36 \mu\text{eq L}^{-1}$ 、 $41.90 \mu\text{eq L}^{-1}$, 并且 NO_x 影响有逐年增加的趋势^[35]。在 Zhang 等^[36] 2004 年的研究中, 浙江金华降水 pH 年均值只有 4.54, SO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度分别为 $116.91 \mu\text{eq L}^{-1}$ 和 $36.98 \mu\text{eq L}^{-1}$, 并认为人为源分别占 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的 98.8% 和 99.9%。2002 年浙江舟山群岛酸雨频率为 88%, 2003 年为 86%, SO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度分别为 $178.3 \mu\text{eq L}^{-1}$ 和 $28.20 \mu\text{eq L}^{-1}$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 当量比约为 6, 高于浙江内地, Cl^- 浓度也比较高, 海盐影响明显^[37]。Zhang 等^[38] 于 2000—2002 年研究了黄海千里岩岛和东海嵎泗群岛降水的 pH 值和部分离子成分, 两地降水 pH 年均值分别为 4.81 和 4.50, 并具有明显的海洋源特征, 湿沉降比干沉降能带入更多 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 PO_4^{3-} 和 SiO_2^- 等营养物质。

2003—2004 年, 刘君峰等^[39] 在广州的研究表明降雨 pH 年均值为 4.37, 酸雨频率高达 85%, 期间 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 当量比已经由 1985—1990 年间的 8.62 降低为 2003—2004 年间的 3.04, 同时, 降水中 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 浓度也呈下降趋势, 而 NO_3^- 和 NH_4^+ 浓度呈上升趋势。结合深圳的研究成果, 说明珠三角地区的大气环境表现出由燃煤型污染向燃油型污染转变的趋势, 同时进一步分析认为严重的降水酸化现象是局地污染与中、长距离输送叠加的结果^[14,16,17,40]。赵卫红^[41] 研究了福建 23 个城市 2004 年的降水数

据,全省降水 pH 年均值 < 5.6 的城市比例呈逐年上升趋势,酸雨区主要分布在闽东南沿海,酸雨类型主要为硫酸型。Wai 等^[42]研究了香港降雨中离子浓度与雨滴粒径的关系及机理,发现不同场次降雨的不同水溶性组分分布趋势相似。

四川各监测点 2001—2005 年降水中, SO_4^{2-} 是主要阴离子, Ca^{2+} 和 NH_4^+ 是主要阳离子,四川降水仍然是硫酸型^[20],而和我国其它大部分大城市类似,成都市区降水有从硫酸型迅速向混合型转变的趋势^[43]。贵州 2002 年降水 pH 年均值为 5.38,个别城市低至 4.31,主要是硫酸型降水污染,且冬季酸雨出现频率比较高^[44]。段浩等^[45]研究了 2003—2004 年四川南充市市区、近郊和远郊的降水,距离市区越近,酸雨频率、降雨酸度、 SO_4^{2-} 浓度、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 当量比越大, $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ 当量比越小。湖南长沙 2005 年降水 pH 值为 4.02,酸雨频率为 98.0%,1996—2005 年间 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 当量比逐年降低,2005 年为 3.93^[22]。

由以上诸多研究者所得结果可以看出,我国北方地区特别是环渤海诸省市,虽然大气 SO_2 、 NO_x 浓度高,降水中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 浓度也很高,但因被 Ca^{2+} 和 NH_4^+ 中和而降水酸性不强。相反的是长江以南广大地区和四川盆地降水中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 虽系中等浓度,但降水酸性最强,形成了我国的主要酸雨区。青藏高原和西北广大地区酸性气体释放强度很小,气候干旱,大气碱性颗粒物浓度高,所以降水呈碱性或接近中性。我国城市及其近郊多受高架排放源影响,降水一般较乡村略酸。王文兴等^[46,47]对于中国降水化学出现的这些独特现象,综合考虑酸性气体排放、大气降水量、土壤酸碱性等因素进行了系统的研究,阐述了中国不同区域酸雨的形成因素。

3.2 降水有机组分研究

世界各地的降水都存在有机酸,虽然通常认为降水酸度主要来自硫酸和硝酸等强酸,但是多年来的实测结果表明,有机弱酸也对降水酸度有贡献,有时在某些僻远地区,有机酸可能成为降水的主要致酸成分^[48]。除了有机酸之外,降水中通常还含有其它有机物,对于这些有机物的研究也有助于降水酸度形成机制及其它大气污染相关机理的研究。

胡敏等^[49]分析了 2003 年 5—11 月在北京市区采集的降水样品,其中,甲酸 ($4.62 \mu\text{eq L}^{-1}$)、乙酸 ($4.60 \mu\text{eq L}^{-1}$) 和草酸 ($1.17 \mu\text{eq L}^{-1}$) 是主要的水溶性有机酸,占阴离子总量的 2%,夏季有机酸浓度比

较高。胡敏等^[50,51]还研究了深圳 2004—2005 年降水中的有机酸,降水总有机碳 (total organic carbon, TOC) 平均浓度为 $640.41 \mu\text{eq L}^{-1}$,其中检测出 7 种低分子量有机酸,对降水总自由酸度贡献为 5.0%,高于北京 (< 1%)。2004 年和 2005 年深圳降水中甲酸、乙酸和乙二酸三者浓度之和分别为 $11.79 \mu\text{eq L}^{-1}$ 和 $11.83 \mu\text{eq L}^{-1}$,分别占当年阴离子总量的 5% 和 8%,高于北京降水中有有机酸占阴离子总量的比例,说明有机酸对深圳降水的影响更大,这是由于深圳地处亚热带林木繁茂地区,植被有机物排放量大,同时太阳辐射强烈、光化学过程活跃。2003—2004 年间广州降水中水溶性有机物 (DOC) 为 3.9mg L^{-1} ,约占总化学成分成分的 30.6%,在雨水 pH 值低于 5 时,雨水中的 DOC 值与 pH 值有明显的负相关趋势,这表明雨水中的有机物对低 pH 值雨水的酸度有较大贡献^[40]。贵阳 2005 年秋季降水中有有机酸占总阴离子的 1.4%,对降水自由酸度平均贡献为 23.2%,甲酸、乙酸和草酸为主要有机酸,质量分数分别为 $(0.2—4.5) \times 10^{-6}$ 、 $(0.6—5.3) \times 10^{-6}$ 和 $(0.1—4.9) \times 10^{-6}$,比同纬度的美国洛杉矶高,可能有至少 3/4 的甲酸和 1/2 的乙酸来源于人类活动^[52]。总的来看,与北方地区相比,我国南方植被排放有机物更多,光化学反应也更强,所以降水中有有机酸浓度高一些,云南丽江玉龙雪山降水中有有机酸甚至是第一位的 H^+ 提供者^[53]。

Zhang 等^[54]研究了以华北平原为主的 15 个站点的溶解性有机氮 (DON) 沉降,其中降水中 DON 的平均浓度为 $111 \mu\text{mol L}^{-1}$,占 DON 全沉降的 68%,比世界其它地方的研究结果高得多。Mu 等^[55]研究了北京冬季降雪中的羰基硫 (COS),COS 浓度为 $16.8—145.2 \text{ng L}^{-1}$,处于超饱和状态,并远高于 1987 年 Belviso 等在法国所做的研究。湿沉降是空气中多环芳烃 (PAHs) 的重要去除方式,空气中一半以上的 PAHs 是通过降水去除的。王静等^[56]分析了 2004 年三月浙江杭州的一场降雨,雨水中 PAHs 浓度为 2157ng L^{-1} ,Phen 的相对含量最高,其次为 Fl、Py 和 Flur,说明湿沉降主要去除 3 环化合物。全氟辛酸磺酸 (PFOS) 和全氟辛酸 (PFOA) 是很多全氟有机化合物在自然界和生物体内的最终降解产物,具有难降解性、生物累积性和多种毒性,目前在全球环境中已经被广泛检出。Liu 等^[57]研究了沈阳市降雪中的 PFOS 和 PFOA 的浓度,平均值分别为 2.0ng L^{-1} 和 3.6ng L^{-1} ,郊区浓度高于市区,市中心区域内的 PFOS 和 PFOA 可能具有共同的来源。

降水中有有机酸主要来自林木释放和人为源排放的有机物的大气光化学反应,我国南方林木茂密,光照强,所以通常南方降水中有有机酸浓度高于北方。至于降水中如 POPs 等其它有机物,目前我国对其研究不多。鉴于有机物在降水化学中的重要作用,降水中有有机物的监测分析及其液相化学转化尚待深入研究。

3.3 降水中重金属研究

降水中重金属元素的研究对深入研究大气圈中重金属元素的循环、酸沉降-重金属复合污染的化学作用机制以及维护该地区的大气环境质量具有重要意义,但由于降水中重金属含量低,对分析手段要求高,以前受到的重视程度不够,所以国内研究还比较少。

