

南京信息工程大学

硕士学位论文

中国北方城市与东亚区域降水化学组成对比分析

姓名：玮娜

申请学位级别：硕士

专业：大气物理学与大气环境

指导教师：朱彬

20100501

摘 要

随着我国酸雨区范围的不断扩大,北方城市降水化学组成的特征变化逐渐引起人们的关注。本文选取了北方两个城市的降水化学资料,对呼和浩特市和西安市的降水化学组成、时间变化和来源等方面进行了深入的探讨。同时,针对全国降水在 2006 年酸度显著降低的形势,进一步分析了 2006 年呼和浩特市和西安市降水化学特征,并对比了北方多个城市的降水组分的相关性。进而结合东亚区域性降水资料,对整个东亚区域性降水时间、空间和组分的分布特点进行了深入的研究。主要研究结果如下:

- 1) 对 2004~2008 年呼和浩特市降水资料的分析表明呼和浩特市 5 年观测期间降水整体偏碱性, pH 值逐年上升,在冬春季最高,夏季最低,属于典型的无酸雨区。相关性分析表明 SO_4^{2-} 对降水的影响大于 NO_3^- ,在呼和浩特降水中主要被 Ca^{2+} 所中和。采暖期燃煤排放和蒙古国碱性沙漠土壤是冬春季导致 pH 值升高的大气颗粒物和高浓度 PM_{10} 的主要来源,污染气团的后向轨迹显示夏季华中华东地区的酸性离子的输送和较高的降水量稀释作用使 pH 值降低。
- 2) 2006 年在我国酸雨范围普遍北移的情况下呼和浩特降水仍呈碱性。反厄尔尼诺事件使得春季降水量少于多年同期水平,频繁的大范围沙尘暴也使当年呼和浩特市降水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等碱性离子的中和作用增强,从而导致降水 pH 值偏高。
- 3) 2003~2006 年西安市湿沉降资料的分析表明降水量与 pH 值随时间下降趋势显著,降水呈硫酸型,地表盐碱土的广泛分布使 Cl^- 离子浓度高于 NO_3^- 。pH 值的高值出现在 4 月份,后向轨迹分析表明源于蒙古和新疆地区碱性物质和源于华中地区致酸物质的贡献使西安市降水 pH 值低于呼和浩特市,但仍呈碱性。8 月份西安市降水 pH 值最低,这是由于华东、华中重酸雨区的污染物中远距离传输加剧了降水 pH 值的降低。
- 4) 西安市 2006 年市区站和郊区站降水情况存在一定差异,由于市区碱性离子的中和作用较郊区强,从而使市区降水整体偏碱性。
- 5) 对北方几个城市降水化学的对比分析可以看出北方城市年均降水 pH 值均偏碱性。pH 值最低的是西安市,最高的是呼和浩特市,兰州市大气污染最为严重。 NO_3^- 离子浓度在

兰州、北京和呼和浩特市较高,但是在郑州、沈阳、西安、南京和重庆市 Cl^- 浓度大于 NO_3^- ; 可能与当地工业污染有关。 NH_4^+ 在郑州市、北京市和南京市对降水的酸度起到主要的中和作用。 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 表明现阶段我国北方降水仍然为硫酸型, 最大值出现在沈阳市。 Σ 致碱离子/ Σ 致酸离子比值北方城市普遍高于南方城市, 最高的城市是呼和浩特市、北京市和郑州市, 这表明当地碱性离子对酸性离子有较好的中和作用。

- 6) 对 2004~2008 年东亚区域性降水资料的分析可以看出东亚地区大气污染最严重的区域是中国西北、西南和日本沿海, 降水 pH 值在内陆最高, 在沿海工业发达地区最低, 酸雨较严重。离子组成的分析表明东亚内陆和东部沿海 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 作用较强, 在西南沿海、韩国、日本和菲律宾受海洋源影响 Cl^- 和 Na^+ 的含量较高, 而 NO_3^- 是泰国和印尼降水中主要致酸离子。
- 7) 2004~2008 年东亚内陆地区、菲律宾和印尼 pH 值的低值主要出现在夏秋季, 我国西南、沿海、韩国、日本和泰国冬春季是 pH 值最低的季节。在东亚内陆地区, 冬春季 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 、 Mg^{2+} 和 K^+ 离子浓度较高, 夏秋季偏低; 我国沿海冬春季 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 的含量较高, 使当季 pH 值偏低; 日本地区 NO_3^- 、 Cl^- 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 和 K^+ 离子浓度在秋季和冬季高于其他季节。东南亚三个地区不同离子各有其不同季节分布特点。
- 8) 2004~2008 年东亚地区降水组分的离子相关性分析表明俄罗斯、日本中部的 Ijira 地区以及东南亚的 Bangkok 和 Jakarta 降水为硝酸型, 中国西北、西南地区 and 日本的北部、南部海域则为硫酸型。韩国、日本和东南亚等临海地区, 人为污染对降水中的 Cl^- 浓度具有一定的贡献。东亚内陆地区降水中碱性离子的作用要强于酸性离子, 在距离海洋较近的韩国、日本和印度尼西亚的 Jakarta, 非海盐致酸离子的作用较强。

关键词: 北方城市 呼和浩特市 西安市 东亚 降水化学

Abstract

Along with the continuous expansion of acid rain area in China, the variation of chemical composition characteristics of precipitation in northern cities has gradually attracted people's attention. This paper selected the precipitation chemistry data of two typical northern cities, Hohhot and Xian, to analysis the chemical composition of precipitation, the time variation, the sources of pollution air mass and other aspects of the detail. Meanwhile, as the pH value of the whole country decreased in 2006, this paper futher analysis of the chemical characteristics in these two cities in 2006, and compared the correlation of precipitation chemical composition with other northern cities. Then regional spatial, temporal and chemical composition of precipitation in East Asian area were also been discussed. The main conclusions of our research are:

- 1) The data analysis of precipitation in Hohhot from 2004 to 2008 shown that the rain was alkaline over 5-year observation period, the pH value increased year by year and higher in winter. There was no acid rain during this time. Correlation analysis shown that the impact of SO_4^{2-} was greater than NO_3^- in Hohhot precipitation, and the acid was neutralized by Ca^{2+} . The fuel combustion emissions and alkaline desert soil in Mongolia are the sources of atmospheric particulates and high concentration PM_{10} which leading to the rise of pH value. The analysis of backward trajectories of pollution air mass shown that the trasportation of acid from Central East area and Central China along with the dilution of rainfall decreased the pH value.
- 2) Under the situation of the northward movement of Chinese acid rain scope in 2006, the precipitation of Hohhot is still alkaline. Anti-El Nino event was the reason leading to the decreased of rainfall in spring, and frequent large-scale dust storm resulted the rise of neutralization of alkaline ion like Ca^{2+} and Mg^{2+} .
- 3) The analysis of wet deposition in Xian from 2003 to 2006 has shown that the rainfall and the pH value decreased along with time. Sulfate was the major acid material in precipitation, and the concentration of Cl^- was higher than the concentration of NO_3^- because of the wide distribution of surface soil salinity. The backward trajectories of pollution air mass in April demonstrate that the alkaline materials originated from Mongolia and Xinjiang, while the acid materials originated from Central China. But the effect of alkaline ions was stronger than acid ions, which formed the high pH value in spring. In August the acid materials, which from heavy acid rain area of East China and Central China, lowered the pH value of precipitation in Xian.
- 4) The precipitation in the Suburb and urban district in Xian showed certain difference, the scouring effect of large precipitation is responsible for acid rain existence in summer. However, owing to stronger neutralization of Alkali ion during urban districts than suburb ones, the overall precipitation pH during urban districts presented alkalescency.
- 5) By comparing different cities in the northern China, the precipitation pH value almost showed alkalescency. The city with lowest pH value is Xian, while the highest is Hohhot. The air

pollution in Lanzhou is the most severe. The effect of NO_3^- is stronger in Beijing, Lanzhou and Hohhot, but in Zhenzhou, Shenyang, Xian, Nanjing and Chongqing, Cl^- became the major acid ion, which is relevant to local industries emission. NH_4^+ played as the major neutralized ion responsible for the acidity of local precipitation in Zhengzhou, Beijing and Nanjing. The distribution of $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ showed that precipitation composition in the northern China is still mainly dominated by sulfide, with the most obvious district in Shenyang. The ratio of overall alkali ions to acid ions is higher in northern cities than in southern cities in China, the highest 3 cities are Hohhot, Beijing and Zhenzhou, this illustrated that local alkali ions have an important effect to neutralize acid ion in precipitation, compared with transformed ions' effect.

- 6) By studying the 2004~2008 East Asia precipitation data, it is shown that the most pollutant areas of East Asia are the northwest and southwest of China and southern Sea of Japan. The pH value is highest in East Asia inland and lowest in the developed industry coastline cities. The composition of ions has also been analyzed and the result demonstrated that SO_4^{2-} and Ca^{2+} was the major ion in inland area and east coastline regions, while Cl^- and Na^+ contributed more to southwest coastline area, Korea, Japan and Philippines. In Tailand and Indonesia, NO_3^- was the major acidity ion.
- 7) From 2004 to 2008, in East Asia inland, Philipplines and Indonesia, the lowest precipitation pH appeared in summer and autumn, while the lowest value shown in winter and spring in the southwest of China, coastline area, Korea, Japan and Tailand. In the interior region of East Asia, the concentration of SO_4^{2-} , NO_3^- , Ca^{2+} , NH_4^+ , Mg^{2+} and K^+ were higher in winter and spring, but lower in summer and autumn. During the summer of the coastline district of our country, the concentration of SO_4^{2-} , NO_3^- and NH_4^+ were higher, which rised the pH value in these seasons. In Japan, the concentration of NO_3^- , Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} and K^+ were lower in summer and spring, but the three districts of Southeast Asia were differ in distinct seasons.
- 8) The ion correlation analysis of precipitation composition in east Asia in 2004~2008 showed that nitric acid relative materials consist the major precipitation composition in Russia, midst of Japan (Ijira), and southeast Asia (Bangkok, Jakarta). On the other hand, sulfuric acid relative materials are major composition in northwest and southwest of China, north Japan and south coastline of Japan. Anthropogenic pollutions have some contribution to higher Cl^- concentration in Korea, Japan and coastline districts in Southeast Asia. The effect of Alkali ion is stronger in the inland of East Asia than acid ion. The non-sea-salt acid ion effect is stronger during the districts beside ocean (Korea, Japan, and Jakarta in Indonesia).

Key words: Northern cities Hohhot Xian East Asia Precipitation chemistry

学位论文独创性声明

本人郑重声明：

- 1、坚持以“求实、创新”的科学精神从事研究工作。
- 2、本论文是我个人在导师指导下进行的研究工作和取得的研究成果。
- 3、本论文中除引文外，所有实验、数据和有关材料均是真实的。
- 4、本论文中除引文和致谢的内容外，不包含其他人或其它机构已经发表或撰写过的研究成果。
- 5、其他同志对本研究所做的贡献均已在论文中作了声明并表示了谢意。

作者签名： 韦娜

日 期： 2010.06.06

学位论文使用授权声明

本人完全了解南京信息工程大学有关保留、使用学位论文的规定，学校有权保留学位论文并向国家主管部门或其指定机构送交论文的电子版和纸质版；有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅；有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索；有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

作者签名： 韦娜

日 期： 2010.06.06

第一章 绪 论

1.1 研究背景

降水是一种污染物从大气中去除的方式,其中冬季雪和夏季降雨是大气污染物主要的湿沉降过程,也是大气颗粒物浓度改变的重要因素之一。监测降水有助于了解在降雨(雪)过程中从空气中降落到地面的沉降物主要组成,某些污染组分的性质和含量,为分析和控制空气污染提供依据。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[王文兴等, 2009]。根据常规定义,酸雨是指pH值 <5.6 的大气降水,其形成是大气中发生的错综复杂的物理和化学过程,是由于人类活动而排放的大量酸性物质,主要是含硫化合物和含氮化合物,在大气中被氧化成不易挥发的硫酸和硝酸,并溶于雨水降落到地面所致,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。

降水化学组分是一项非常重要的环境因子,根据降水的化学成分及其分布特征的变化趋势,可以了解到由于经济发展、人口的膨胀、工业化程度的加剧、能耗的增加等人类活动导致人类赖以生存的环境系统恶化程度。在多年对本国的酸雨及其降水化学特征大量研究的基础上,近年的研究开始重视边远地区、海洋上的降水化学和比较各国、各地区降水化学之间的差异。目前对湿沉降(降水)的研究也不再只局限于酸雨,主要集中于(1)降水的化学组成,包括各地区降水的化学特征,降水酸性被中和的可能方式;(2)降水对颗粒物的去除过程,包括不同粒径颗粒物的去除机制、去除效率以及颗粒物的沉降速率等参数的测定;(3)颗粒物的沉降通量,包括测量各种可溶和不溶组分的沉降通量,寻找影响可溶离子和不溶元素湿沉降通量的主要因素,观测湿沉降过程中可溶和不溶组分通量的变化情况等。