降水对大气中汞具有重要的清除作用。Tang 等^[58]采集了南京城郊 2006 年 12 月份的雾水样品,其中汞浓度平均值为 $5.47\mu\text{g L}^{-1}$,在雾的稳定期汞浓度比较高,与其它污染物的相关性分析表明,Hg 浓度与 CO 的相关性最高,高达 0.939,与总烃和 PM_{10} 也呈正相关,表明这些污染物可能来自煤的燃烧。贵州是中国汞污染最严重的地区之一,Guo 等^[59]于 2006 年在贵州乌江盆地的研究表明,5 个监测点降水中总汞年平均浓度和年沉降通量分别为 $49.5\mu\text{g L}^{-1}$ 和 $34.7\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$,甲基汞的年平均浓度和沉降通量分别为 $0.25\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.18\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ 。1996 年,贵阳雨水中总汞平均浓度为 33ng L^{-1} ,年沉降通量为 $39\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ ^[60]。

王艳等^[61]于 2006 年测定了泰山山上和山下降水中的重金属元素。在山上和山下降水中浓度分别为 Zn $92.94(70.41)\mu\text{g L}^{-1}$ 、Fe $29.36(10.75)\mu\text{g L}^{-1}$ 、Al $18.87(17.92)\mu\text{g L}^{-1}$ 以及 Mn $10.11(11.81)\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,As、Pb 等相对含量较低,各种重金属浓度明显高于国内外其他站点,重金属污染较重,山上受区域影响及山下受局地污染源影响明显。Liu 等^[62]研究了 2000—2002 年黄海千里岩岛和东海嵎泗群岛 Cu、Pb、Cd 和 Zn 的干湿沉降,两地均呈现降水中浓度与降雨量成反比的季节变化;Cu、Cd 和 Zn 的湿沉降量高于干沉降量,而 Pb 的干沉降量高于湿沉降量,两地比较,黄海千里岩岛重金属沉降量高于东海嵎泗群岛。龚香宜等^[63]于 2004 年 7 月至 2005 年 7 月对东海福建沿海兴化湾的研究也证明了 Cu、Cd 和 Zn 湿沉降量高于干沉降量,而 Pb 干沉降量高于湿沉降量。兴化湾 Cu、Pb、Cd 和 Zn 的年湿沉降量分别为 $14.69\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $1.96\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $1.01\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 100.27mg

$\cdot\text{m}^{-2}$,远高于 Liu 等^[62]在黄海和东海所做的研究。

我国现有的两大降水监测网均未将重金属列为必测项目,只有个别研究者做过少量重金属研究工作。大气 Hg 是环境中 Hg 的重要来源,国外非常重视,例如美国就设立了全国大气 Hg 监测网,进行 Hg 的干湿沉降监测,我国应将 Hg 列入大气干湿沉降的必测项目。

3.4 地面雾水研究

雾与云相比,雾是在较低的气团中形成的,所以更能够反映局地排放对近地面的影响,污染的雾对人体健康及地表环境也有直接影响。

迪丽努尔·塔力甫等^[64]于 2003—2005 年在距乌鲁木齐市 58km 的南山地区进行的研究表明,南山地区雾水总离子浓度在春季较高, SO_4^{2-} 浓度明显高于东京乘鞍山和美国洛杉矶,较高的 SO_4^{2-} ($1434\mu\text{eq L}^{-1}$)、 NO_3^- ($122\mu\text{eq L}^{-1}$) 浓度等说明人为污染严重。因为乌鲁木齐市空气中碱性颗粒物较多,雾水 pH 值(6.35)高于东京乘鞍山和美国洛杉矶。闫琰等^[65]对四川成都市区冬季一场雾的分析发现,雾水样品 pH 值在 6—7 之间, SO_4^{2-} 浓度($608\mu\text{eq L}^{-1}$)最高,并且除 NO_3^- ($24\mu\text{eq L}^{-1}$) 外雾水中各种离子浓度均高于雨水。罗清泉等^[66]在 1991 年对重庆雾水的研究中,主城区、近郊区、远郊区雾水 pH 值分别为 4.27、4.94 和 7.22,2003 年分别为 4.59、5.28 和 6.63, SO_4^{2-} 是重庆雾水中主要的阴离子, Ca^{2+} 和 NH_4^+ 是主城区和远郊区主要的阳离子, Ca^{2+} 是近郊区主要阳离子,雾水离子浓度主城区 > 近郊区 > 远郊区;与 1991 年相比,重庆雾水中离子浓度呈下降趋势。Liu 等^[67]于 2001 年 11 月至 2002 年 10 月研究了云南西双版纳热带雨林中的雾水和雨水,两者平均 pH 值分别为 6.78 和 6.13,同时期两者 pH 值相关性明显,雾水中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度分别为 $27.2\mu\text{eq L}^{-1}$ 和 $30.7\mu\text{eq L}^{-1}$,各种离子浓度明显高于雨水中浓度。朱彬等^[68]的研究表明西双版纳地区城区、郊区雾水 pH 值分别为 6.32、8.34,雾水中 F^- 浓度远高于我国其他地区,总离子浓度城区比郊区高很多,并与雾滴粒径呈反相关变化趋势。李一等^[69]于 2006 年 12 月在南京城区分时段采集的一场雾水 pH 值范围为 4.24—7.27,平均为 5.63,电导率为 $857.84\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 当量比为 4.95,与同时期雨水相比雾水中污染物浓度和 pH 值更高;同时期汤莉莉等^[70]测得南京郊区雾水 pH 值为 5.71,电导率($810\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)是全年雨水平均值的 4.8 倍,

大气中污染物浓度变化与雾的生消基本同步。

地面雾水的离子浓度一般远高于雨水,城区高于郊区、乡村,雾水 pH 值受当地自然和社会环境的影响规律与地面降水基本一致。我国对地面雾水的研究很少,分析项目也多仅限于常规离子分析。

由以上研究可见,几年来研究者在中国大气降水化学研究方面取得了很多成果。但由于中国地域辽阔,气候地理环境各异,降水化学组成及成因也相差很大,即使在同一地区,城市与郊区差别也很大。而目前我国降水化学监测和研究多在城市及其周边地区,区域代表性较差,在分析项目方面多侧重于酸度,对其它化学成分进行长期监测和研究较少,揭示降水化学组成特征方面仍有不足。所以,要全面了解我国不同地区不同季节的降水化学特征仍需要做大量工作。

4 高空降水及云雾水化学研究

4.1 高山站降水化学研究

高山降水化学研究能在一定程度上反映当地大气污染的背景值和污染物的长程传输,也具有比较好的区域代表性。为了查明我国高山地区酸沉降水平、来源、形成机制和区域性降水化学特征以及区域性酸性物质的传输,许多研究者在我国有代表性的山上进行了降水化学研究(见表 1 及图 3)。

表 1 部分区域代表性观测站降水 pH 值及离子浓度 ($\mu\text{eq L}^{-1}$)

Table 1 pH and ion concentrations in precipitation at some regional representative sites ($\mu\text{eq L}^{-1}$)

site	duration	altitude/m	pH	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	F^-	NH_4^+	Ca^{2+}	K^+	Na^+	Mg^{2+}	$\frac{\text{SO}_4^{2-}}{\text{NO}_3^-}$	$\frac{\sum_{+}}{\sum_{-}}$	total ions conc.	ref
泰山	2004.7—2007.7	1 530	4.61	146.1	36.33	17.18	5.99	98.78	69.17	8.44	23.98	9.09	4.0	0.9	439.6	71—73
雷公山	2003	1 630	4.44	75	26	4	1	33	25	4	3	5	2.9	0.6	212.3	76
铁山坪	2003	1 320	4.1	184	35	11	5	76	58	8	3	9	5.3	0.6	468.4	76
瓦里关山	1997	3 810	6.38	24	8.3	6.1	—	45.5	34	3.8	8.7	12.1	2.9	2.5	142.9	75
乌鲁木齐河谷	2003	3 551	6.99	52.97	9.63	16.47	—	25.17	174.2	4	19.02	18.14	5.5	3.2	319.7	74
丽江玉龙雪山	1993	3 240	4.89	9.14	3.19	4.65	—	4.71	6.14	0.69	0.70	2.14	2.9	0.9	44.3	53
拉萨	1998—2000	3 658	7.5	5.2	6.9	9.7	0.4	14.3	197.4	5.14	11.2	10.9	0.8	17.5	261.2	25
龙凤山	1991—1997	331	5.18	46.4	22.6	25.6	16.8	50	41	3.85	6.09	9.88	2.1	1.3	228.8	138
上甸子	1989—1997	287	5.33	90	88.6	38.6	34.2	115.6	144.6	12.1	9.57	22.2	1.0	1.5	560.1	138
临安	1985—1997	131	4.33	107	25	26.5	21.6	63.9	20	4.62	6.52	3.3	4.3	0.6	325.2	138
流溪河	2003	500	4.67	80	11	22	6	22	54	8	30	14	7.3	0.8	268.4	76
蔡家塘	2003	450	4.33	155	60	11	7	112	60	10	7	10	2.6	0.8	478.8	76
六冲关	2003	450	4.89	255	18	7	8	51	155	18	8	38	14.2	0.8	570.9	76

1. This table only shows concentrations of major ions, not includes other ion concentrations detected in the researches. 2. —means not detected.

2003 年 4 月至 2004 年 2 月, Zhao 等^[74] 在新疆乌鲁木齐西南方向的乌鲁木齐河谷地区进行了高山与地面降水的对比研究。地面点和高山点 pH 平均值分别为 7.27、6.99, 同时期乌鲁木齐市 pH 值为 6.86。Ca²⁺ 和 SO₄²⁻ 是两个站点的主导离子, 高山站

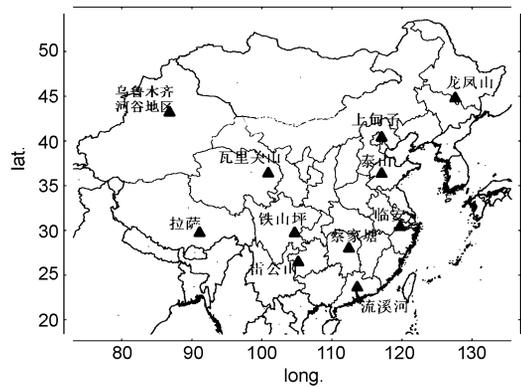


图 3 部分区域代表性观测站分布

Fig. 3 Geographic distribution of regional representative sites

泰山是我国东部地区的制高点, 泰山降水化学观测对研究该地区对流层内污染物的传输与转化以及东北亚地区酸性物质的输送具有重要的科学意义。王艳等^[71—73] 于 2004 年 7 月—2007 年 7 月在泰山进行了长期的降水化学研究。在此期间泰山降水 pH 平均值为 4.61, 离子总浓度平均为 $428.99 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$, 降水污染比较严重, SO₄²⁻、NH₄⁺ 和 Ca²⁺ 是泰山降水中主要离子。SO₄²⁻ 的平均浓度远高于 NO₃⁻, 同时 NH₄⁺ 浓度高于 Ca²⁺, 说明该区域 NH₄⁺ 污染源较强, 大气及颗粒物中的硫氧化物、氨和铵盐对降水酸度起着主要作用。

点降水中 Ca²⁺、SO₄²⁻ 浓度分别为 $174.19 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $52.97 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$, 地面站点分别为 $257.27 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $63.86 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ 。与高山站点相比, 地面站点受人为污染影响更为明显。瓦里关本底站是由我国政府和全球环境基金 (GEF) 共同投资在青海省境内瓦里关

山顶建设的内陆高原型大气本底基准观象台。汤洁等^[75]研究了 1997 年瓦里关站的降水化学(见表 1), 年平均 pH 值和电导率分别为 6.4 和 $14.8\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 降水中主要离子依次为 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Mg^{2+} 等, 与丽江地区相比各离子浓度稍高。 SO_4^{2-} 是该地降水中的主要致酸物质, $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 当量比约为 3:1。 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 浓度升高时降水的 pH 值也升高, 说明在我国北方地区碱性气溶胶对降水的中和作用不容忽视。瓦里关和乌鲁木齐河谷地区降水化学特征明显地反映了我国西北及青藏高原降水中 Ca^{2+} 浓度较高的特点。

中挪合作“中国酸沉降观测与研究”项目 (IMPACTS) 于 2001—2003 年在中国南方和西南酸雨控制区内的重庆铁山坪、贵州六冲关和雷公山、湖南蔡家塘、广东流溪河进行了研究, 其中铁山坪和雷公山是高山点, 其余测点也具有比较好的区域代表性。铁山坪和雷公山降水明显酸化, SO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度均比较高, 特别是距离重庆市较近的雷公山降水中 SO_4^{2-} 浓度年均值高达 $184\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$ 。这 5 个站点的 NH_4^+ 浓度约是 NO_3^- 浓度的两倍, SO_2 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 远高于北美和欧洲类似站点。该研究证明了中国大气污染物浓度非常高, 并且大气污染物长程传输对乡村背景站点的影响非常明显^[76]。

四川盆地是中国酸雨污染最严重的地区之一。柳泽文孝等^[77,78]从 1998 年开始在位于四川省中西部的峨眉山不同高程设置雨水采集点进行的研究表明, 峨眉山冬季降水中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度较高, 从山顶到 2 600m 附近高程范围内降水 ($\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$) 浓度变化不大, 2 600m 以下随着高度的降低而增加。缙云山自然保护区污染物浓度常常成为重庆市酸雨对照分析的本底。魏虹等^[79]于 1998—1999 年对该地区降水进行了分析研究, 结果表明, 缙云山降水 pH 平均值为 5.23, 电导率平均为 $33.90\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 酸化程度低于重庆市区和南方其它酸雨区域。 SO_4^{2-} 占阴离子总量的 84.61%, SO_4^{2-} ($212.85\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 NO_3^- ($14.02\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$) 浓度略低于重庆市区, 属于典型的硫酸型降水; NH_4^+ ($142.47\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 Ca^{2+} ($80.78\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$) 占阳离子总量的 77.36%, 极大地中和了阴离子对雨水的酸化作用。

于涛^[80]在位于广州市区内的白云山所做的研究证明了广州降水污染表现出由硫酸型向硝酸型转化的趋势。1994—2004 年间, 白云山降水 pH 年均

值整体稳定, 平均值为 4.45, 酸雨频率为 87.6%。白云山降水中 SO_4^{2-} (2004 年为 $245\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$) 浓度近年来呈下降趋势, 而 NO_3^- (2004 年为 $94.6\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$) 呈升高趋势, $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 当量比已经由 1994 年的 13 下降为 2004 年的 2.6。黄健等^[81]于 1999 年 1—10 月分别在白云山海拔 50m、210m、270m 处采集了降水样品, 发现随高度的增加降水 pH 值减小, 酸雨和强酸雨频率增加, SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 在降水中的比例下降, 而 NO_3^- 和 NH_4^+ 比例明显增加, 对山上降水酸度的影响相对增大。吴兑等^[82]分析了 1999 年 1 月和 2001 年 2—3 月粤北南岭大瑶山区海拔 815 m 处的降雨, 发现酸雨频率达 88%, 平均 pH 值为 4.73, 电导率为 $22.15\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 雨水中离子浓度低于雾水, SO_4^{2-} ($120\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$)、 Ca^{2+} ($92\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$) 分别是雨水中浓度最高的阴阳离子, $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 当量比约为 15。黄海洪等^[83]对广西大明山海拔 1 500m 处降水的研究表明, 大明山 1991—2001 年降水 pH 值为 5.13, 低于广西平均值, 酸雨频率为 64.7%, 与附近地面点降水进行对比, 地面点酸度略高。离子组成中, 高山点与地面点降水中 SO_4^{2-} (高山 $132\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$, 地面 $165\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 Ca^{2+} (高山 $193.2\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$, 地面 $93.8\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$) 分别是首要的阴阳离子, 地面点 SO_4^{2-} 的比例明显大于高山站, 高山点和地面点 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 当量比分别约为 6 和 8。

1987—1993 年中美双方合作在云南丽江玉龙雪山进行了降水观测, 1993 年结果见表 1, 玉龙雪山降水中主要无机离子浓度均比较低, 说明受人为污染影响较小, 但自从 1987 年来也呈现降水 pH 值下降的趋势。由于玉龙雪山地处低纬度地区, 周围植被茂密, 有机酸是最重要的 H^+ 提供者^[53]。

由于山上观测研究费用高、工作条件差, 我国对高山降水研究与地面降水研究相比工作甚少, 长期系统的工作更少, 缺乏系统观测数据, 对当地生态环境保护特别是针叶林保护非常不利。

4.2 区域代表性站点降水化学特征研究

本文选取了部分近年来中国各地区有区域代表性站点的降水研究结果来说明全国降水化学背景的现状和区域特征, 站点地理分布见图 3, 降水化学分析结果见表 1。除中国西北地区外, 其它背景站点降水 pH 值都小于 5.6, 特别是中国南方降水酸化明显, 而北方的泰山降水酸性也比较强, 甚至超过泰山周围其它平原地区, 说明这些站点降水受区域工业和人口密度影响较大, SO_2 高排放强度使部分山上

降水严重酸化。泰山和铁山坪 SO_4^{2-} 浓度高于我国东部和南部地区地面降水的一般水平,相当于欧洲和北美的 4—5 倍。各站点降水总离子浓度相差较大,也能较好地反映站点所在区域的大气污染状况;污染严重地区 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度都比较高,例如距离大城市较近的铁山坪(重庆)和上甸子(北京)。北方站点 $(\text{Ca}^{2+} + \text{NH}_4^+)/(\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$ 当量比值普遍大于南方站点,特别是西北地区站点 Ca^{2+} 浓度更高,所以即使在 $(\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$ 比较高的情况下,因为高浓度 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 的中和作用,北方站点 pH 值也不会太低。东部距离海洋更近的站点 Cl^- 浓度高于内陆地区大部分站点,说明受海洋影响明显。

为了比较各地区降水中主要碱性离子 Ca^{2+} 和 NH_4^+ 对 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的中和作用,现引入 pA_i 概

念^[84]。与 pH 定义类似, pA_i 定义为降水中非海盐 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 当量浓度和的以 10 为底的负对数, pA_i 与 pH 关系图可以较好地表征降水中 $(\text{nss-SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$ 、 $(\text{Ca}^{2+} + \text{NH}_4^+)$ 和 pH 值三者之间的关系。EANET 位于中国的 3 个乡村监测站点 2001—2004 年降水 pA_i 值与 pH 值关系见图 4^[84]。西安渭水源和重庆缙云山降水 pA_i 都很低,说明两地降水中 $(\text{nss-SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$ 都比较高,但由于渭水源降水中 Ca^{2+} 等碱性离子的大量存在中和了降水中的酸性物质,所以渭水源 pH 值高于缙云山点。厦门小坪降水中 pA_i 大于渭水源与缙云山,说明当地降水中 $(\text{nss-SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$ 比较低,而小坪诸多以夏季降水样品为多的数据点位于右下方,说明厦门降水酸度除受硫酸和硝酸影响外,受光化学反应生成的有机