1.2 降水化学研究进展

1.2.1 降水的形成机理和来源

酸雨的来源和形成机理是环境酸化控制对策研究中的一个核心问题，其主要前体物为SO₂和NO_x，其中SO₂对全球酸沉降的贡献率为60%~70%。已有的研究表明，两者在大气中经过均相氧化和多相氧化转变为H₂SO₄和HNO₃（图1.1），均相氧化也称光化学氧化，是指SO₂、NO_x气体被热形成的氧化剂或光化学产生的自由基(如HO·、HO₂·)所氧化，而多相氧化是指吸附在液态气溶胶中的SO₂、NO_x被溶液中的金属离子(如Fe³⁺、Mn²⁺)所催化氧化。但在液相中SO₂和NO_x也能由强氧化剂如H₂O₂和O₃等氧化，同时在水汽存在的情况下，两者能被大气中的颗粒物吸收，特别是被煤烟中的细小碳粒所吸附，从而发生界面氧化[樊后保，2002]。酸雨的形成是上述酸性物质的湿清除过程，从机理上分析，湿清除过程可分为2种情况，即云内成雨(rainout)和云下冲刷(washout)。云清除气溶胶粒子最有效的过程是通过云滴进行的，即通过成核、扩散或漂移、电效应以及惯性碰并作用，使粒子转化成云滴，再由足够的云滴聚合成雨滴，在重力作用下从大气中清除，而云下冲刷是雨滴从云底降落到地面，在降落过程中捕获粒子而使之从大气中清除，这一过程通常是通过降水滴造成的惯性清除和与降水有关的扩散清除完成的[赵德山，1988]。

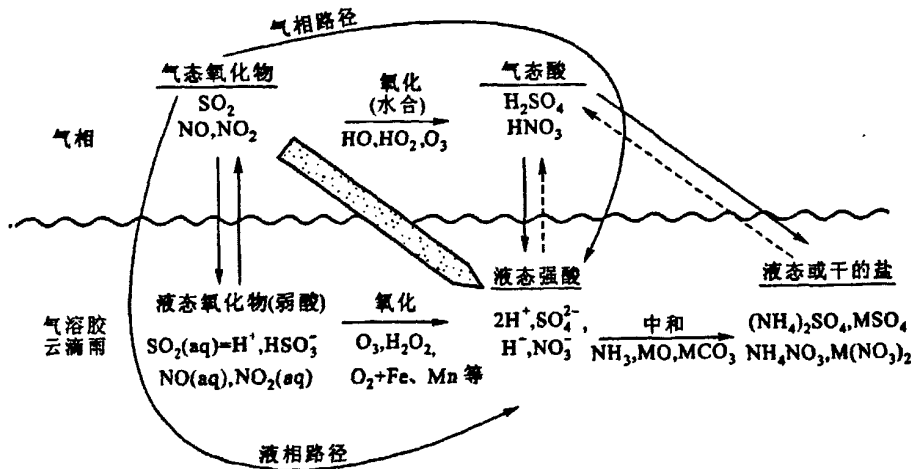


图1.1 大气中SO₄²⁻和NO₃⁻生成的主要途径[Schwartz S E et al, 1985]

中长距离传输是区域性酸性降水的主要来源,应用大范围扩散模型和轨迹模型的计算表明,欧洲大部分酸性沉降是由欧洲本身的人为排放源引起的,并且欧洲还向本底大气中输送了大量的硫[Nordo J,1976]。90年代末,挪威气象研究所的Olendrznski K等[2000]开发了一个三维EMEP欧拉网格模型,该模型取代了传统的EMEP拉格朗日轨迹模型,进行欧洲各国之间的污染物输送计算。Jonson JE等人[1998]运用以上模型,模拟了欧洲大气中氮的传输和沉降。此外美加两国科学家证实:加拿大至少50%(或许60%)的酸沉降来自于美国,而美国只有15%的酸沉降源于加拿大。

在亚洲,Dokiya等[1995]研究了太平洋Hachijo和Amami岛屿的降水,得出北太平洋湿沉降中 nssSO_4^{2-} 和 nssCa^{2+} (nss:非海盐)受到来自亚洲大陆的硫和钙传输影响的结论;Fujita和Takahashi[1994]采用轨迹和稳定同位素分析方法对日本附近海洋降水化学成分进行了研究,认为冬季湿沉降中硫离子含量高于夏季是因为季风造成亚洲大陆硫长距离输送。Arndt等[1998]开发的用来预测亚洲污染源—汇关系的模型表明,日本九州岛—冲绳岛的污染物37%来自日本的排放,29%来自韩国,另外8%来自中国江苏省。王文兴等[1997]的分析发现,中国东部沿海地区的酸沉降也来自周边国家和地区,其中北部沿海地区主要来自朝鲜半岛和日本,东部和东南部沿海也受到日本和韩国的影响。吴玉霞等[1998]通过对东海降水雨样化学组份的分析认为东海海域的降水酸化与陆地源污染的输送有关。毛节泰用定常欧拉型酸沉降模式,对两广地区酸沉降计算结果得出,在低空排放(排放源在300m以下)的条件下,城市污染源排放的硫污染物输送范围约 10^2km^2 量级[毛节泰,1992]。王伟等人[1995]经过分析证明:我国南方春季常出现大面积酸性降水,其主要来源是污染物的中长距离传输。污染物在一定气象条件下可传输数百公里或更远,使下风区域云水和降水酸化。总之,中国内地排放的酸性污染物以境内传输为主,在东北、华北和东南沿海地区与东面邻国和地区之间存在酸性污染物的相互传输[Yong - seung Chung et al,2001]。

局地冲刷某些重污染城市酸性降水的主要来源。由于中国许多城市的近地面层大气中 SO_2 浓度和颗粒物浓度很高,比北美和欧洲城市高2~3倍[黄美元等,1995],加之北方大气颗粒物对降水酸性的缓冲能力比南方要大的多[王美秀,1999],从而在我国南部的重污染城市形成大量酸雨。对重庆市和贵阳市的研究均表明当地的酸雨与局地高浓度 SO_2 污染有着密切的关系[吴玉霞,1992],盛裴轩等[1992]采用拉格朗日烟团模式,从污染物分布、稳定的逆温层

结构,进一步说明两广地区的酸沉降主要来自本地区域内的污染排放。因此,局地云下降水洗脱和中长距离传输的叠加就更成为我国南方大部分地区酸雨的决定性来源[花日茂, 1998]

1.2.2 降水的影响因素

影响酸雨的形成的不仅仅是其前体物的排放量,还包括很多的气象因素。大气中的颗粒物对降水的酸性存在着一定的缓冲能力:南方地区湿润多雨、植被良好、大气颗粒物浓度低,北方地区则刚好相反,这使得雨水被酸化的作用与受碱性物质中和作用的竞争结果导致北方大部分地区未发生酸雨,而南方地区出现大面积酸雨。

土壤中碱金属离子含量及pH值是影响酸雨形成的另一个重要因素。J.O Reuss、B.J Cosby与R.F Wright指出酸沉降与土壤的天然酸化过程是北美和欧洲大片酸雨区出现的主要原因,大气酸沉降还会引起淡水酸化和鱼类的减少,并解释了所观察到的土壤和淡水出现酸化趋势的原因。我国降水中的主要碱性离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 均是来自土壤之中。潘根兴等[1991]对土壤酸化与土壤化学状态、土壤缓冲性及缓冲速率的关系进行了深入的研究。胡敏等人[2005]和唐傲寒[2004]对2003年的北京降水样品的组分分析表明北京地区近二十年污染状况的加剧使得降水离子浓度显著增加,只是由于 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 有效中和了酸性离子才使得降水的酸度不及南方地区明显。

此外,气象条件的不同也进一步影响了酸性降水的形成。它主要表现在化学方面影响前体物的转化速率以及在大气物理方面影响有关物质的扩散、输送和沉降[王文兴, 1994]。前者表现为太阳光强和水汽浓度对 SO_2 转化速率的影响,这刚好解释了南方大气中的 SO_2 较北方更容易转化为硫酸形成酸雨的原因。后者则与各地的气候环境,风场,地形等因素有关。刘宝章等[1997]对青岛市酸雨发展的时空变化研究表明燃煤是 SO_2 的主要来源,而青岛市边界层气候特征的特殊性是造成该地酸雨日趋严重的另一重要原因。林长城等[2005]对福州地区的气象条件与酸雨的关系研究表明雨量、逆温、高空风和冷暖平流对降水酸度都存在不同程度的影响。

1.2.3 降水的化学特征

降雨中的主要化学离子一般包括阳离子: H^+ 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} , 阴离子: SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 F^- 、 HCO_3^- , 其中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 是主要的致酸物质。在我国这两种酸占酸雨总酸量的90%, $\text{SO}_2^{4-}/\text{NO}^{-3}$ 一般在5~10之间, 所以我国酸雨主要是大气中 SO_2 造成的, 又称煤烟型酸雨, 而燃煤排放的 SO_2 是我国酸性降水的主要致酸物质。而日本的酸雨中 NO^{-3} 是酸性的主要贡献者, 其酸雨是硝酸型的。20世纪80年代以来, 欧美酸雨也从硫化物转向氮氧化物和氨, 过去硫氮比是2:1, 现在接近1:1。根据汤大钢等人[1996]的研究显示我国降水中 $\text{SO}_2^{4-}/\text{NO}^{-3}$ 比最小的闽南地区(厦门、泉州和漳州等)也在5左右。这表示我国的酸雨可能正在从硫酸型向硝酸型转变。

降水的组成及化学性质早就引起了人们的注意, Langan早在1761~1767年就实施了雨和雪的降水化学测定。Galloway JN等[1976]的研究显示美国东北部, SO_4^{2-} 与 NO_3^- 对降水的酸性化的贡献率平均各为65%与35%。叶小峰等[2005]通过对东亚酸沉降监测网(EANET)观测资料分析得出在滨海地区的日本降水含量中 Na^+ 、 Cl^- 分别为219、208 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 居东亚地区之首, 而中国西北地区 Ca^{2+} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 含量最高各为755、168、260、768、59.3、53.6 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 降水酸度主要受阳离子 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 和阴离子 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的影响。

我国1991年建立了覆盖全国的酸雨监测网, 含271个测站。初步监测结果表明, 中国降水离子总浓度很高, 相当于欧洲和北美的3~5倍, 其中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 等主要离子分别占总浓度的31.6%、4.9%、17.0%和20.2%。各地区阴离子中西北和川黔的 SO_4^{2-} 占总量的81%, 华东最低, 也占62%。 NO_3^- 以华东地区最高, 占21%, 其它地区都在10%以下。 Cl^- 在华北所占比例最大, 为26.5%。阳离子中西北地区的 Ca^{2+} 比例较大, 有68%, 反映那里受风沙、黄土影响严重。 NH_4^+ 在华东为最大, 占49%, Mg^{2+} 以东北最高, 占18%, K^+ 在华北比例最大, 占11%[黄美元等, 1993]。周竹渝、牛或文、林植华等多人[2003, 2008, 2003, 1998, 1995]对我们各地区的降水特征分析表明我国大部以 SO_4^{2-} 对降水的酸度贡献最大, 有些地区的 SO_4^{2-} 占阴离子总体浓度80%以上, 但近年 NO_3^- 对降水酸度的影响也有逐年增加的趋势。王文兴等[1997]对我国降水离子浓度的分析表明: 统计的阴阳10种离子中正离子浓度之和与负离子浓度之和之比与1之差, 基本上都小于20%, 说明离子平衡较好; 在统计的8省中, H^+ 浓度年均值由最低

的 $0.77\mu\text{eq/L}$ (pH为6.11, 山东省) 到最高的 $33.99\mu\text{eq/L}$ (pH为4.47, 湖北省), 8省年平均值为 $18.13\mu\text{eq/L}$ (pH为4.74); SO_4^{2-} 的浓度除江苏和山东外其余各省在 $100\text{--}130\mu\text{eq/L}$ 之间, 江苏和山东则达到 $160\mu\text{eq/L}$ 以上; 降水中 NO_3^- 浓度各省相差不大, 在 $14\text{--}23\mu\text{eq/L}$ 之间, 平均为 $19.62\mu\text{eq/L}$, 此值与欧洲、北美和日本相当。总体上看中国降水离子总浓度甚高, 这反映中国大气污染严重。

1.2.4 降水的地域分布特征

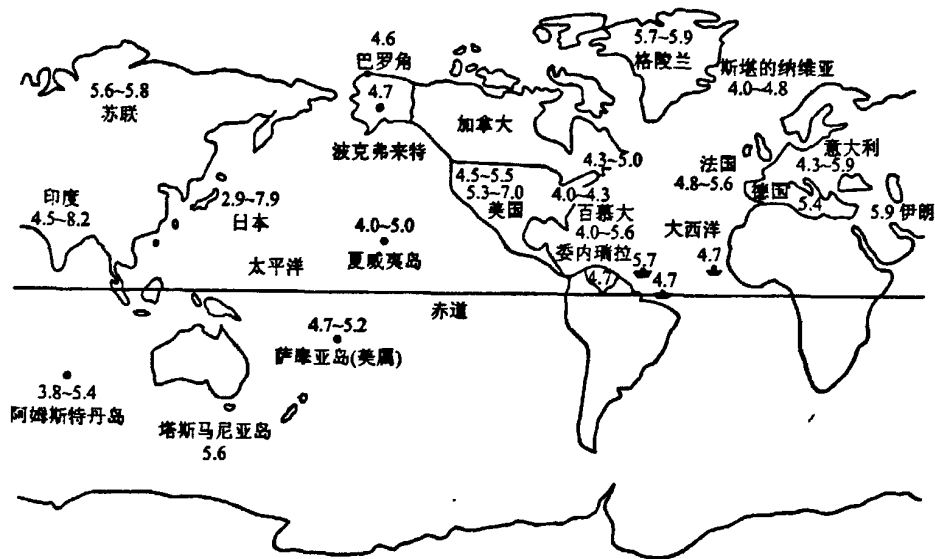


图1.2 降水pH值的全球分布[唐孝炎等, 2006]

现代的酸雨研究是从早期的降水化学发展而来的。欧美的酸雨研究开展于上世纪70年代左右, Cogbill 和Likens对美国20 世纪五六十年代降水化学的监测结果进行了一次全面的分析[1974], 结果表明, 1955~ 1956 年间,酸雨普遍出现在美国东部地区, 高酸度的降水(pH低于4.52)主要集中在东北部和大西洋的一些州。之后美国开展的“国家酸沉降评价计划(NAPAP)” [James A Lynch, 2000]对酸沉降起因及其影响进行了调查和研究, 结果表明美国的酸化地区有4%的湖泊已全部酸化, 5%的湖泊酸度正在上升, 已严重威胁生物的生存。