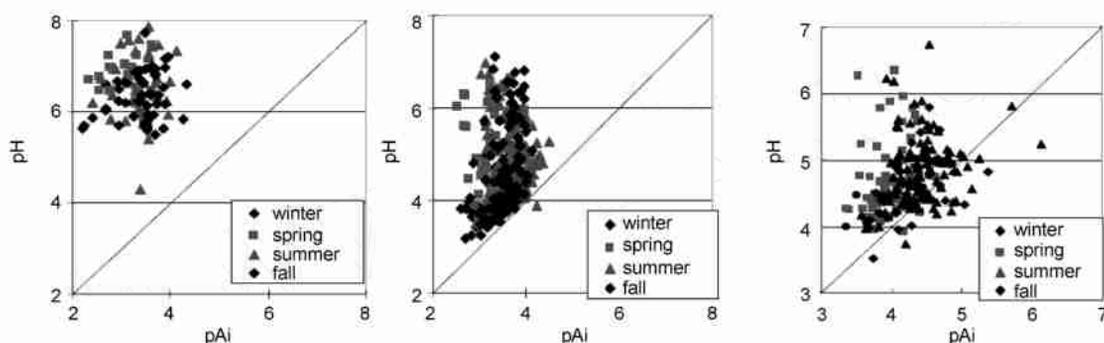


图 4 EANET 中国区三个站点 2001—2004 年降水 pH 值与 pA_i 值关系^[84]

Fig. 4 pH versus pA_i at selected EANET monitoring sites in China (2001—2004)^[84]

酸影响也比较大。

4.3 高空云雾水研究

降水被污染的过程通常可分为云内雨除过程和云下冲刷过程,前者包括酸性气体、大气颗粒物等被云水吸收的过程,后者包括云下大气颗粒物和气体被水清除的过程。由于酸性降水是上述两个过程的产物,所以研究各个过程对酸性降水形成的影响都很重要。同时,针对云雾水化学的研究也有助于研究降水污染的长程传输。

航测是研究高空云雾水的重要方法之一,但由于航测对人员、技术和财力等要求比较高,近年来国内针对降水酸化而作的航测研究比较少。雷恒池等^[85]根据 1985—1993 年在我国 10 个省市飞机观测的云水化学资料,分析了不同天气系统对我国云、雨水化学特征的影响。我国云水酸化程度从 1985 年以后逐年加强。研究期间,我国北方地区云水 pH 平均值 > 6.0 ,南方地区云水酸性较强,大部分地区

pH 平均值小于 5.0。北方地区与西南地区云水中 SO_4^{2-} 与 NH_4^+ 分别是主导的阴阳离子;而华中华南地区 NH_4^+ 是主要的阳离子, $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 当量比仅为约 1—3,不及华北高。我国西南地区和华中、华南地区云水酸化特征及酸雨形成过程有明显的差别。云水酸度空间分布方面,西南地区云下部比上部酸度高,受局地源的影响明显。华中、华南地区云水酸度随高度分布无明显差别。我国云雨酸化特征,既有区域性特征,又有局地性特征,不能仅用一种酸雨模型来研究我国的酸雨问题。任阵海等^[86]于 1993 年 5 月在赣、湘地区航测采集了 71 份云水样品,其中 80.3% 的样品 pH 值 < 5.6 ,44% 的样品 pH 值 < 4.5 ,pH 值在 3.5—4.0 的样品数占 23%,pH 值在 5.0—6.5 的样品数占 25%,pH 值和化学组成具有明显的地域特征。

高山站点采集的云雾水也能在一定程度上反映低层云的化学特征,从而有助于了解当地降水化学

的真实情况。林长城等^[87]于 2003 年在福建九仙山进行了为期一年的云雾水和雨水监测,发现九仙山云雾水和雨水严重酸化,pH 年均值分别为 3.94 和 4.49,而 1989 年为 6.19 和 6.04。2003 年九仙山降水酸度远高于除厦门外的其它 13 个福建城市。九仙山云雾水和雨水受海洋因素影响明显,阴离子以 Cl^- 、阳离子以 NH_4^+ 为主,云雾水的致酸离子与碱性离子比值明显大于雨水。吴兑等^[88]在海拔 800 余米的南岭大瑶山云岩雾区对浓雾进行的研究发现酸雾频率达 51%,在雾水中浓度最高的阴离子是 SO_4^{2-} ,其次是 NO_3^- ;阳离子中 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 浓度最高。雾水中离子浓度均远高于雨水中,但因为雨水中 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 浓度低,雨水酸性更强,雾水中的 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Mg^{2+} 有明显的富集现象。

5 酸雨形成机理研究

5.1 全国酸性降水相关污染物排放历史趋势

SO_2 和 NO_x 是形成酸性降水最重要的致酸前体物, NH_3 、烟尘及工业粉尘是中和降水酸性的重要物质。由图 5 可见,2002 年后 SO_2 和 NO_x 的排放量逐年增加,这意味着降水酸度会逐渐升高,但另一方面,气态 NH_3 的排放也一直呈上升态势, NH_3 对降水的中和作用也逐年增加,这一因素部分抵消了由 SO_2 和 NO_x 排放量增加引起的降水酸性升高,但 NH_3 排放量的增长速度低于 SO_2 和 NO_x ,而富含碱性物质的烟尘和工业粉尘的减排也将大幅度促使降水酸度升高。大气酸性和碱性物质相对排放量的变化将决定降水酸度及其化学组成变化,这就需要了解当前各地降水中和状况和今后相关污染物排放的发展趋势,才能判断未来中国酸雨发展趋势,而恰恰这两个问题现在仍情况不明。

由图 5 可见,1950—1996 年, SO_2 、 NO_x 和 NH_3 年排放量均呈现总体增长的趋势。1996—2002 年, SO_2 和 NO_x 年排放量呈现明显的下降趋势,这主要是因为各减排措施的实施和产业结构调整。由于中国经济的快速发展,对化石燃料的需求持续快速增长,2002 年后 SO_2 和 NO_x 年排放量又开始快速增加。与 SO_2 和 NO_x 变化趋势相一致的是全国 pH 年均值和酸雨频率的变化规律(见图 1),这也表明 SO_2 和 NO_x 排放量与中国降水酸化的进程是一致的。自 1998 年以来,中国烟尘和工业粉尘年排放量一直呈现下降趋势,这与中国近年来的减排措施有关,烟尘和工业粉尘的减排也对中国近年来降水更加酸化有

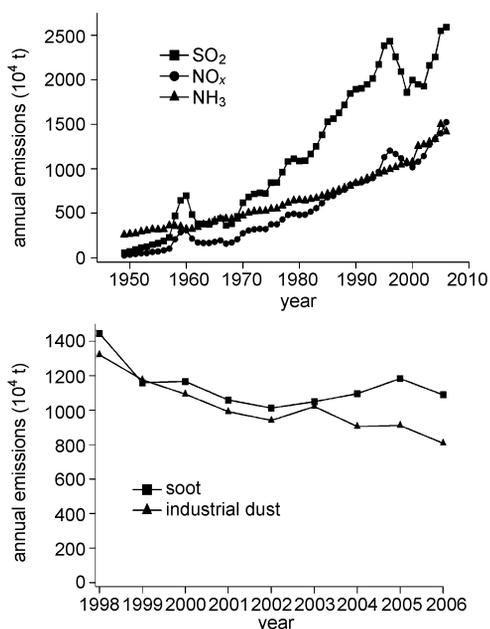


图 5 中国人源 SO_2 、 NO_x 、 NH_3 、烟尘和工业粉尘年排放量变化趋势

Fig. 5 Trends of annual emissions of anthropogenic SO_2 , NO_x , NH_3 , soot and industrial dust

数据来源:(1)王文兴等^[89,90]; (2)中国统计年鉴; (3)中国环境统计年报

一定影响。

5.2 化学转化机理研究

作为酸性降水形成的最重要前提物, SO_2 、 NO_x 以及其它与降水化学有关的污染物排入大气后,在大气中本来存在的气体和颗粒物的共同作用下,经过一系列复杂的物理化学过程进入降水中,并在水滴中继续进行化学反应,从而对降水的酸度和化学组成产生影响。上述过程包括均相反应、多相反应、云内转化和云下洗脱等,还有诸多过程和机理有待研究。

大气氧化性是降水化学转化研究的重要问题之一,对大气氧化性的定量描述具有重要意义。程艳丽等^[91]推导出还原性污染物在大气中总的准一级氧化去除速率常数($K_{\text{por},T}$),用以定量表征大气氧化性,为对大气氧化性有关问题的深入探讨提供了量化参数,并以珠江三角洲为例,利用 $K_{\text{por},T}$ 对该区域大气氧化性进行了数值模拟研究。结果表明,在珠江三角洲地区,大气氧化性具有明显的日变化规律和空间分布特征, $K_{\text{por},T}$ 与 OH 自由基浓度具有一定的时空相似性,白天 OH 自由基的氧化作用占主导地位, SO_2 的非均相氧化反应在夜间起重要作用。