在亚洲, 关注酸雨较多的国家是日本、韩国和中国。日本先后开展了2次全国五年酸雨调查, 结果表明, 降水pH值为4.5~ 5.2, 分布情况为东北高、西南低。韩国于1983年开始

在全国范围内监测酸雨，结果表明，未出现严重酸雨，但在冬季采暖期降水pH值低于5.00。在朝鲜半岛，对降水化学的监测结果也发现：降水中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的浓度接近美国东部和中欧的水平，年平均pH值在4.6~4.8之间。王自发等[1989]对东亚酸性物质的输送研究表明近地层硫化物浓度分布与排放源的分布类似，高值主要在山东半岛及相邻的华北部分地区和四川盆地，在上海、台南、汉城和东京等地是小范围的高值区。叶小峰等[2005]则证明硫化物浓度在上海、台南、汉城和东京等地存在小范围的高值区。

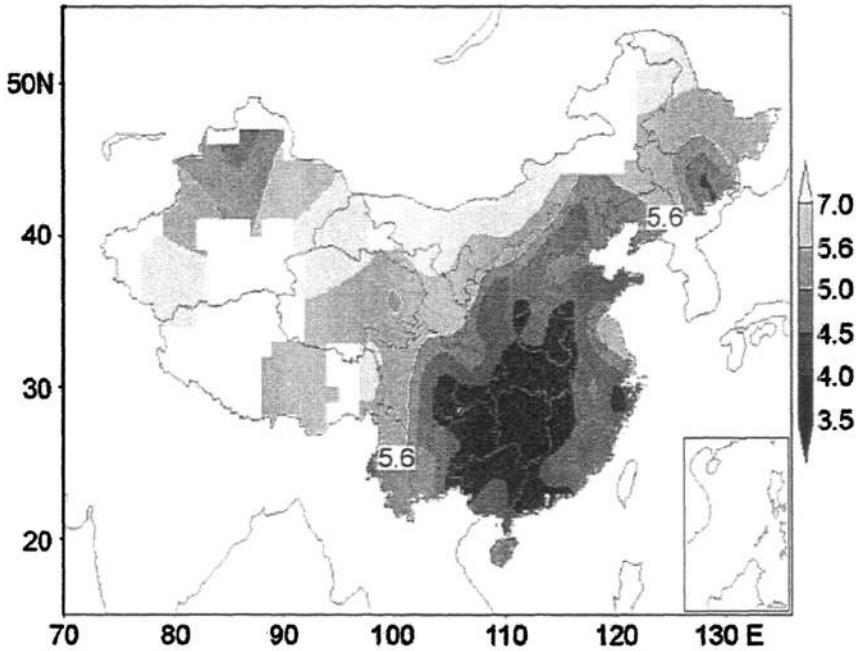


图1.3 中国降水pH年均值等值线，2006[王文兴，2009]

我国的酸雨研究始于20世纪70年代末，1979年初我国在贵州省的松桃县和湖南省的长沙市、凤凰县等地首先发现酸雨，此后又相继在重庆、上海、南京、常州等地监测到酸雨。1982~1984年在国家环保局领导下开展了酸雨调查，为了弄清中国降水酸度及其化学组成的失控分布情况，1985~1986年在全国范围内布设了189个监测站，523个降水采集点，对降水数据进行了全面、系统的分析。结果表明，降水年平均pH<5.6的地区主要分布在秦岭淮河以南，而秦岭淮河以北仅有个别地区。降水年平均pH值<5.6的地区主要在西南、华南以及东南沿海一带。王文兴[1994]通过给出我国降水pH值分布的等值线图指出我国的酸性降水主要分布在长江以南地区，且在十年来有向北推进的趋势。而我国1999年106个城市的pH值监测结果表

明,降水年均pH值范围在4.3~7.47, pH值<5.6的城市有43个, 占统计城市的40.6%, 怀化、景德镇、遵义、宜宾、赣州等南方城市的酸雨频率达80%[杨宗慧, 2002]。进一步的研究表明长沙、株洲、赣州、南昌等城市为中心的华中酸雨区污染水平超过西南酸雨区, 成为全国酸雨污染最严重的地区; 西南酸雨区虽然有所缓和, 但仍维持较严重的水平; 华南酸雨区主要分布在珠江三角洲及广西东部地区, 总体格局变化不大; 华东酸雨区, 包括长江中下游地区及南至厦门的沿海地区, 小尺度上的污染格局有所波动, 但总体来说较华中、西南酸雨区弱; 而北方地区年均pH值<5.6的城市主要分布在青岛、图们中心的区域[冯砚青, 2004]。

1.2.5 降水化学主要研究方法

目前对于降水成因、组分及分布等特征的研究方法主要分为观测资料分析和模式模拟两种。观测的方法多种多样, 气象铁塔、飞机采样与观测、多元素分析测试方法等都得到了广泛的应用。降水样本的获取主要通过降水降尘自动采样器进行采集, 然后用pH仪和电导率仪进行pH和电导率的测定, 使用离子色谱仪进行离子组分的确定并判定离子平衡。此外, 由10个国家参与筹建的东亚酸雨监测网 (EANET)的资料和我国酸雨监测网的资料都可以应用于降水化学特征的分析。富集因子法、元素比值法、稳定同位素等示踪化学成分的测定、生物活性和年代测定等其他方法和手段在分析化学元素的浓度时空分布规律中起到了重要的作用。

通过模式模拟计算的方法与现场实测, 实验室模拟实验结合起来, 可对污染物进行定量描述或预测其对时空分布状况, 亦可对设想的污染过程或假定的化学反应历程进行模拟验证。对于降水的模式模拟主要应用于研究污染物的长距离输送、酸雨的控制和预测等方面, 从SO₂转化的烟团模式到近年建立的酸雨化学模式(ARCM), 探讨云下洗脱机制, 并发展到云内、云下过程气体、气溶胶传输、扩散、气体液相化学反应和干湿沉降的三维欧拉模式等, 这些都在降水化学的研究中占据了重要地位[刘静宜等, 1994]。

1.3 论文的构想与目的

随着我国工业生产和城市化的迅速发展, 大气中 SO₂、NO_x 等污染物的排放量也在不断增

长。我国的环境状况不仅关系到我国经济的可持续发展,更关系到我国的国际形象和人民的身体健康。随着哥本哈根气候会议的召开,我国乃至整个东亚区域的城市大气污染问题,再次成为全世界关注的焦点。本研究计划从北方城市和东亚区域降水化学组成两个方面,探讨我国北方城市以及东亚区域性降水化学特征、来源和变化规律。具体实施可分为:

利用 2004~2008 年呼和浩特市降水化学观测资料,降水的离子组成、季节变化, pH 值和电导率特征及其形成原因、空间分布、影响因素等进行分析 and 对比,关注 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 等组分对比的变化,从而分析近年呼和浩特地区的降水化学类型的改变。

选取 2003~2006 年东亚酸沉降监测网中西安市的酸沉降资料,分析西安市降水 pH 值年际变化、离子组成和来源等特点,并结合西安市不同测站间的差异分析北方地区城市和郊区降水化学组成和影响因素的差异。

利用已有研究中我国北方城市的降水化学监测结果与呼和浩特市和西安市进行对比,进一步探讨我国北方地区近年降水酸度、组分的变化情况,从而试图了解近年北方地区环境污染状况的变化。

选取 2004~2008 年东亚酸沉降监测网 21 个站点的监测资料,分析东亚区域降水时间和空间的分布规律和原因,结合我国北方城市特点,进一步深入了解东亚区域性降水酸化机理和变化趋势。

第二章 观测资料与技术方法

2.1 呼和浩特市降水观测资料

呼和浩特市地处温带内陆地区，属典型的温带大陆性气候。市区平均海拔 1050 米，春季干旱多风，冬季寒冷干燥，夏季温热短促而降水集中，年平均气温 8℃ 左右，年降雨量 350~500 毫米，是传统的非酸雨区。鉴于其地理位置的特殊性，因此研究呼和浩特市降水化学的特征与变化也对了解东亚内陆地区降水的分布和特点具有重要的科学意义。

呼和浩特市降水监测点按《环境监测技术规范》要求，考虑环境特点，分别设置市监测站（城市重污区）、精神病院（城市清洁区）和民族小学（郊区）三个国控监测站点，其地理坐标分别为 E111° 53' N40° 19' 、E111° 58' N40° 23' 和 E111° 65' N40° 24' 。



图 2.1 呼和浩特市降水监测站点设置

每次采样按湿沉降事件接取样品，逢雨、雪采样。样品采集后，使用玻璃电极法和电导仪分别测定 pH 和电导率（EC）；接着采用 0.45 μm 的滤膜 (Millipore) 进行过滤，过滤后的样品储藏在 4℃ 的冰箱中，离子采用离子色谱仪分析，测定降水中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 F^- 、 Ca^{2+} 、

Na⁺、K⁺、NH₄⁺和Mg²⁺共九种离子。如果雨量不足以分析上述全部阴阳离子，则该样品不予采用。最终2004～ 2008年共采集降水样本650个，其中城市重污区（监测站）217个，城市清洁区（精神病院）187个以及郊区（民族小学）245个。

2.2 Eanet 酸沉降监测资料

东亚酸沉降监测网（Acid Deposition Monitoring Network in East Asia,简称Eanet）是一个地区性环境合作项目，由日本于1993年发起并组织，目前共有中国、柬埔寨、老挝、印度尼西亚、日本、蒙古、马来西亚、菲律宾、韩国、俄罗斯、泰国和越南等东亚地区十二个国家参加。其目的在于通过国际合作研究酸雨的产生原因，从而解决东亚地区大气污染引发酸雨化的越境问题。

东亚酸沉降监测网网址为<http://www.eanet.cc/>，以数据报告的形式提供1998年至今的干湿沉降数据，其中湿沉降数据自2000年起至今有年均值和月均值的excel格式数据可供下载。由于东亚酸沉降监测网的测站在2000年到2006年陆续有所增加，因此本文仅选取足够5年的站点观测资料进行统计分析。表2.1和图2.2分别列出了2000年到2006年东亚酸沉降监测网各监测站点的情况和分布，共计观测站40个（其中包含清洁站16个，郊区站9个，城区站15个），分布在52°N~6°S。这些测站都从事酸沉降监测业务，其中10个站备有测量污染物浓度的过滤设备，17个站备有NO_x和SO₂自动和人工气体监测仪，10个站安装O₃浓度监测仪，16个站通过自动和人工仪器监测颗粒物浓度（PM₁₀或TSP），各站点同时配备了气象观测仪器。

表 2.1 2000 年到 2006 年东亚酸沉降网监测站概况

国家 country	站点名称 Name of sites	站点特征 Characteristics of sites	纬度 latitude	经度 longtitude	海拔高度 Height above sea
China 中国	Chongqing				
	--Guanyingqiao	Urban	29° 31' N	106° 31' E	262m
	--Jinyunshan	Rural	29° 51' N	106° 21' E	350m
	Xian				
	--Shizhan	Urban	34° 14' N	108° 57' E	400m
	--Weishuiyan	Rural	34° 22' N	108° 51' E	366m
	--Jiwozi	Remote	33° 51' N	108° 49' E	1500m
	Xiamen				

	--Hongwen	Urban	24° 28' N	118° 08' E	50m
	--Xiaoping	Remote	24° 51' N	118° 02' E	686m
	Zhuhai				
	--Xiangzhou	Urban	22° 16' N	13° 34' E	40m
	--Zhuxian Cavern	Urban	22° 12' N	11° 31' E	456m
Indonesia 印度尼西亚	Jakarta	Urban	6° 11' S	106° 50' E	7m
	Serpong	Rural	6° 15' S	106° 34' E	46m
	Kototadung	Remote	0° 12' S	100° 19' E	864m
	Bandung	Urban	6° 54' S	107° 35' E	743m
Japan 日本	Rishiri	Remote	45° 07' N	141° 14' E	40m
	Tappi	Remote	41° 16' N	141° 21' E	105m
	Ogsawara	Remote	27° 05' N	142° 13' E	230m
	Sado-seki	Remote	38° 15' N	138° 24' E	134m
	Happo	Remote	36° 41' N	137° 48' E	1850m
	Oki	Remote	36° 17' N	133° 11' E	90m
	Yusuhara	Remote	33° 23' N	132° 56' E	790m
	Hedo	Remote	26° 51' N	128° 15' E	60m
	Ijira	Rural	35° 34' N	136° 42' E	140m
	Banryu	Urban	34° 41' N	131° 48' E	53m
Malaysia 马来西亚	Petaling Jaya	Urban	03° 06' N	101° 39' E	87m
	Tanah Rata	Remote	04° 28' N	101° 23' E	1470m
Mongolia 蒙古	Ulaanbaatar	Urban	47° 54' N	106° 49' E	1282m
	Terelj	Remote	47° 59' N	107° 29' E	1540m
Philippines 菲律宾	Metro Manila	Urban	14° 38' N	121° 04' E	54m
	Los Banos	Rural	14° 11' N	121° 15' E	35m
Republic of Korea 韩国	Kanghwa	Rural	37° 37' N	126° 22' E	150m
	Cheju	Remote	33° 17' N	126° 10' E	72m
Russia 俄罗斯	Mondy	Remote	51° 40' N	101° 0' E	2000m
	Listvyanka	Rural	51° 51' N	104° 54' E	700m
	Irkutsk	Urban	52° 14' N	104° 15' E	500m
Thailand 泰国	Bangkok	Urban	13° 46' N	100° 32' E	2m
	Samutprakarn	Urban	13° 44' N	100° 34' E	2m
	Patumthani	Urban	14° 02' N	100° 46' E	2m
	Khao Lam	Remote	14° 46' N	98° 35' E	170m
Vietnam 越南	Hanoi	Urban	21° 01' N	105° 51' E	5m
	Hoa Binh	Rural	20° 49' N	105° 20' E	23m

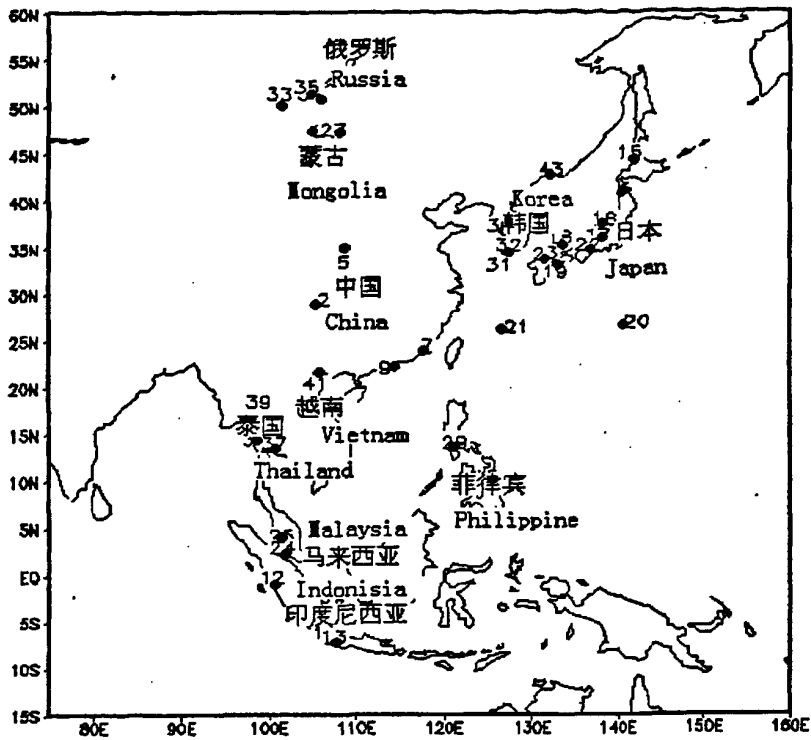


图 2.2 东亚酸沉降网站点分布示意图

2.3 数据处理和分析方法

a) 所有数据中 pH 值以及降水离子浓度均通过对降水量的加权平均计算求得，即：

$$\bar{C} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i \cdot Q_i}{\sum_{i=1}^n Q_i} \quad \bar{pH} = -\log[H^+] = -\log \left[\frac{\sum_{j=1}^n 10^{-pH_j} \cdot Q_j}{\sum_{j=1}^n Q_j} \right]$$

式中： C_i ——第 i 次降水的离子浓度， $\mu\text{mol/L}$ ；

$[H^+] = 10^{-pH} \times 10^6$ 单位 $\mu\text{mol/L}$

Q_i ——第 i 次降水的降水量，mm；

pH_j ——第 j 次降水中的 pH 将它

n ——降水场次；

换算成 $[H^+]$ 离子浓度

b) 离子平衡分析的主要理论依据是酸雨样品的电中性，即一个酸雨样品的阴离子和阳离子的当量浓度应该是相等的[黄向峰, 2008]。计算公式：

$R1=(C-A)/(C+A) \times 100(\%)$ 其中 C:总阳离子当量浓度($\mu\text{eq/L}$)

A:总阴离子当量浓度($\mu\text{eq/L}$)

$C=10^{(6-\text{pH})}/1.008+\sum C_{Ci} \cdot V_i$ 其中 C_{Ci} :第i种阳离子浓度($\mu\text{mol/L}$)

V_i :相应离子的化合价

$A=\sum C_{Ai} \cdot V_i$ 其中 C_{Ai} :第i种阴离子浓度($\mu\text{mol/L}$)

R1值的允许变化范围见表2.2:

表2.2 R1允许变化范围

$(C + A) (\mu\text{eq/L})$	R 1 (%)
<50	± 30
50~100	± 15
>100	± 8

- c) 统计分析有助于了降水化学组成中各种离子之间的相互关系、影响各种离子的主要来源，离子和酸碱气体对降水pH值的影响以及降水对大气中酸性气体的冲刷作用。相关性分析主要利用sas软件来完成。
- d) 后向气流轨迹模拟是借助美国国家海洋和大气局(NOAA)后向轨迹模式(HYSPLIT-4), 选取呼和浩特市降水 pH 值最高及最低的月份，分析大气污染物的输送路径并验证区域输送对降水酸度的影响。

第三章 中国北方城市降水化学特征

20 世纪 80 年代以来以重庆、贵阳为代表的西南地区是中国酸雨污染最严重的地区；90 年代后，南方酸雨区范围无明显变化，北方酸雨区继续扩展。1994 年后北方出现的几个小块酸雨区呈现连成大片趋势。中国气象局酸雨监测数据表明，2002 年后我国降水无论是酸度、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[王文兴，2009]。因此分别选取呼和浩特市和西安市两个测站多年和 2006 年一年的降水化学资料，分析我国北方城市降水酸化机理和变化规律。

3.1 呼和浩特市降水化学特征

3.1.1 2004~2008 年呼和浩特市降水化学特征

3.1.1.1 降水量与 pH 值

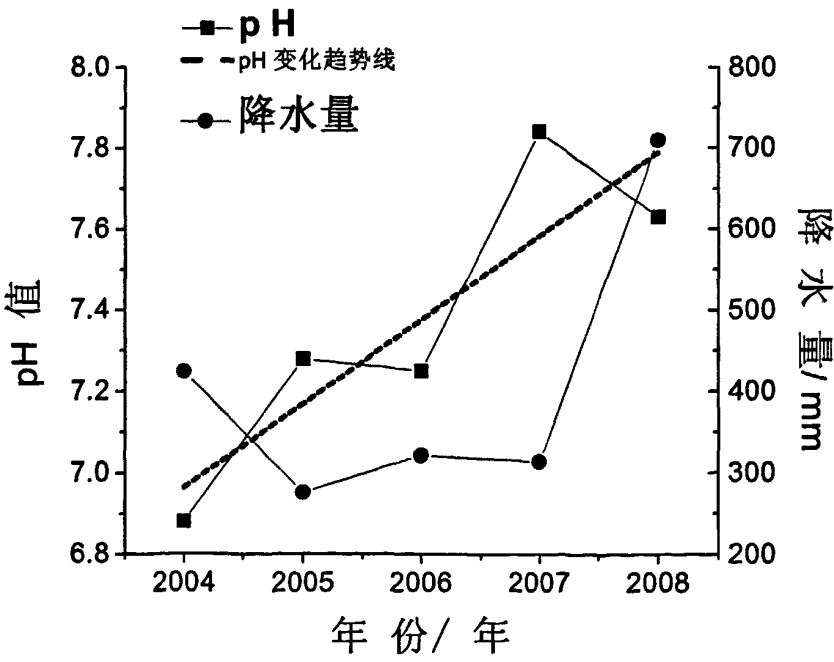


图 3.1a 2004~2008 年降水量与 pH 值年际变化

2004~2008 年呼和浩特市降水量与 pH 值的年分布和月分布如图 3.1a 和 3.1b 所示。根据年变化分布，在 5 年的研究期间，年均降水量为 409.1mm，最多可达 709.5mm，出现在 2008 年；最少为 276mm，出现在 2005 年。pH 值与降水量呈现较好的负相关，年均 pH 值为 7.4，最大值出现在 2007 年，为 7.84；最小值在 2004 年，为 6.88，5 年内 pH 值的增幅较大，无酸性降水。从趋势线看，2004~2008 年呼和浩特市 pH 值呈现逐年上升趋势。

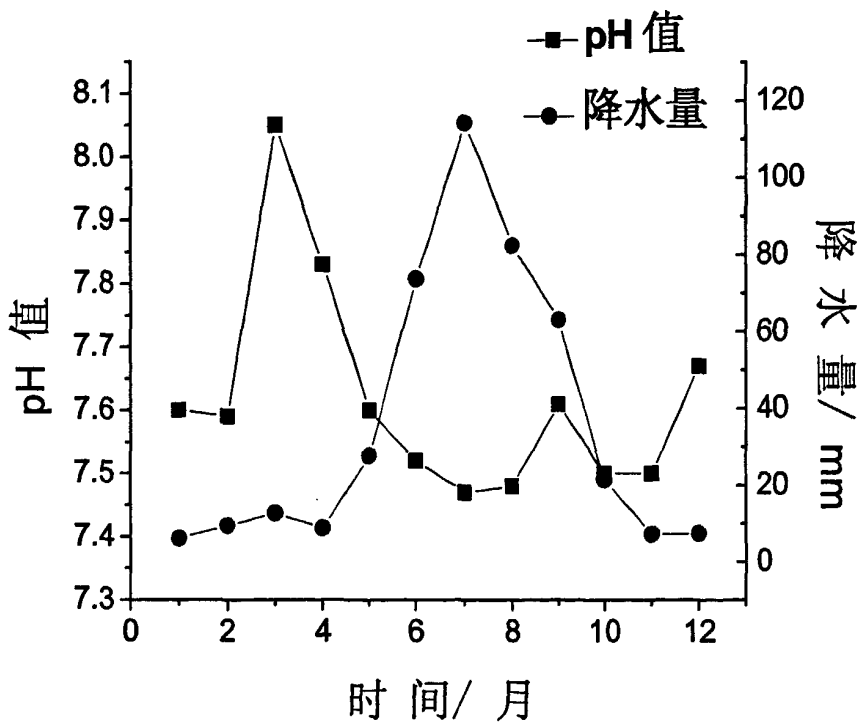


图 3.1b 2004~2008 年降水量与 pH 值月变化

夏秋季节的降水量明显高于冬春季，7 月份平均降水量最大，为 114.1mm；降水量最少的是 1 月份，平均值仅为 6mm。pH 值变化与降水量相反，在冬春季 pH 值较高，而夏秋季节较低。pH 值的高值存在两个高峰，分别为 12 月份和 2 月份，低值主要出现在 7 月，为 7.47。总体来看，2004~2008 年呼和浩特市降水 pH 值呈逐年增高的趋势，全年无酸雨，降水偏碱性，且在冬春季最高，夏季最低；降水量与 pH 值存在较好负相关，夏秋季节降水远高于冬春季。

冬春季，呼和浩特地区主要受蒙古冷高压控制，形成严寒、干燥的天气[司瑶冰等，2005]。采暖期的燃煤排放和频繁的沙尘天气分别是大气颗粒物和春季高浓度 PM₁₀[韩见弘等，2009]

的主要来源，结合同时期较少的降水量和降水次数，形成了全年 pH 值最高的降水；夏季，在副热带西风急流和地面热低压的影响下，呼和浩特地区云雨天气明显增多[司瑶冰等，2005]，局地冲刷的作用增强，而土壤和颗粒物等对降水酸度的缓冲作用减弱，形成了全年 pH 值最低的降水。

3.1.1.2 降水离子的化学组成

2004~2008 年，呼和浩特市降水中阴阳离子浓度如表 3.1 所示。离子平衡参数 R_1 较高，应该考虑 HCO_3^- 的贡献，因此推断采样中漏测了 HCO_3^- 离子。作为比较，表中同时列出了中国大气本底基准观象台的瓦里关山(位于青海省海南藏族自治州共和县境内，1997 年)降水的离子浓度[汤洁等，2000]。2004~2008 年呼和浩特市降水雨量加权电导率为 $99.86\ \mu\text{S}/\text{cm}$ ，为瓦里关山的 6.8 倍，表明呼和浩特市大气污染较严重。

表 3.1 呼和浩特市 2004~2008 年降水中各种离子的平均浓度与瓦里关山站的比较 (单位: $\mu\text{mol}/\text{L}$)

地区	观测 时间	PH 值	电导率 $\mu\text{S}/\text{cm}$	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	F^-	Ca^{2+}	NH_4^+	Na^+	Mg^{2+}	K^+
瓦里关山	1997	6.38	14.58	12.0	8.3	6.1		17.0	45.5	8.7	6.05	3.8
呼和浩特	2004-2008	7.38	99.86	173.53	79.80	66.78	23.73	314.79	121.93	85.87	40.36	24.11

阴离子浓度由大到小依次为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ ，其中 SO_4^{2-} 离子的平均浓度为 $173.53\ \mu\text{mol}/\text{L}$ ，占离子总量的 18.6%，为北方降水背景点瓦里关山站的 14 倍，是降水中最主要的阴离子； NO_3^- 离子浓度仅次于 SO_4^{2-} 离子，为 $79.80\ \mu\text{mol}/\text{L}$ ，是瓦里关山的 9.6 倍。非海盐 SO_4^{2-} 离子浓度为 168.36，占 SO_4^{2-} 离子浓度的 90%，是 NO_3^- 离子浓度的 2.1 倍。 nss-SO_4^{2-} 与 NO_3^- 离子浓度的和为 $248.16\ \mu\text{mol}/\text{L}$ ，与一些典型酸雨地区浓度值相近。若 nss-SO_4^{2-} 与 NO_3^- 离子在降水中以酸的形式存在，则降水 pH 值应该较低。但呼和浩特市 2004~2008 年降水 pH 值为 7.38，偏碱性，因此判断降水中的致酸离子 SO_4^{2-} 与 NO_3^- 大部分以被中和的形式存在。

阳离子浓度由大到小依次为 $\text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ 。其中 Ca^{2+} 离子浓度为 $314.79\ \mu\text{mol}/\text{L}$ ，占总离子浓度的 34%，是所有离子中含量最丰富的组分，为降水背景点瓦里关山站 Ca^{2+} 离子浓度的 18.5 倍，是降水中最主要的阳离子。 Ca^{2+} 的高浓度体现了呼和浩特市