大气 OH 和 HO₂ 自由基是表征大气氧化能力的关键物。邵敏等^[92]于 2000 年在广州的研究中发现大气中 OH 与 HO₂ 自由基源和汇基本平衡,OH 与 HO₂ 自由基之间的相互转化是其源与汇的主导过程;HNO₂ 和 HCHO 的光解是 OH 和 HO₂ 自由基重要的直接来源,而 OH 的去除过程主要是与 VOCs、HCHO、NO₂ 和 CO 反应,有别于清洁大气,而在 NO、NO₂ 存在条件下 OH 与 HO₂ 自由基之间的相互传递使自由基浓度进一步增大^[93]。

挥发性有机物 (VOCs) 与 NO_x 是形成光化学烟雾的重要前体物,对降水化学性质具有重要影响。针对珠三角地区的广州、香港、深圳等地及长江三角洲地区的上海和北方的北京的诸多研究表明,在上述地区,VOCs 已经成为当地光化学反应生成 O₃ 的主导因素,减排 NO_x 反而会有利于 O₃ 的生成,控制地面 O₃ 浓度的重点应该转移到人为源 VOCs 的排放上面来^[94-99]。Wang 等^[100]认为,在某些大城市及其周边区域,VOCs 已经成为 O₃ 生成的主导因素,所以自然源 VOCs 对这些地区 O₃ 的生成有一定贡献。在 NO_x 浓度比较高的华南平原地区,天然源 NO_x 的排放会抑制 O₃ 的生成;而在 NO_x 为 O₃ 生成主导因素的黄河中下游地区,天然源 NO_x 有利于 O₃ 的生成。杜林等^[101]认为同时削减 VOCs 和 NO_x 排放才能更好地减少光化学污染的发生。此外,Bian 等^[102]在对天津市 PM₁₀ 对 O₃ 生成影响的研究中发现 O₃ 与 PM₁₀ 呈非线性关系:当 PM₁₀ 比较高时,O₃ 与 PM₁₀ 成比较敏感的负相关关系;而当 PM₁₀ 比较低时,与 O₃ 相关性降低。安俊琳等^[103]研究了城市大气中太阳紫外辐射与空气污染的相互关系,结果表明,太阳紫外辐射受云、低层大气气溶胶和污染气体特别是 NO_x 与 O₃ 的影响比较大。

HONO 对 HO_x 的生成具有重要影响,但 HONO 的具体生成过程仍有诸多需要研究之处,很多国内学者对 HONO 的生成进行了研究。Hao 等^[104]的研究表明,当 40% < RH < 70% 时,HONO/NO₂ 最大值与 RH 成正相关;当 RH > 70% 时,HONO/NO₂ 最大值与 RH 成负相关。Su 等^[105]研究了广州新垦日间 HONO 与 O₃ 对 OH 生成的影响,发现 HONO 导致的 OH 生成速率比 O₃ 导致的 OH 生成速率高 3 倍。NO₂ 与地面和颗粒物表面的异相反应可能也是 HONO 的源,张远航等^[97]和 Hao 等^[104]在相关研究中也提到了这一点。Su 等^[106]进一步的研究表明地面

与气溶胶颗粒物表面的复杂反应对 HONO 的生成具有较大的贡献,且 HONO 生成率与 BC 具有良好相关性。Wang 等^[107]通过气态 HCl 与 AgNO₂ 反应制取了 HONO,并研究了 HONO 生成和消失的过程。房豪杰等^[108]研究了云滴、雾滴和雨滴中 HONO 与 CS₂ 反应的机制,发现在 355nm 光催化下能产生两种以前从未报道过的瞬态中间产物:CS₂OH·HONO 和 CS₂NO⁺。Quan 等^[109]通过模式演算了北京地区 NH₃ 对 SO₂ 转化和 S 沉降的影响,认为 NH₃ 的存在可以使 SO₄²⁻ 浓度增大、SO₂ 浓度降低,并能扩大 S 元素长距离传输的范围,从而使污染源地区的 S 沉降减少 10%—30%。

大气中的各种颗粒物为大气中复杂的多相反应提供了巨大的表面积,颗粒物表面不同的化学组分也对不同反应具有不同的催化作用,所以,大气颗粒物表面的多相反应也很受研究者的关注。含硫酸盐颗粒物对于降水中 SO₄²⁻ 浓度具有重要影响,然而 SO₂ 通过颗粒物表面的多相反应生成硫酸盐的机制还有待深入研究。陈建民等^[110,111]和 Li 等^[112,113]针对 SO₂ 在多种气溶胶颗粒物常见组分的表面参与多相反应的机制及影响因素进行了研究,认为多相反应可能是大气中硫酸盐形成的重要途径。颜敏等^[114]的研究表明,多相反应对空气中 NO₂、N₂O₅ 和 NO₃ 的消除即 NONO、硝酸盐、硫酸盐生成的影响与颗粒物质量浓度呈正相关,与颗粒物粒径呈负相关。COS 是大气中含量丰富的含硫化合物之一,对降水化学具有重要影响。COS 与颗粒物表面的多相反应是 COS 大气化学过程的重要去除途径,He 等^[115-118]和 Chen 等^[119,120]针对羰基硫化物 COS 在颗粒物表面的多相反应进行了大量研究: COS 在颗粒物表面通过催化氧化,经由 HSCO₂ 和 HSO₃ 类生成 SO₄²⁻ 和 CO₂,不同组分表面反应速率不同,比表面积、表面自由基和酸碱性和对反应速率也有影响,大气中的矿物质颗粒物是 COS 的重要汇。

Liu 等^[121]分析了于 2000 年春季和夏季在北京采集的颗粒物粒子,认为颗粒物构成中 Ca-K-S 和其它含硫物质的形成与相对湿度和云量密切相关,而硫酸盐组分的长条结晶形态可能是由于硫酸盐组分来源于诸如云中过程的液相氧化反应。Ouyang 等^[122]研究了云滴、雾滴和雨滴中 SO₄ 自由基与 Cl⁻、NO₃⁻、HSO₃⁻ 和 HCO₃⁻ 等离子的反应,认为 Cl⁻ 是 SO₄ 自由基最重要的去除离子。Yu 等^[123]收集了从北京至香港的多个颗粒物样品,发现草酸盐与硫

酸盐含量具有很好的相关性,两者可能具有类似的生成途径。Du 等^[124]针对二乙基硫(DES)在大气光化学反应中的角色进行了研究,认为由于 DES 在大气中浓度很低,与 O₃ 反应速率比较小,所以在全球硫循环中作用并不重要。

尽管国内外研究者对我国大气化学反应做了不少工作,但针对我国高浓度大气污染物及其特殊地理环境产生的颗粒物之间产生的相互作用,例如 SO₂ 与海盐粒子、沙尘粒子之间的相互作用很少有人研究。此外,我国的化学模式也多是引用国外的,基本上没有国内开发的化学模式。另外,与 SO₂ 和 NO_x 大气转化相关的基元反应,我国也应深入研究,例如,美国宾州大学 Lester 实验与理论计算发现 HOOO 自由基及氧化亚硝酸(HONO₂)的存在,可能对大气中 SO₂ 和 NO₂ 的转化亦即对酸性物质的传输产生重大影响^[125,126],因此对降水化学有关的基元化学反应还应深入研究。

5.3 降水与气溶胶等污染物相互作用研究

气溶胶粒子可能在一定程度上促进降水的酸化,也可能缓冲和抑制降水的酸性,这取决于气溶胶的来源和化学组成。因此,分析和研究大气气溶胶的酸碱性和酸化缓冲能力不仅能在一定程度上阐述大气气溶胶的污染性质,还能评价它对降水的作用。降水过程也能清除气溶胶等大气污染物,从而改变大气污染状况。今后必须将大气气溶胶的研究列为降水化学研究的重要组成部分。

曾凡刚等^[127]于 2000 年 1 月分别在辽宁凤凰山、山东青岛田横岛和浙江舟山群岛研究了 PM₁₀ 样品的酸度和酸化缓冲能力,结果表明,3 个观测点 PM₁₀ 都不具有对酸雨的缓冲能力,而受人为污染影响比较大的地点 PM₁₀ 酸性更强,与 1980s 结果相比,PM₁₀ 酸化缓冲能力下降。王玮等^[128]在 2002 年春利用航测研究了广东珠海、辽宁大连近海地区的气溶胶颗粒物对酸雨的缓冲能力,这些地区的总悬浮颗粒物(TSP)总体来看已经呈酸性,对降水不具缓冲能力,北方地区 TSP 酸度低于南方地区。颗粒物粒径越小酸性越强,高空虽然颗粒物粒子数少,但酸性更强。毕晓辉等^[129]研究了天津城区 TSP 的酸雨缓冲能力,认为大气颗粒物浓度和降水量是影响该地区降水 pH 值的关键因素,天津颗粒物缓冲能力主要来源于开放源。模拟酸雨淋溶条件下 PM₁₀ 中 Cu、Pb、Zn、Cd 均有不同程度的释放,Cd 和 Zn 的释放率明显高于 Cu 和 Pb,随模拟酸雨 pH 值降低,重金属

的释放强度显著提高^[130]。刘俊峰等^[131]研究了大气中影响降水 H⁺ 浓度的主要因素同 H⁺ 浓度的参数关系,并给出了各影响因素对 H⁺ 浓度的单一以及综合参数化公式,为用三维气质模式研究酸雨问题创造了良好的条件。