矿物颗粒物浓度高以及北方土壤中碱性物质含量高的特点，同时由于近年来建筑活动增多，1990~2002 年间 TSP 浓度普遍超过国家二级标准[司瑶冰等，2005]， Ca^{2+} 又是建筑物的标示元素，因此含 Ca 颗粒物的负荷可能很高。此外， NH_4^+ 是呼和浩特市降水中另一种主要阳离子，含量为 $121.93 \mu\text{mol/L}$ ，是瓦里关山的 2 倍，近年在降水中的含量逐年增加。表明呼和浩特市近年 NH_4 的排放量增加，而农业活动（家禽养殖和生物质燃烧等）和化工排放可能是主要的排放源。

SO_4^{2-} 、 NO_3^- 主要来自于人为污染源，2004~2006 年呼和浩特市大气中 SO_2 和 NO_2 浓度随时间小幅上升[李小平等，2008]，2004~2008 年 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 比值总体也呈现上升趋势，2008 年最高，为 2.4，2005 年最低，为 1.99。表明呼和浩特市降水为硫酸型，且 SO_4^{2-} 对降水的影响大于 NO_3^- ；2004~2008 年 SO_4^{2-} 与 NO_3^- 的浓度之和占降水离子总质量的 40%，并在 2005~2007 年间逐年减少，而与土壤等相关并占降水离子总质量 47% 的碱性离子 Ca^{2+} 和 NH_4^+ 显著增多， $(\text{NH}_4^+ + \text{nss- Ca}^{2+}) / (\text{NO}_3^- + \text{nss- SO}_4^{2-})$ 的比值平均为 1.8，并在 2004~2008 年间逐年递增，表明期间降水酸度的升高主要与碱性物质输入的增加有关。

3.1.1.3 降水离子的季节变化特征

2004~2008 年呼和浩特市降水的阴阳离子月浓度变化分别如图 3.2a, 3.2b 所示，阴离子中除了 F， SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Cl^- 季节变化较明显，均在旱季（冬春季）较高，夏季最低。冬春季， Cl^- 离子浓度高于 NO_3^- ，这可能与冬春季工业排放的 Cl_2 、 HCl 等废气污染有关，而北方地区进入供暖期后燃煤排放量加大也会使这个时期 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 离子浓度偏高；阳离子中 Ca^{2+} 和 NH_4^+ 具有相对较明显的季节变化，但 Na^+ 、 Mg^{2+} 和 K^+ 的月变化并不显著。 Ca^{2+} 离子浓度整体高于其它阳离子，在 1 月、4 月和 11 月分别存在 3 个高值，这表明 Ca^{2+} 是降水中主要的碱性离子。旱季，地表和冰雪覆盖易增加了降水中 Ca^{2+} 和 NH_4^+ 等碱性离子浓度，同时由于呼和浩特市处于亚洲沙尘通道之内，季风以西北风为主，远方沙漠、干旱/半干旱地区以及局部的矿物颗粒物也是导致这种离子浓度季节变化的原因[C Hontoria et al, 2003]。总体来看，夏季降水量的增加，使得离子浓度经稀释作用[Feng Z et al, 2001]而降低。通过显著性水平为 0.01 的统计计算可得，呼和浩特市降水离子浓度均与降水量呈现负相关，相关系

数范围为-0.122 ~ -0.952，反映出降水对大气颗粒物的湿清除作用。

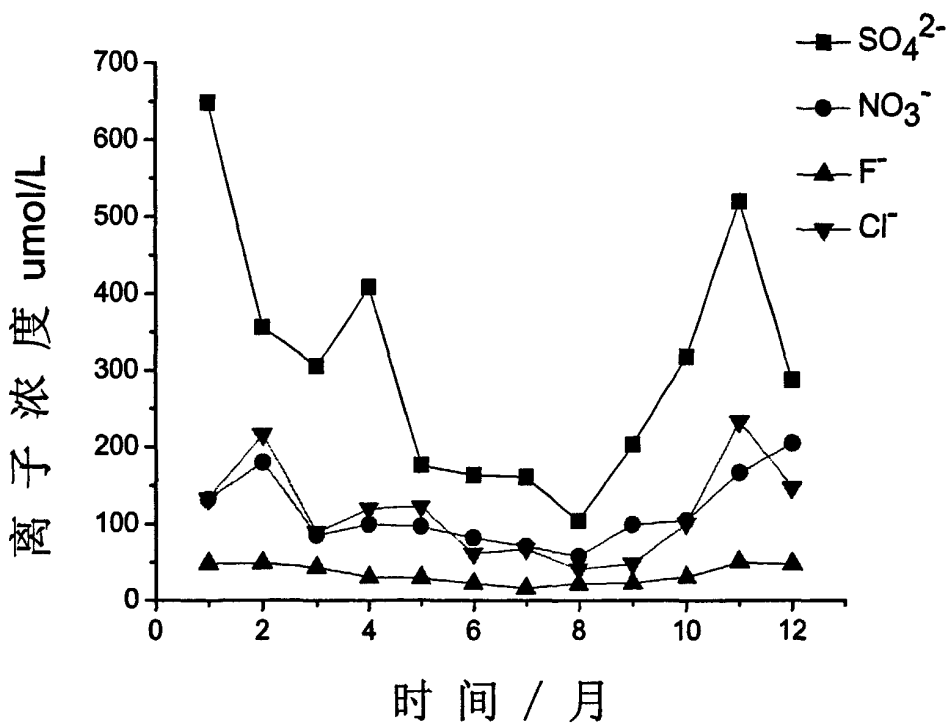


图 3.2a 2004~2008 年阴离子浓度月分布

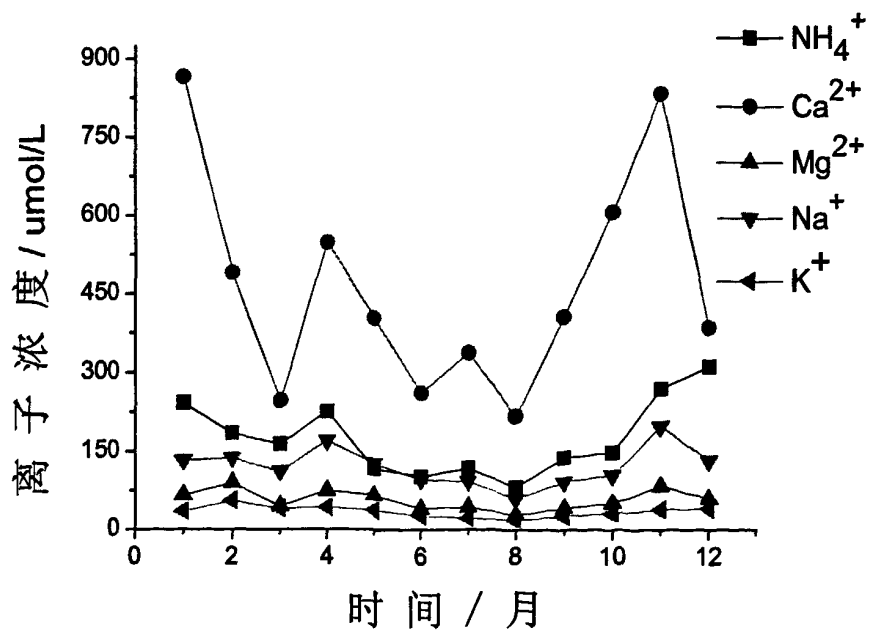


图 3.2b 2004~2008 年阳离子浓度月分布

3. 1. 1. 4 降水样品中主要离子的相关性分析

降水化学组成之间的相关关系，在一定程度上反映了它们的共同来源，或来自于同一种化合物[唐孝炎等，2006]。2004~2008 年呼和浩特市 3 个站点共采集降水样本 650 个(表 3.2)，显著性水平分别取 0.01 和 0.05 进行标示，可以看出 2004~2008 年呼和浩特市降水中主要成分之间存在显著相关关系。

表 3.2 2004~2008 年呼和浩特市降水相关性分析

	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	F ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺
SO ₄ ²⁻	1.000								
NO ₃ ⁻	0.612**	1.000							
F ⁻	0.541**	0.464**	1.000						
Cl ⁻	0.504**	0.471**	0.486**	1.000					
NH ₄ ⁺	0.432**	0.245**	0.295**	0.239**	1.000				
Ca ²⁺	0.787**	0.507**	0.429**	0.430**	0.367**	1.000			
Mg ²⁺	0.392**	0.413**	0.299**	0.416**	0.122*	0.508**	1.000		
Na ⁺	0.409**	0.424**	0.305**	0.630**	0.072	0.468**	0.697**	1.000	
K ⁺	0.482**	0.455**	0.401**	0.633**	0.233**	0.482**	0.534**	0.662**	1.000

注：**表示通过 a=0.01 的显著性水平检验 *表示通过 a=0.05 的显著性水平检验

SO₄²⁻与碱性离子 Ca²⁺相关性最为显著，相关系数达到 0.787，表明 Ca²⁺对 SO₄²⁻离子具有较强的碱性中和作用；其次是与 NO₃⁻的相关性也较显著，为 0.612，表明 SO₄²⁻与 NO₃⁻具有一定的同源性。与 NO₃⁻离子相关性最显著的碱性离子也是 Ca²⁺，可见 Ca²⁺是呼和浩特市降水中起中和作用的主要离子。

Cl⁻和 Na⁺、K⁺的相关性较显著，分别为 0.630 和 0.633，表明 Cl⁻和 Na⁺、K⁺具有相同或相似的来源。以往研究中普遍认为 Cl⁻和 Na⁺主要来源于海洋，但由于呼和浩特市属于内陆地区，因此 Cl⁻和 Na⁺也可能主要来自燃煤源[Wang Y et al,2005]，此外离子也可能来源于土壤风沙扬尘[韩月梅等，2009]。

阳离子中，K⁺、Na⁺和 Mg²⁺的相关性也较显著，表明在呼和浩特市这三种离子具有共同来源，可能均源自土壤等自然源。

3.1.1.5 降水来源轨迹分析

为进一步分析呼和浩特市降水来源，利用 Hysplit-4 轨迹扩散模式模拟呼和浩特市降水中的污染物的输送情况。由于 NOAA 的数据起始于 2005 年，选取 2005~2008 年降水 pH 值最大的 3 月份和 pH 值最低的 7 月份两个月的资料，起始时间设为 00UTC（世界时），时间间隔 12 小时，高度为 1000m，模拟出这两个月降水对应的气团高度轨迹如图 3.3a、3.3b 所示。

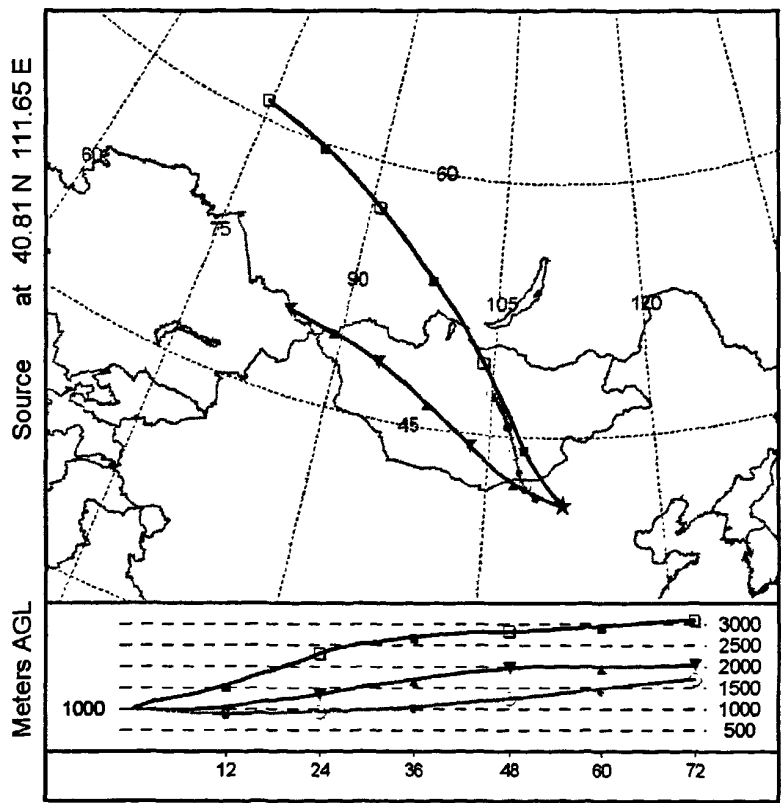


图 3.3a 呼和浩特市 2005~2008 年 3 月份降水气团轨迹 72 小时后向轨迹分析

3 月份，年均 pH 值为 8.05，是全年中降水 pH 值最高的月份。从水平分布来看，3 条轨迹均来源于呼和浩特市西北方向的蒙古国中西部地区，途径大片的沙漠，总体运动路径主要在 40° N~50° N，90° E~108° E 之间。垂直向上，3 条轨迹均随时间表现出明显的下降趋势，对应 3 月份 pH 的高值，表明蒙古国碱性沙漠土壤源中的大量沙尘以及 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子随着空气团的下沉运动由高空向低空输送[王艳等，2008]，使这个时期的降水表现出很强的碱性。

7 月份, 年均 pH 值为 7.47, 是全年降水 pH 值最低的月份, 降水来源的轨迹较 3 月份更为复杂。从水平分布来看, 7 月份气团轨迹大致可以分为 3 个方向: 蒙古国中东部、内蒙古西部沙漠地区到新疆以及华中和华东地区, 总体运动范围为 35°N ~ 50°N , 90°E ~ 115°E 之间。垂直向上, 源于蒙古国的气团和源于新疆地区的气团随时间表现出明显的下沉运动, 而源于华中华东地区的气团随时间的上升运动较为显著。这表明, 在 7 月份, 沙漠地区的高碱性土壤为呼和浩特地区输送了丰沛的碱性离子, 同时污染相对较重的华中华东地区的酸性离子也随降水气团北上而影响当地的降水, 因此造成这个时期呼和浩特地区降水虽然仍偏碱性, 但 pH 值远小于 3 月份, 为全年最低值。