赵海波等^[132]对降雨去除气溶胶的过程进行了模拟研究:当雨滴尺度谱和气溶胶尺度谱均满足对数正态分布时,降雨对中等尺度气溶胶的湿去除效果不理想,但可以有效地湿去除大尺度气溶胶和小尺度气溶胶;对于任何尺度的气溶胶,雨强的增加将有利于其被去除。胡敏等^[133]的研究发现降雨后颗粒物的质量浓度谱分布由降雨前的双模态分布变成单模态分布。王河涌等^[134]分析了一次降雨过程中大气中部分污染物的变化情况,降雨初期颗粒物对降水 pH 值有较大影响,而中后期 SO₂ 对降水 pH 值起主导作用,SO₂、NO₂ 和 PM₁₀ 均在降雨初期急剧下降。

王勇等^[135]的研究表明 RH > 90 % 的雾对各种大气污染物都有明显的清除作用,RH < 80 % 的雾对各种大气污染物的污染程度都有明显的加重作用;而 80 % < RH < 90 % 的雾对 PM₁₀ 污染有明显加重作用,对 SO₂ 有一定的去除作用,对 NO₂ 无明显影响。时宗波等^[136]研究了雾对大气颗粒物理化学特性的影响,发现雾期间出现了大量由液相反应生成的长条状 Ca-K-S 颗粒以及主要由硫酸盐组成的似圆状颗粒,雾期间大气中 0.2 μm 以上颗粒物的数浓度比晴天低污染期间高 5—8 倍,并在 0.4 μm 附近出现了新模式,雾中活跃的大气非均相反应极大地改变了颗粒物的形貌、化学组成、粒度分布等特性。李卫军等^[137]研究了北京冬季雾天和正常天气单个矿物颗粒物物理和化学特征,雾天矿物颗粒物数量-粒度分布峰值出现在 0.1 μm—0.3 μm 和 1 μm—2.5 μm,化学成分也与正常天气有较大差异,雾天中颗粒物表面 SO₂ 向硫酸盐转化率比较高。

许多作者的工作都说明气溶胶对大气化学反应和降水的化学组成产生重大影响,影响的程度和性质决定于气溶胶粒子的化学组成和粒径分布。中国地域辽阔,气候、土壤各异,工业类型和分布不同,人口疏密不等,诸多因素综合起来决定了气溶胶的物理化学性质,由此看来,要阐明气溶胶对我国降水化学的影响,现有的工作远远不够,特别是大气颗粒物是我国首要控制的污染物,今后必将对降水化学组成产生重大影响,因此需要进行深入系统的研究。

6 今后降水化学研究方向

综上所述,我国研究者近年来在降水化学领域做了大量的工作,取得了一些重要研究成果,对促进我国酸雨控制起到了重要作用。但由于环境的变迁和科学的进步,我国降水化学亟待研究尚存及新出现的科学问题,为此提出以下建议。

(1) 科学布设降水化学监测网点,提高数据的区域代表性

我国现有酸沉降监测网的监测点基本上都在城区和城郊,位于农村的监测点较少。由于我国城区和农村空气污染物浓度和降水化学组成相差很大,现有降水化学和大气化学数据基本上只能代表城区和郊区而不能代表广大农村,因而缺乏区域代表性。因此应根据各地区自然环境、工业交通和人口分布等状况科学布设监测网点以便得到具有区域代表性的降水化学参数。

(2) 跟踪研究大气降水化学变化,揭示酸沉降控制效果

我国降水中主要酸性物质是硫酸和硝酸,现阶段硫酸起主导作用。现在国家正在采取严厉措施控制 SO_2 排放,这就需要了解 SO_2 排放量的削减与降水中 SO_4^{2-} 浓度降低的反馈量。另一方面目前我国 NO_x 排放量仍在增加,势必需要加强 NO_x 的排放控制。因此也需要研究降水中 NO_3^- 浓度变化以及 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 当量比变化趋势,以观测降水酸化类型的转变。

(3) 大气颗粒物和 NH_3 排放量的削减将促进降水酸度的升高

大气颗粒物是我国最重要、最普遍存在的空气污染物,也是首要控制的空气污染物。由于大气颗粒物对我国降水酸化起重要的中和作用,颗粒物的减排势必促进降水酸度的升高。另一方面大气中 NH_3 也对我国降水酸化具有重要中和作用,而 NH_3 的减排势在必行,这样又增加一个降水酸度升高的重要因素。所以,为了控制酸雨危害,必须研究大气颗粒物和 NH_3 减排带来的复杂连锁效应。

(4) 深入研究大气化学基元反应,改进降水化学模式

经过国内外多年研究,已获得与降水化学有关的大气均相及多相化学反应的许多重要参数,开发了多种化学模式,但由于我国不同地区大气污染物浓度和化学组成的重大差异,尚需要研究我国不同

大气环境条件下的有关化学过程。此外,随着科学的进步和国家新的需求,需要继续研究大气酸化的问题。

(5) 增加降水化学分析参数,以满足大气环境保护需求

为了提供降水区域代表性化学参数,在科学建网布点的基础上除分析传统参数外,某些站点应分析包括重金属和 POPs 等在内的参数。

(6) 严格执行降水化学质量控制和质量保证规范,确保数据质量

我国已颁布降水化学监测分析规范,其中包括监测点布设、采样、现场测量、样品运输、保存和分析、数据检验等全过程要求,确保全程中不得有任何步骤出差错,以保证数据质量。

参 考 文 献

- [1] 唐孝炎(Tang X Y),张远航(Zhang Y H),邵敏(Shao M). 大气环境化学(Atmospheric Environmental Chemistry). 北京:高等教育出版社(Beijing: High Education Press), 2006. 23
- [2] Smith A R. Air and Rain: the Beginnings of a Chemical Climatology. London: Longmans, Green, and Co., 1872. 17—24
- [3] Ottar B. Air, Water, & Soil Pollution, 1976, 105—117
- [4] 唐孝炎(Tang X Y),张远航(Zhang Y H),邵敏(Shao M). 大气环境化学(Atmospheric Environmental Chemistry). 北京:高等教育出版社(Beijing: High Education Press), 2006. 367
- [5] 王文兴(Wang W X). 中国环境科学(China Environmental Science), 1994, 14(5): 323—329
- [6] 丁国安(Ding G A),徐晓斌(Xu X B),王淑凤(Wang S F)等. 应用气象学报(Journal of Applied Meteorological Science), 2004, 15(Suppl.): 85—94
- [7] 汤洁(Tang J),徐晓斌(Xu X B),巴金(Ba J)等. 中国科学院研究生院学报(Journal of the Graduate School of the Chinese Academy of Sciences), 2007, 24(5): 667—673
- [8] 金蕾(Jin L),徐谦(Xu Q),林安国(Lin A G)等. 环境科学学报(Acta Scientiae Circumstantiae), 2006, 26(7): 1195—1202
- [9] 徐敬(Xu J),张小玲(Zhang X L),徐晓斌(Xu X B)等. 环境科学学报(Acta Scientiae Circumstantiae), 2008, 28(5): 1001—1006
- [10] 徐梅(Xu M),郑勇(Zheng Y),易笑园(Yi X Y). 气象科技(Meteorological Science and Technology), 2007, 35(6): 792—796
- [11] 秦福生(Qin F S),马体顺(Ma T S),张志红(Zhang Z H)等. 河南气象(Henan Meteorology), 2006, (4): 48—49
- [12] 孙民(Sun M),王海翔(Wang H X),孙杰(Sun J)等. 安徽农业科学(Journal of Anhui Agri. Sci.), 2007, 35(36): 11974—11976
- [13] 晏晓英(Yan X Y),王雅君(Wang Y J),冯喜媛(Feng X Y). 吉林气象(Jilin Meteorology), 2007, (2): 44—46
- [14] 陈伯通(Chen B T),罗建中(Luo J Z),冯爱坤(Feng A K). 环境污染与防治(Environmental Pollution & Control), 2006, 28(2):