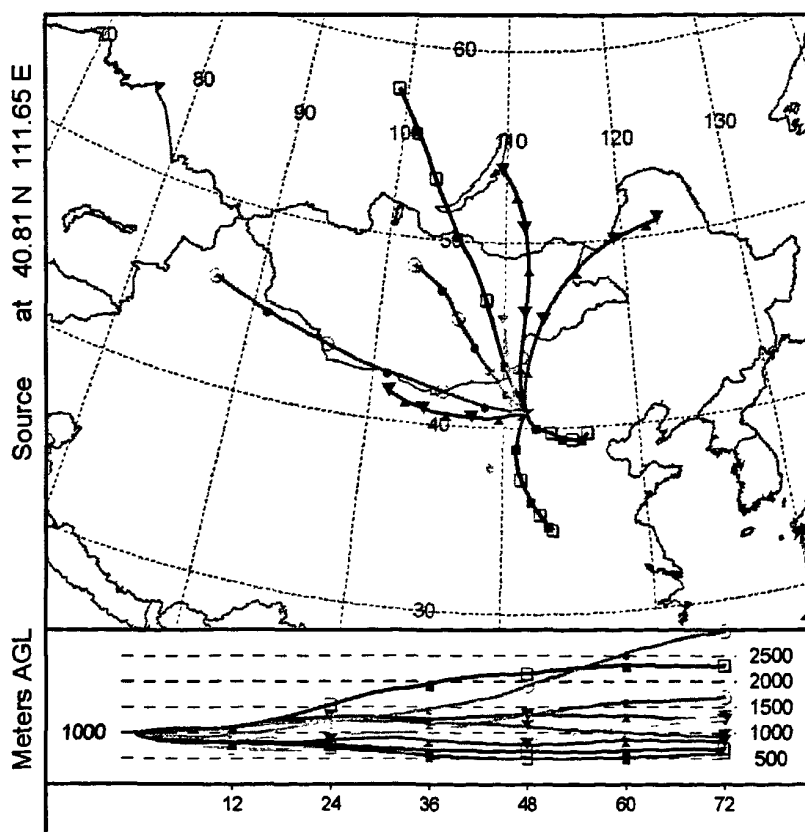


图 3.3b 呼和浩特市 2005~2008 年 7 月份降水气团轨迹 72 小时后向轨迹分析

3.1.2 2006 年呼和浩特市降水化学特征

2003~2006 年, 华北和黄淮海地区降水较 1993~1998 年 pH 值迅速变小, 酸雨强度明显增

强，酸雨频率和强酸雨频率显著提高。尤其 2006 年，该区域总体上更是出现了 14 年以来最严重的酸雨污染。我国强酸雨区范围呈现明显的向北扩展的趋势[赵艳霞等，2008]。

3.1.2.1 降水量与 pH 值

2006 年呼和浩特降水量、降水次数和 pH 值季节变化如图 3.4 所示，降水的月平均 pH 值变化范围为 6.93~8.12，年均值为 7.28，低于 5 年平均值 7.38，全年降水仍为偏碱性。年降水次数共计 34 次，约 65%的降水集中在夏季(6 月~8 月)，冬春季降水次数很少，在 3 月和 4 月为 0 次。降水量在 1 月份最低，为 5mm，春季降水显著低于其它几年的同期降水量；在 7 月份最高，为 99.3mm，夏季降水量则显著高于 2005 年。2006 年呼和浩特市总降水量为 321.8mm，略高于 2005 年平均降水量，但年平均 pH 值较 2005 年稍有上升，与全国同期降水酸度趋势变化存在一定差异。

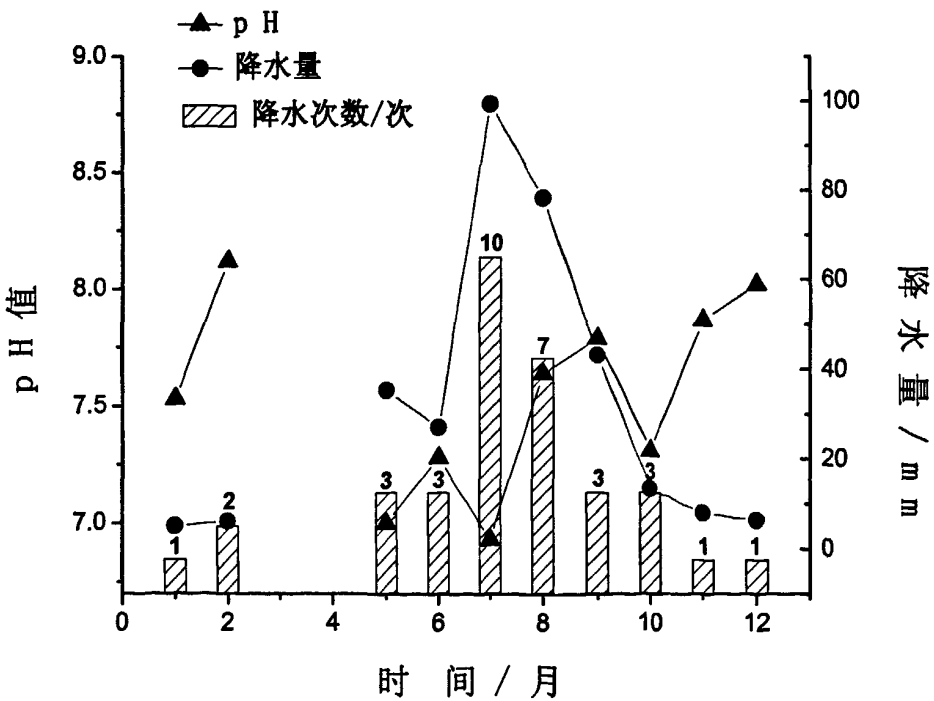


图 3.4 2006 年呼和浩特市降水量与 pH 值月变化

由于 2006 年 1~4 月呼和浩特市降水偏少，与历年同期相比偏少 3~7 成，加之春季大风日增多导致春季共出现 12 次大范围沙尘天气，为反厄尔尼诺事件所致。这不仅使春季 PM₁₀

浓度略有增加，也加重了土壤墒情，使地表土质干土层增厚，从而增加了颗粒物的缓冲能力以及降水中碱性物质的含量。5月之后，西南暖湿气流活跃北上，形成几次大范围降水，降水量较常年同期偏多1成[王晓云等，2008]，但由于大气中积聚的颗粒物和碱性物质含量较高，使这个时期的降水pH值并不下降反而小幅升高，这可能是造成2006年呼和浩特市降水酸度变化不同于其他地区的原因。

3.1.2.2 降水离子的化学组成

降水化学离子的改变可以反映大气污染和污染水平的变化，特别是降水中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度的升高和降低反映降水酸性的增强和减弱[王文兴等，1997]。表3.3将呼和浩特市2006年降水中各种离子的平均浓度同北方降水背景点瓦里关山和2005年平均值的结果进行比较，可以看出：2006年呼和浩特市电导率的雨量加权平均值为109.3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，高出北方降水背景点瓦里关山站电导率值7倍，也高于2005年的电导率，说明呼和浩特地区的大气污染相对2005年较严重。

表 3.3 呼和浩特市 2006 年降水中各种离子的平均浓度与瓦里关山站、2005 年平均值的结果比较

(单位: $\mu\text{mol}/\text{L}$)

地区	观测 时间	pH 值	电导率 $\mu\text{S}/\text{cm}$	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	F^-	Ca^{2+}	NH_4^+	Na^+	Mg^{2+}	K^+
瓦里关山	1997	6.38	14.58	12.0	8.3	6.1		17.0	45.5	8.7	6.05	3.8
呼和浩特	2006	7.28	109.3	167.56	75.97	73.43	24.42	276.33	102.33	77.78	33.71	18.95
呼和浩特	2005	7.25	101	215.677	108.516	88.171	28.579	339.525	133.000	87.783	54.167	24.000

2006年，呼和浩特市降水中阴阳离子浓度普遍较2005年低，阴离子浓度由大到小依次为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ ，其中 SO_4^{2-} 离子的平均浓度为167.56 $\mu\text{mol}/\text{L}$ ，占离子总量的20%，为北方降水背景点瓦里关山站的14倍。 NO_3^- 离子浓度为75.97 $\mu\text{mol}/\text{L}$ ， $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 比值约为2.2，高于2005年的1.99，可见 SO_4^{2-} 离子仍是2006年呼和浩特市降水中最主要的致酸离子，且含量有所增高。

2006年，呼和浩特市降水中阳离子浓度依次为 $\text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ 。其中 Ca^{2+} 离子浓度为276.33 $\mu\text{mol}/\text{L}$ ，占总离子浓度的32%，是所有离子中含量最丰富的组分，为降水

背景点瓦里关山站 Ca^{2+} 离子浓度的 16 倍。 NH_4^+ 离子浓度为 $102.33 \mu\text{mol/L}$ ，是降水中另一个重要的碱性离子。统计分析表明， Ca^{2+} 和 NH_4^+ 与 pH 存在很好的正相关，对降水酸度有较强的缓冲作用。而 Ca^{2+} 离子的含量是 NH_4^+ 的 2.7 倍，表明对呼和浩特地区降水中酸性物质的中和，钙的作用明显大于氨。

2006 年， $(\text{NH}_4^+ + \text{Ca}^{2+})/(\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$ 比值为 1.55，明显高于 2005 年 $(\text{NH}_4^+ + \text{Ca}^{2+})/(\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$ 比值 1.46，可见在 2006 年呼和浩特市降水中碱性离子的中和作用较 2005 年强，从而导致降水 pH 较 2005 年高。

3.1.2.3 降水离子季节变化

2006 年呼和浩特市降水的阴阳离子月浓度季节变化明显（如图 3.5a，3.5b），除了 F^- 、 Mg^{2+} 和 K^+ 离子，人为污染元素（ SO_4^{2-} ， NO_3^- ）和天然源元素（ Ca^{2+} ， NH_4^+ ， Na^+ ）的浓度均在旱季（冬春季）较高，夏季最低，季节变化趋势较 2004~2008 年平均值更为显著，充分反映了 2006 年厄尔尼诺事件影响下春季降水量少、沙尘天气频繁，离子浓度偏高，而夏季降水量大、离子浓度低的现象。

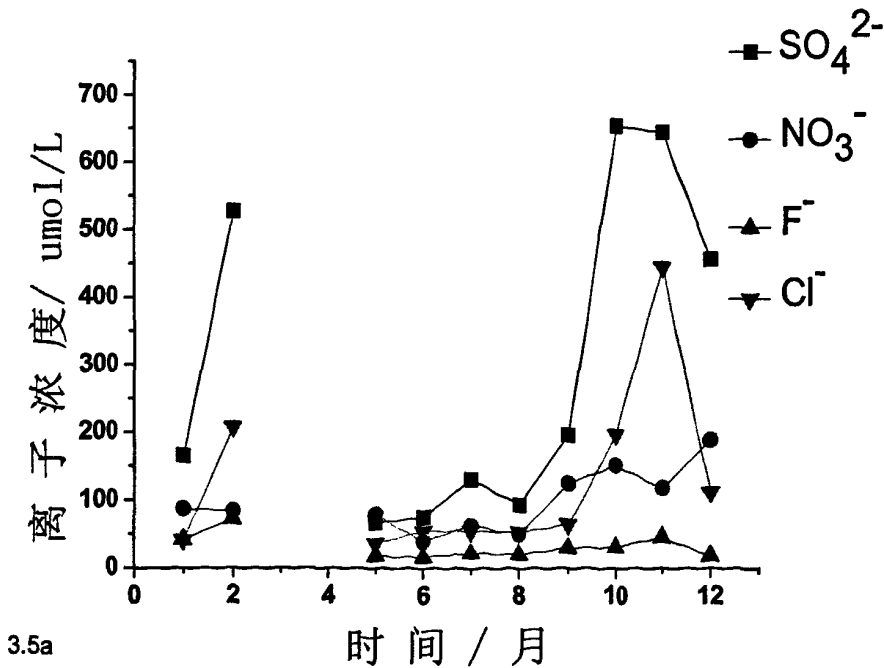


图 3.5a 呼和浩特市 2006 年阴离子浓度月分布

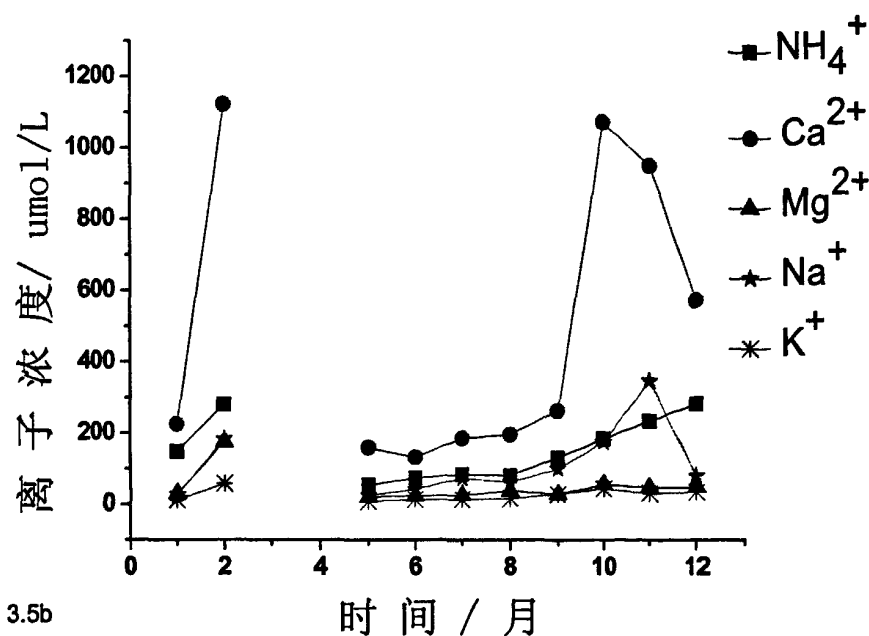


图 3.5b 呼和浩特市 2006 年阳离子浓度月分布

3.1.2.4 降水样品中主要离子相关性分析

根据对呼和浩特市 3 个站点的总计 121 个样本进行相关性分析（表 3.4），显著性水平分别取 0.01 和 0.05 进行标示，可以看出 2006 年呼和浩特市降水中主要成分之间存在显著相关关系。

表 3.4 2006 年呼和浩特市降水中主要离子相关性分析

	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	F ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺
SO ₄ ²⁻	1.000								
NO ₃ ⁻	0.716**	1.000							
F ⁻	0.650**	0.481**	1.000						
Cl ⁻	0.736**	0.559**	0.562**	1.000					
NH ₄ ⁺	0.514**	0.278**	0.495**	0.372**	1.000				
Ca ²⁺	0.924**	0.668**	0.619**	0.647**	0.396	1.000			
Mg ²⁺	0.566**	0.573**	0.408**	0.674**	0.189	0.612**	1.000		
Na ⁺	0.696**	0.679**	0.449**	0.795**	0.235*	0.613**	0.683**	1.000	
K ⁺	0.678**	0.694**	0.367**	0.556**	0.305**	0.659**	0.614**	0.656**	1.000

注： **表示通过 $\alpha=0.01$ 的显著性水平检验 *表示通过 $\alpha=0.05$ 的显著性水平检验

SO_4^{2-} 与碱性离子 Ca^{2+} 相关性最为显著, 为 0.924, 表明 Ca^{2+} 对 SO_4^{2-} 离子具有较强的碱性中和作用。 SO_4^{2-} 与 NO_3^- 和 Cl^- 相关性也较为显著, 可见这三种离子可能具有相同的来源; NO_3^- 与 K^+ 离子的相关性最为显著, 为 0.694, 其次是 Na^+ 与 Ca^{2+} , 表明致酸离子 NO_3^- 主要由这三种离子所中和。

Na^+ 和 Cl^- 的相关性在 2006 年降水中比较显著, 表明其具有一定的同源性。

3.1.2.5 降水来源轨迹分析

统计分析表明, 呼和浩特市 2006 年单场降水的离子总浓度最高值和最低值相差 30 倍, 而 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 当量浓度比最大值是最小值的 19.9 倍, 降水酸度相差 2 个 pH 单位。这都说明 2006 年呼和浩特市降水来源具有一定的复杂性。选取呼和浩特市降水 pH 值最大的 2 月份和 pH 值最低的 7 月份两个月的资料, 利用 Hysplit-4 轨迹扩散模式, 起始时间设为 00UTC (世界时), 时间间隔 12 小时, 高度为 1000m, 模拟出这两个月降水对应的高度层轨迹如图 3.6a、3.6b 所示。

2006 年 2 月, 降水 pH 平均值为 8.11, 主要至碱阳离子和主要致酸阴离子当量浓度比($\text{Ca}^{2+} + \text{NH}_4^+ + \text{Mg}^{2+}$) / ($\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$) 为 2.46, 碱性离子 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 和 Mg^{2+} 的作用较强, 为全年碱性最强月份。从图 3.6a 的水平分布来看, 2 月初, 3 条轨迹较 2005~2008 年的平均轨迹更为偏西, 均来自呼和浩特市西北部的新疆北部和蒙古国西南部的沙漠地区, 总体运动路径主要在 $40^\circ \text{N} \sim 50^\circ \text{N}$, $80^\circ \text{E} \sim 110^\circ \text{E}$ 之间。同时, 垂直向轨迹随时间存在明显的上升趋势, 且在 24h~48h 间存在一定的波动。对应 2 月份 pH 的高值和天气特征, 表明 2006 年春季频繁的沙尘天气将蒙古国西南部和新疆北部的碱性离子经由下沉运动影响这个时期呼和浩特市降水酸度, 从而大量中和了呼和浩特市局地排放源产生的致酸离子, 使降水偏强碱性。

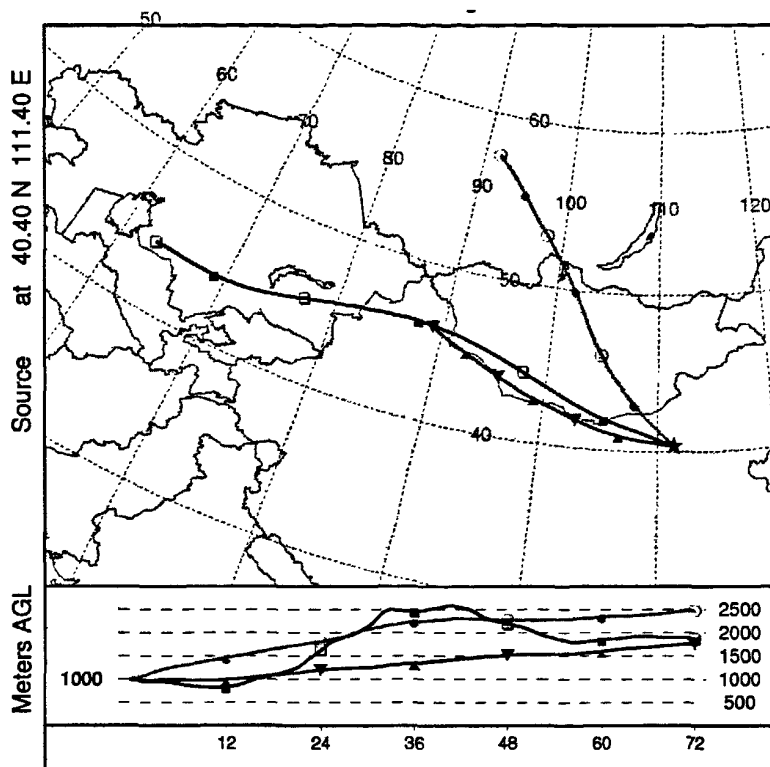


图 3.6a 2006 年 2 月气流 72 小时后向轨迹

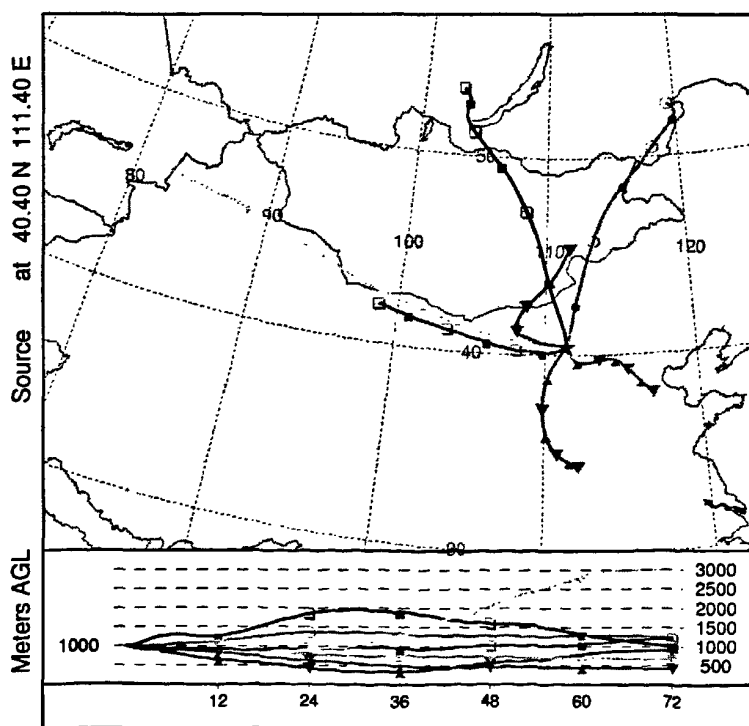


图 3.9b 2006 年 7 月气流 72 小时后向轨迹

2006年7月,降水pH为7.38,主要致碱阳离子和主要致酸阴离子当量浓度比($\text{Ca}^{2+} + \text{NH}_4^{+} + \text{Mg}^{2+}$) / ($\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^{-}$) 为1.92, SO_4^{2-} 和 NO_3^{-} 对降水的影响较冬春季更为显著,为全年降水酸度最低月份。从图3.6b的水平分布来看,7月初,气团轨迹的来源主要可以分为3类:蒙古国东部,内蒙古西部沙漠地区到新疆北部和我国华中华北地区,其运动路径分布在 $35^{\circ}\text{N} \sim 50^{\circ}\text{N}$, $90^{\circ}\text{E} \sim 120^{\circ}\text{E}$ 之间,与2005~2008年轨迹的平均图基本一致。垂直向上,除了源于新疆北部的气团为高空输送,其他源的气团则是通过空气的上升运动由低空向高空传输的。这表明在7月份,呼和浩特市降水除了受北方沙尘输送影响而使得降水偏碱性之外,污染相对严重的华中华北地区使气团所携带的 SO_2 和 NO_x 等酸性污染物随扩散和中长距离的传输也导致这个时期的降水较冬季偏酸,pH值为全年最低。

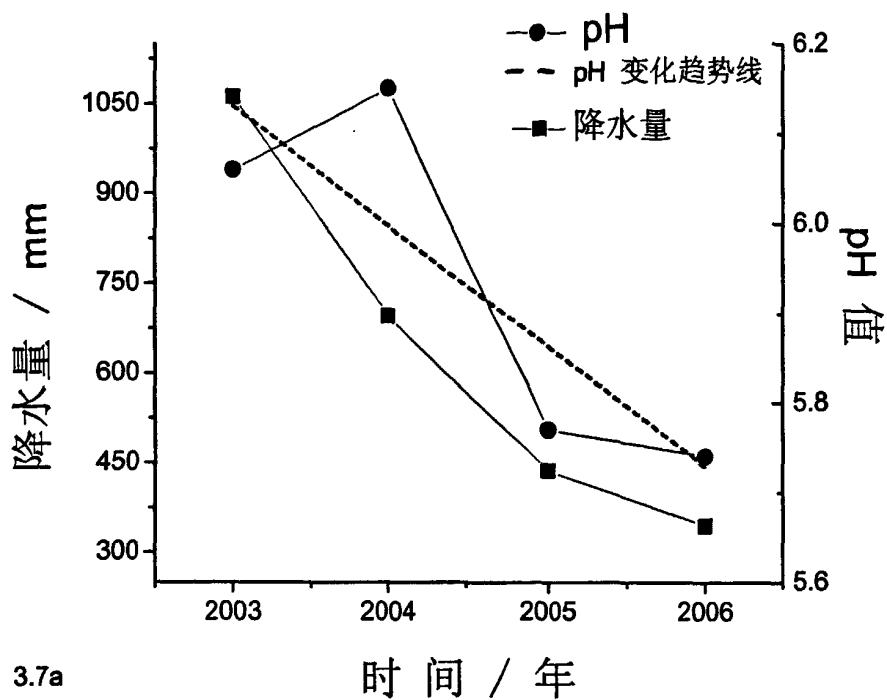
3.2 西安市降水化学特征

3.2.1 2003~2006年西安市降水化学特征

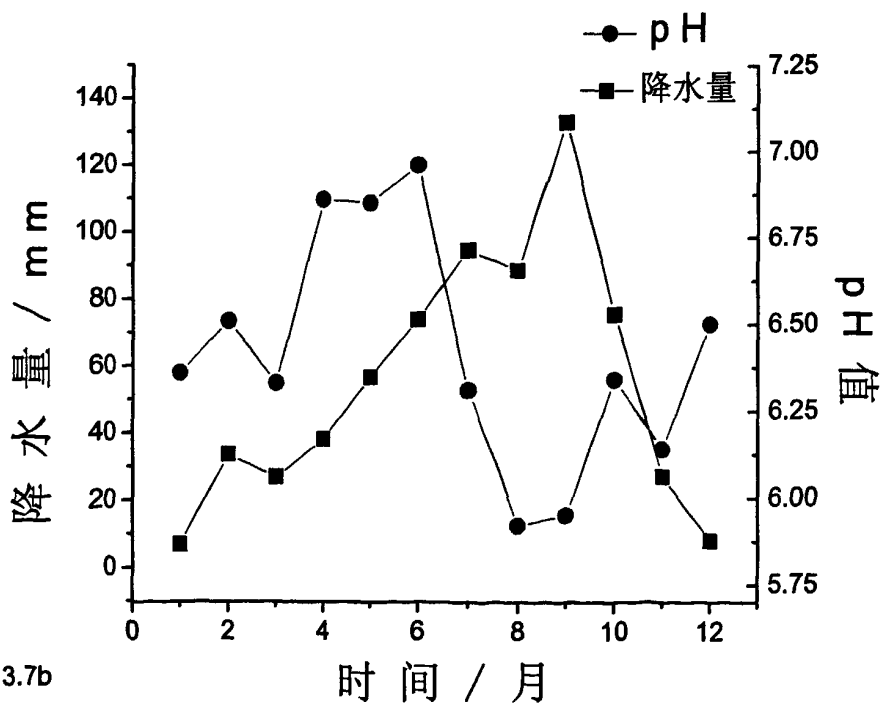
3.2.1.1 降水量与pH值

2003~2006年西安市降水量与pH值的年分布和月分布如图3.7a和3.7b所示。从年变化来看,降水量在2003年最大,为1062mm;2006年最低,为344.2mm,随时间下降趋势显著。pH值在2004年最高,为6.15,2006年最低,为5.74,总体降水偏碱性,并随时间变化显著下降。