- 112—115
- [15] 秦鹏(Qin P), 杜尧东(Du R D), 刘锦奎(Liu J L)等. 热带气象学报(Journal of Tropical Meteorology), 2006, 22(3): 297—300
- [16] 王裕东(Wang Y D), 罗华铭(Luo H M). 城市环境与城市生态(Urban Environment & Urban Ecology), 2007, 20(4): 38—41
- [17] Huang Y L, Wang Y L, Zhang L P. Atmospheric Environment, 2008, 42: 3740—3750
- [18] 沙晨燕(Sha C Y), 何文珊(He W S), 童春富(Tong C F)等. 环境科学研究(Research of Environmental Sciences), 2007, 20(5): 31—34
- [19] 郑凤琴(Zheng F Q), 孙崇智(Sun C Z), 谢宏斌(Xie H B). 热带气象学报(Journal of Tropical Meteorology), 2007, 23(6): 664—668
- [20] 马丽雅(Ma L Y), 王斌(Wang B), 杨俊国(Yang J G). 环境科学与管理(Environmental Science and Management), 2008, 133(14): 26—29
- [21] 巴金(Ba J), 汤洁(Tang J), 王淑凤(Wang S F)等. 气象(Meteorology Monthly), 2008, 34(9): 81—88
- [22] 文涛(Wen T), 袁河清(Yuan H Q), 李萍(Li P). 华南师范大学学报(自然科学版)(Journal of South China Normal University (Natural Science Edition)), 2008, (3): 89—94
- [23] 刘新春(Liu X C), 何清(He Q), 艾力·买买提明(Aili M)等. 沙漠与绿洲气象(Desert and Oasis Meteorology), 2007, 1(5): 10—14
- [24] 詹红霞(Zhan H X), 杨金玲(Yang J L), 邱辉(Qiu H). 新疆气象(Bimonthly of Xinjiang Meteorology), 2006, 29(2): 20—22
- [25] 章典(Zhang D), 师长兴(Shi C X), 假拉(Jia L). 干旱区研究(Arid Zone Research), 2005, 22(4): 471—475
- [26] 章典(Zhang D), 师长兴(Shi C X), 假拉(Jia L). 环境科学学报(Acta Scientiae Circumstantiae), 2004, 24(3): 555—557
- [27] Tang A H, Zhuang G S, Wang, Y, et al. Atmospheric Environment, 2005, 39: 3397—3406
- [28] 丁卫东(Ding W D), 王建英(Wang J Y), 张兰真(Zhang L Z), 赵颖(Zhao Y)等. 中国环境监测(Environmental Monitoring in China), 2004, 20(5): 11—14
- [29] 王赞红(Wang Z H), 李纪标(Li J B). 河北师范大学学报(自然科学版)(Journal of Hebei Normal University (Natural Science Edition)), 2006, 30(2): 240—244
- [30] Xu M, Lu A H, Xu F, et al. Atmospheric Environment, 2008, 42: 1042—1048
- [31] Li C L, Kang S C, Zhang Q G, et al. Atmospheric Research, 2007, 85: 351—360
- [32] 陈伟(Chen W). 中国环境监测(Environmental Monitoring in China), 2006, 22(2): 72—74
- [33] Huang K, Zhuang G S, Xu C, et al. Atmospheric Research, 2008, 89: 149—160
- [34] Tu J, Wang H S, Zhang Z F, et al. Atmospheric Research 2005, 73: 283—298
- [35] 宋玉芝(Song Y Z), 秦伯强(Qin B Q), 杨龙元(Yang L Y)等. 南京气象学院学报(Journal of Nanjing Institute of Meteorology), 2005, 28(5): 593—600
- [36] Zhang M Y, Wang S J, Wu F C, et al. Atmospheric Research, 2007, 84: 311—322
- [37] 林雨霏(Lin Y F), 刘素美(Liu S M), 纪雷(Ji L)等. 环境科学(Environmental Science), 2005, 26(5): 49—54
- [38] Zhang G S, Zhang J, Liu S M. J. Atmos. Chem., 2007, 57: 41—57
- [39] 刘君峰(Liu J F), 宋之光(Song Z G), 许涛(Xu T)等. 环境科学(Environmental Science), 2006, 27(10): 1998—2002
- [40] Huang D Y, Xu Y G, Peng P A, et al. Environmental Pollution, 2009, 157: 35—41
- [41] 赵卫红(Zhao W H). 环境科学与技术(Environmental Science & Technology), 2006, 29(9): 41—44
- [42] Wai K M, Tam C W F, Tanner P A. Atmospheric Environment, 2005, 39: 7872—7879
- [43] 梅自良(Mei Z L), 刘仲秋(Liu Z Q), 刘丽(Liu L)等. 四川环境(Sichuan Environment), 2005, 24(3): 52—55
- [44] 高一(Gao Y), 卫滇萍(Wei D P). 地球与环境(Earth and Environment), 2005, 33(1): 59—62
- [45] 段浩(Duan H), 苏智先(Su Z X), 李成柱(Li C Z)等. 中国环境监测(Environmental Monitoring in China), 2008, 24(3): 79—83
- [46] Wang W X, Wang T. Water, Air, and Soil Pollution, 1995, 85: 2295—2300
- [47] Wang W X, Wang T. Atmospheric Environment, 1996, 30(23): 4091—4093
- [48] Galloway J N, Likens G E, Keene W C, et al. Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 1982, 87: 8771—8786
- [49] 胡敏(Hu M), 张静(Zhang J), 吴志军(Wu Z J). 中国科学 B 辑: 化学(Science in China Series B-Chemistry), 2005, 35(2): 169—176
- [50] 牛彧文(Niu Y W), 何凌燕(He L Y), 胡敏(Hu M). 环境科学(Environmental Science), 2008, 29(4): 1014—1019
- [51] 刘辰(Liu C), 何凌燕(He L Y), 牛彧文(Niu Y W)等. 环境科学研究(Research of Environmental Sciences), 2007, 20(5): 20—25
- [52] 徐刚(Xu G), 李心清(Li X Q), 黄荣生(Huang R S)等. 地球与环境(Earth and Environment), 2007, 35(1): 46—50
- [53] 刘嘉麟(Liu J L), Keeney W C, 霍义强(Huo Y Q)等. 中美科技合作全球内陆降水背景值研究(General report: China and United States cooperative study on precipitation background value in the global interior region). 北京: 中国环境科学出版社(Beijing: China Environmental Science Press), 1995
- [54] Zhang Y, Zheng L X, Liu X J, et al. Atmospheric Environment, 2008, 42: 1035—1041
- [55] Mu Y J, Wang M Z, Wu H, et al. Journal of Geophysical Research, 2004, 109: D13301
- [56] 王静(Wang J), 朱利中(Zhu L Z). 中国环境科学(China Environmental Science), 2005, 25(4): 471—474
- [57] 刘薇(Liu W), 金一和(Jin Y H), 全燮(Quan X)等. 环境科学(Environmental Science), 2007, 28(9): 2068—2073
- [58] Tang L L, Niu S J, Fan S X, et al. Proceedings of the SPIE - The International Society for Optical Engineering, 2008, 6973: B9730
- [59] Guo Y N, Feng X B, Li Z G, et al. Atmospheric Environment,

- 2008, 42(30): 7096—7103
- [60] Feng X B, Sommar J, Lindqvist O, et al. Water, Air, and Soil Pollution, 2002, 139: 311—324
- [61] 王艳(Wang Y), 刘晓环(Liu X H), 金玲仁(Jin L R)等. 环境科学(Environmental Science), 2007, 28(11): 2562—2568
- [62] Liu C L, Zhang G S, Ren H B, et al. Chinese Journal of Oceanology and Limnology, 2005, 23(2): 230—237
- [63] 龚香宜(Gong X Y), 祁士华(Qi S H), 吕春玲(Lü C L)等. 环境科学研究(Research of Environmental Sciences), 2006, 19(6): 31—34
- [64] 迪丽努尔·塔力甫(Dilnur T), 阿不力克木·阿布力孜(Ablikim A). 干旱环境监测(Arid Environmental Monitoring), 2007, 21(2): 83—86
- [65] 闫琰(Yan Y), 叶芝祥(Ye Z X), 闫军(Yan J)等. 四川环境(Sichuan Environment), 2008, 127(13): 16—40
- [66] 罗清泉(Luo Q Q), 鲜学福(Xian X F). 西南农业大学学报(自然科学版)(Journal of Southwest Agricultural University (Natural Science)), 2005, 27(3): 393—396
- [67] Liu W J, Zhang Y P, Li H M, et al. Water and Soil Pollution, 2005, 167(1/4): 295—309
- [68] 朱彬(Zhu B), 李子华(Li Z H), 黄建平(Huang J P)等. 环境科学学报(Acta Scientiae Circumstantiae), 2000, 20(3): 316—321
- [69] 李一(Li Y), 张国正(Zhang G Z), 濮梅娟(Pu M J)等. 中国环境科学(China Environmental Science), 2008, 28(5): 395—400
- [70] 汤莉莉(Tang L L), 牛生杰(Niu S J), 樊曙先(Fan S X)等. 环境化学, 2008, 27(1): 105—109
- [71] 王艳(Wang Y), 葛福玲(Ge F L), 刘晓环(Liu X H)等. 环境科学学报(Acta Scientiae Circumstantiae), 2006, 26(7): 1187—1194
- [72] 王艳(Wang Y), 葛福玲(Ge F L), 刘晓环(Liu X H)等. 中国环境科学(China Environmental Science), 2006, 26(4): 422—426
- [73] Wang Y, Wai K M, Gao J, et al. Atmospheric Environment, 2008, 42: 2959—2970
- [74] Zhao Z P, Tian L D, Fischer E, et al. Atmospheric Environment, 2008, 42(39): 8934—8942
- [75] 汤洁(Tang J), 薛虎圣(Xue H S), 于晓岚(Yu X L)等. 环境科学学报(Acta Scientiae Circumstantiae), 2000, 20(4): 420—425
- [76] Aas W, Shao M, Lei J, et al. Atmospheric Environment, 2007, 41: 1706—1716
- [77] 柳泽文孝(Yanagisawa F), 贾疏源(Jia S Y), 益田晴惠(Masuda H)等. 成都理工大学学报(自然科学版)(Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition)), 2003, 30(1): 96—98
- [78] 柳泽文孝(Yanagisawa F), 贾疏源(Jia S Y), 赤田尚史(Akata N F)等. 四川环境(Sichuan Environment), 2002, 21(1): 37—40
- [79] 魏虹(Wei H), 王建力(Wang J L), 李建龙(Li J L). 农业环境科学学报(J. Agro-Environment Science), 2005, 24(2): 344—348
- [80] 于涛(Yu T). 云南环境科学(Yunnan Environmental Science), 2006, 25(Suppl.): 134—135
- [81] 黄健(Huang J), 李福娇(Li F J), 江奕光(Jiang Y G)等. 热带气象学报(Journal of Tropical Meteorology), 2003, 19(Suppl.): 126—135
- [82] 吴兑(Wu D), 邓雪娇(Deng X J), 范绍佳(Fan S J)等. 中山大学学报(自然科学版)(Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni), 2005, 144(16): 105—109
- [83] 黄海洪(Huang H H), 董蕙青(Dong H Q), 陈斌(Chen H). 福建林学院学报(Journal of Fujian College of Forestry), 2003, 23(4): 331—334
- [84] EANET. Periodic Report on the State of Acid Deposition in East Asia Part I: Regional Assessment, 2006, 97—98
- [85] 雷恒池(Lei H C), 吴玉霞(Wu Y X), 肖辉(Xiao H)等. 高原气象(Plateau Meteorology), 2001, 20(2): 127—131
- [86] 任阵海等. 我国酸沉降及其生态环境影响研究. “八五”科技攻关项目(85-912-01)总结报告, 1996. 6
- [87] 林长城(Lin C C), 赵卫红(Zhao W H), 蔡义勇(Cai Y Y)等. 福建农林大学学报(自然科学版)(Journal of Fujian Agriculture and Forestry University (Natural Science Edition)), 2007, 36(6): 622—626
- [88] 吴兑(Wu D), 邓雪娇(Deng X J), 叶燕翔(Ye Y X)等. 气象学报, 2004, 62(4): 476—485
- [89] 王文兴(Wang W X), 王纬(Wang W), 张婉华(Zhang W H)等. 中国环境科学(China Environmental Science), 1996, 16(3): 161—167
- [90] 王文兴(Wang W X), 卢筱凤(Lu X F), 庞燕波(Pang Y B)等. 环境科学学报(Acta Scientiae Circumstantiae), 1997, 17(1): 2—7
- [91] 程艳丽(Cheng Y L), 王雪松(Wang X S), 刘兆荣(Liu Z R)等. 中国科学 B 辑: 化学(Science in China Series B - Chemistry), 2008, 38(10): 938—946
- [92] 邵敏(Shao M), 任信荣(Ren X R), 王会祥(Wang H X)等. 科学通报(Chinese Science Bulletin), 2004, 49(17): 1716—1721
- [93] 任信荣(Ren X R), 王会祥(Wang H X), 邵可声(Shao K S)等. 环境科学(Environmental Science), 2004, 25(4): 28—31
- [94] 程艳丽(Cheng Y L), 白郁华(Bai Y H). 环境科学学报(Acta Scientiae Circumstantiae), 2008, 28(4): 791—798
- [95] 高东峰(Gao D F), 张远航(Zhang Y H), 曹永强(Cao Y Q). 环境科学研究(Research of Environmental Sciences), 2007, 20(1): 47—51
- [96] Shao M, Zhang Y H, Zeng L M, et al. Journal of Environmental Management 2009, 90(1): 512—518
- [97] Zhang Y H, Su H, Zhong L J, et al. Atmospheric Environment, 2008, 42: 6203—6218
- [98] 徐峻(Xu J), 张远航(Zhang Y H). 环境科学学报(Acta Scientiae Circumstantiae), 2006, 26(6): 973—980
- [99] 石玉珍(Shi Y Z), 王庚辰(Wang G C), 徐永福(Xu Y F). 气候与环境研究(Climatic and Environmental Research), 2008, 113(11): 84—92
- [100] Wang Q G, Han Z W, Wang T J, et al. Science of the Total Environment, 2008, 395: 41—49
- [101] 杜林(Du L), 徐永福(Xu Y F), 葛茂发(Ge M F)等. 环境科学(Environmental Science), 2007, 28(3): 482—488
- [102] Bian H, Han S Q, Tie X X, et al. Atmospheric Environment, 2007, 41: 4672—4681

- [103] 安俊琳(An J L), 王跃思(Wang Y S), 李昕(Li X)等. 环境科学(Environmental Science), 2008, 29(4): 1053—1058
- [104] Hao N, Zhou B, Chen D, et al. Journal of Environmental Science, 2006, 19(5): 910—915
- [105] Su H, Cheng Y F, Shao M, et al. Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 2008, 113(D14): D14312
- [106] Su H, Cheng Y F, Cheng P, et al. Atmospheric Environment, 2008, 42: 6219—6232
- [107] Wang W G, Ge M F, Yao L, et al. Chinese Science Bulletin, 2007, 52(22): 3056—3060
- [108] 房豪杰(Fang H J), 侯惠奇(Hou H Q). 复旦学报(自然科学版)(Journal of Fudan University (Natural Science)), 2004, 43(6): 1098—1101
- [109] Quan J N, Zhang X S. Atmospheric Research, 2008, 88: 78—88
- [110] Fu H B, Wang X, Wu H B, Chen J M, et al. Journal of Physical Chemistry-C, 2007, 111(16): 6077—6085
- [111] Zhang X Y, Zhuang G S, Chen J M, et al. Journal of Physical Chemistry-B, 2006, 110(25): 12588—12596
- [112] Li L, Chen Z M, Zhang Y H, et al. Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 2007, 112(D18): D18301
- [113] Li L, Chen Z M, Zhang Y H, et al. Atmospheric Chemistry and Physics, 2006, 6: 2453—2464
- [114] 颜敏(Yan M), 王雪松(Wang X S), 刘兆荣(Liu Z R)等. 中国环境科学(China Environmental Science), 2008, 28(9): 823—827
- [115] Liu Y C, He H, Mu Y J. Atmospheric Environment, 2008, 42(5): 960—969
- [116] Liu Y C, Liu J F, He H, et al. Chinese Science Bulletin, 2007, 52(15): 2063—2071
- [117] Liu J F, Yu Y B, Mu Y J, et al. Journal of Physical Chemistry-B, 2006, 110(7): 3225—3230
- [118] He H, Liu J F, Mu Y J, et al. Environmental Science & Technology, 2005, 39(24): 9637—9642
- [119] Chen H H, Kong L D, Chen J M, et al. Environmental Science & Technology, 2007, 41(18): 6484—6490
- [120] Wu H B, Wang X, Chen J M, et al. Chinese Science Bulletin, 2004, 49(12): 1231—1235
- [121] Liu X D, Zhu J, van Espen P, et al. Atmospheric Environment, 2005, 39(36): 6909—6918
- [122] Ouyang B, Fang H J, Zhu C Z, et al. Journal of Environmental Sciences - China, 2005, 17(5): 786—788
- [123] Yu J Z, Huang X F, Xu J H, et al. Environmental Science & Technology, 2005, 39(1): 128—133
- [124] Du L, Xu Y F, Ge M F, et al. Atmospheric Environment, 2007, 41: 7434—7439
- [125] Derro E L, Murray C, Sechler T D, et al. J. Phys. Chem., 2007, 111: 11592—11601
- [126] Li E X J, Konen I M, Lester M I, et al. J. Phys. Chem, 2006, 110: 5607—5612
- [127] 曾凡刚(Zeng F G), 王玮(Wang W), 杨忠芳(Yang Z F)等. 中国环境监测(Environmental Monitoring in China), 2001, 117(14): 13—17
- [128] Wang W, Liu H J, Yue X, et al. Journal of Geophysical Research - Atmospheres, 2006, 111(D18): D18207
- [129] 毕晓辉(Bi X H), 冯银厂(Feng Y C), 朱坦(Zhu T)等. 中国环境科学(China Environmental Science), 2007, 27(5): 579—583
- [130] 冯茜丹(Feng Q D), 党志(Dang Z), 王焕香(Wang H X)等. 环境科学(Environmental Science), 2006, 27(12): 2386—2391
- [131] 刘俊峰(Liu J F), 李金龙(Li J L), 白郁华(Bai Y H). 环境科学研究(Research of Environmental Sciences), 2006, 28(3): 15—18
- [132] 赵海波(Zhao H B), 郑楚光(Zheng C G). 环境科学学报(Acta Scientiae Circumstantiae), 2005, 25(12): 1590—1596
- [133] 胡敏(Hu M), 刘尚(Liu S), 吴志军(Wu Z J)等. 环境科学(Environmental Science), 2006, 27(11): 2293—2298
- [134] 王河涌(Wang H Y), 张文平(Zhang W P), 胡欣(Hu X)等. 中国环境监测(Environmental Monitoring in China), 2004, 20(5): 44—46
- [135] 王勇(Wang Y), 胡晏玲(Hu Y L). 新疆环境保护(Environmental Protection of Xinjiang), 2006, 28(3): 15—18
- [136] 时宗波(Shi Z B), 贺克斌(He K B), 陈雁菊(Chen Y J)等. 环境科学(Environmental Science), 2008, 29(3): 551—556
- [137] 李卫军(Li W J), 邵龙义(Shao L Y), 时宗波(Shi Z B)等. 环境科学(Environmental Science), 2008, 29(1): 253—258
- [138] 杨东贞(Yang D Z), 周怀刚(Zhou H G), 张忠华(Zhang Z H). 应用气象学报(Journal of Applied Meteorological Science), 2002, 13(4): 430—439