2003~2006年,西安市降水量在冬春季最低,夏秋季节最高,7~10月份的降水量占全年降水的59%。降水量的高值出现在9月份,为133mm,其次是7月份,为94.6mm;pH值的季节变化与降水量在冬春季呈正相关,在夏秋季呈负相关:春季pH值最高,平均为6.78,夏秋季节急剧降低,平均为6.13。pH值最高的月份为4月和6月,达到6.9,最低的是8月份和9月份,分别为5.8和5.9。



3.7a



3.7b

图 3.7a~b 2003~2006 年西安市降水量与 pH 值年际变化/月变化

西安市地处西北地区东部、关中盆地内，属于典型的大陆性季风气候。春季大气升温快，干旱多风，3~5 月份受来自北部黄土高原和荒漠草原的扬沙和尘暴天气影响，对降水酸度有缓解作用的颗粒物 PM_{10} 的浓度升高[王建鹏等, 2004]，土壤中大量碱性物质如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 进入大气。结合同期较低的降水量，使西安市降水中的酸性物质被含量更丰富的碱性物质所中和，降水呈碱性。夏秋季节，降水量较大，水汽较春季更为丰富，有利于大气中的 SO_2 、 NO_x 与水汽结合，而辐射强度增大导致光化学反应增强，也促进了 SO_4^{2-} 离子浓度的增大，使这个时期的降水 pH 值迅速降低。

3.2.1.2 降水的化学组成

表 3.5 将西安市 2003~2006 年降水中各种离子的平均浓度同北方降水背景点瓦里关山的结果进行比较，可以看出：2003~2006 年西安市降水 pH 值为 5.99，低于北方降水背景点瓦里关山，为弱碱性降水。而电导率为 $67.5 \mu S/cm$ ，为瓦里关山电导率值的 4.6 倍，表明西安市大气污染较严重。

表 3.5 西安市 2003~2006 年降水中各种离子的平均浓度与瓦里关山站的结果比较(单位: $\mu mol/L$)

地区	观测 时间	pH 值	电导率 $\mu S/cm$	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	H^+	Ca^{2+}	NH_4^+	Na^+	Mg^{2+}	K^+
瓦里关山	1997	6.38	14.58	12.0	8.3	6.1		17.0	45.5	8.7	6.05	3.8
西安	2003-2006	5.99	67.5	149.90	49.68	55.42	1.55	195.88	113.76	58.07	27.52	17.14

降水中阴离子浓度由大到小依次为 $SO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^-$ ，其中 SO_4^{2-} 离子平均浓度为 $149.9 \mu mol/L$ ，占降水离子总浓度的 22%，为瓦里关山 SO_4^{2-} 离子浓度的 12.5 倍，是西安市降水中最主要的阴离子。 Cl^- 离子浓度高于 NO_3^- ，为 $55.42 \mu mol/L$ ，是背景点值的 9 倍。

阳离子浓度由大到小依次为 $Ca^{2+} > NH_4^+ > Na^+ > Mg^{2+} > K^+ > H^+$ 。其中 Ca^{2+} 离子浓度为 $195.88 \mu mol/L$ ，占总离子浓度的 29%，是所有离子中含量最丰富的组分，为降水背景点瓦里关山站 Ca^{2+} 离子浓度的 11.5 倍，是降水中最主要的阳离子。 NH_4^+ 是呼和浩特市降水中另一种主要阳离子，含量为 $113.76 \mu mol/L$ ，是瓦里关山的 2.5 倍。其次分别是 Na^+ 和 Mg^{2+} ，含量分别为 $58.07 \mu mol/L$ 和 $27.52 \mu mol/L$ 。西安市的能源结构以煤炭为主体，工业燃煤排放如火电厂等 SO_2 排放量较大。大量酸性物质如 SO_4^{2-} 、 Cl^- 强化了空气中飘尘及颗粒物的风化作用，

使降水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子浓度含量较高[白莉等，2008]。

$\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 比值均大于 2.5，在 2005 年达到 8.3，表明在西安市降水中 SO_4^{2-} 仍为主要的致酸离子，降水呈硫酸型。2003~2006 年西安市降水中 $(\text{NH}_4^+ + \text{nss- Ca}^{2+}) / (\text{NO}_3^- + \text{nss- SO}_4^{2-})$ 的比值平均为 1.54，并且在 2004~2006 年逐年递增，这表明西安市降水中碱性物质的作用大于酸性物质，并逐年增强，使降水 pH 值偏弱碱性。

3.2.1.3 降水离子的季节变化

2003~2006 年西安市降水的阴阳离子月浓度变化具有明显的季节性（如图 3.8a，3.8b）所示，降水量小的冬春季，阴阳离子浓度总体偏高，而降水量较大的春秋季，阴阳离子浓度整体较低，这表明降水中离子浓度与降水量和大气污染物的冲刷机制相关。阴离子中， Cl^- 离子浓度在夏季普遍高于 NO_3^- 离子，而在冬季则低于 NO_3^- ，这和当地地表盐碱土的广泛分布有关[宋金明等，1992]。

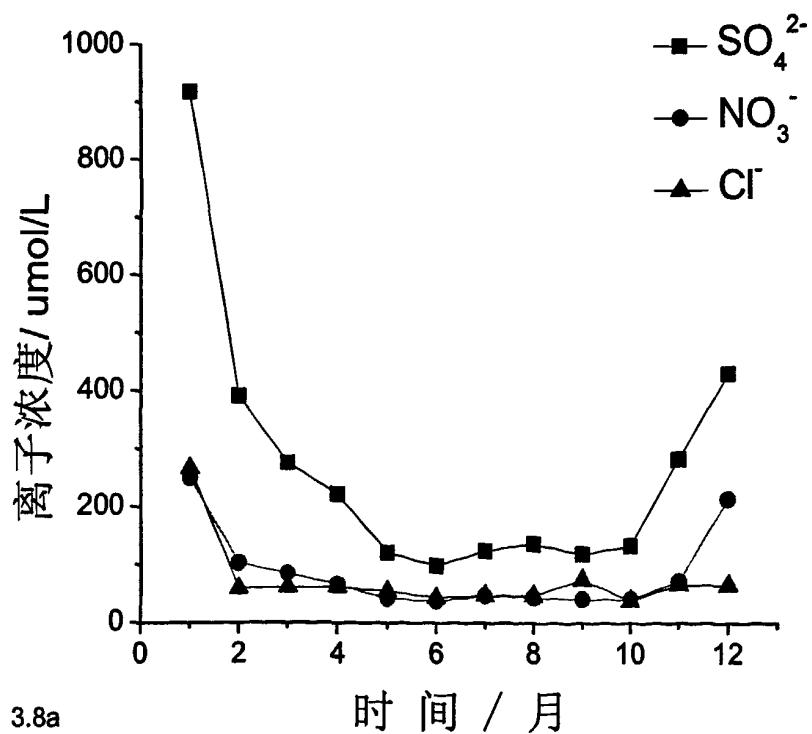


图 3.8a 西安市 2003~2006 年阴离子浓度月分布

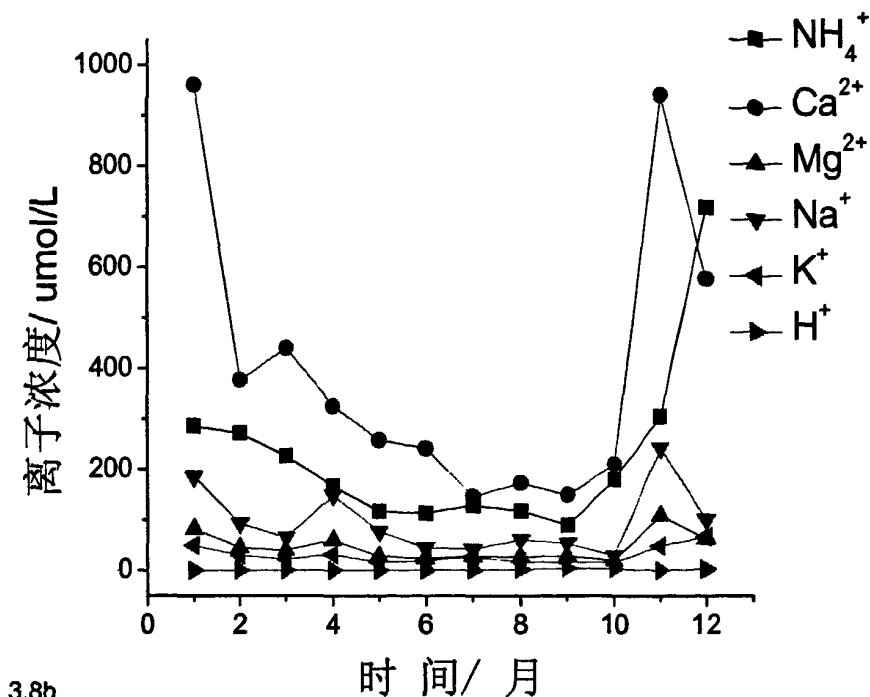


图 3.8b 西安市 2003~2006 年阳离子浓度月分布

在旱季（冬春季），西安市气候干燥少雨，空气相对湿度小，受陆地污染源的影响较大，加上沙尘天气影响下土壤和颗粒物中碱性物质的输送，使 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 和 Na^+ 等碱性离子的浓度较高；夏秋季节降水增多，降水量与离子浓度为负相关，对颗粒物的冲刷作用增强。

3.2.1.4 降水来源轨迹分析

选取西安市降水 pH 值较高的 4 月份和 pH 值较低的 8 月份两个月的资料，利用 Hysplit-4 轨迹扩散模式，起始时间设为 00UTC（世界时），时间间隔 12 小时，高度为 1000m，模拟出这两个月降水对应的高度层轨迹如图 3.9a、3.9b 所示。

4 月份，西安市降水 pH 值为 6.86，是全年降水中碱性较大的一个月份。从图 3.9a 的水平分布来看，西安市 4 月份降水的来源可以大致分为 3 类：途径内蒙古中部到蒙古国中部地区、内蒙古西部和新疆地区以及西安南部的华中地区，总体运动路径范围为 30°N ~ 50°N ， 90°E ~ 108°E 之间。从垂直向来看，源于蒙古国和新疆地区的两个气团均为随时间的下沉运动，而源于华中地区的气团在垂直向上变化不明显。可见，虽然污染较重的华中地区对西

安市降水酸度存在一定的贡献,但是源于北方沙漠地区的碱性物质含量较高的气团使西安市4月份的降水偏碱性。华中地区致酸物质的贡献可能也是这个时期西安市降水 pH 值远高于西安市的原因。

8 月份,西安市降水 pH 值为 5.92,是年均降水酸度最低的月份。从图 3.9b 的水平分布来看,西安市降水气团具有 3 条明显的轨迹来源:内蒙古中部、华东和华中地区,总体运动范围为 $30^{\circ}\text{N}\sim 40^{\circ}\text{N}$, $105^{\circ}\text{E}\sim 120^{\circ}\text{E}$ 。垂直向上,源于内蒙古中部和华中地区的气团均为下沉运动,而源于江苏地区的气团则为明显上升运动。可见 8 月份,西安市降水的酸度不仅受到华中的酸性物质输送影响,重酸雨区江苏省的污染物中长距离传输也加剧西安市降水 pH 值的降低。但由于这个时期内蒙古中部地区碱性离子的输送,使西安市 8 月份降水整体并不偏酸, pH 值仍呈碱性。

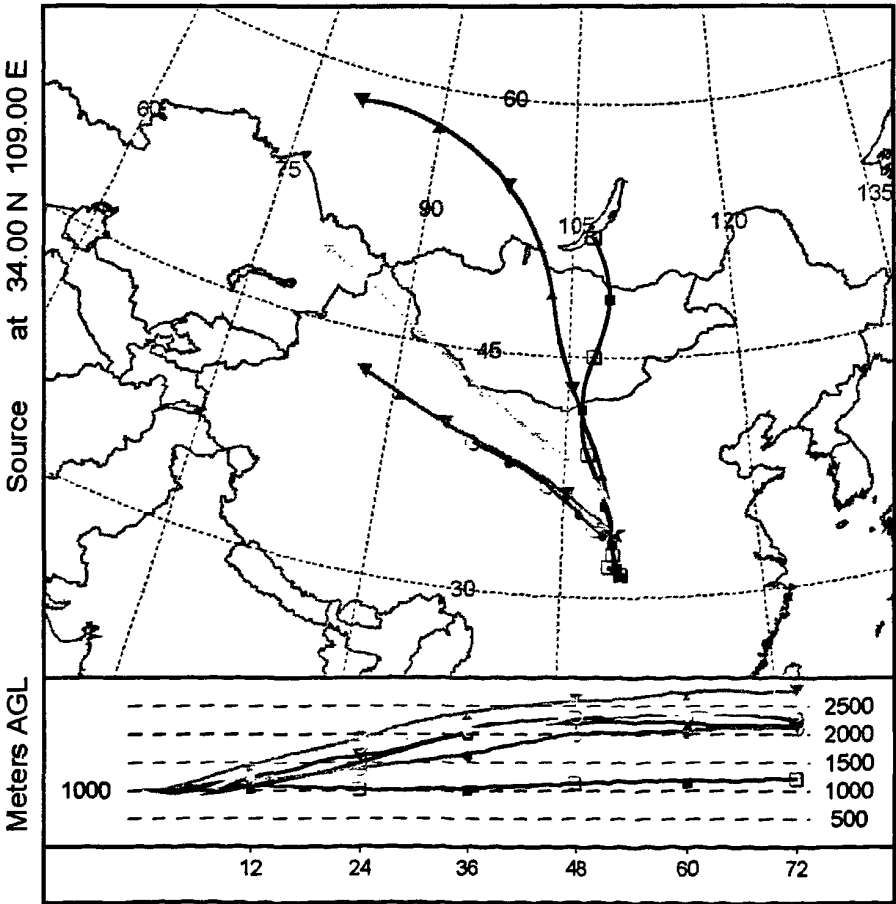


图 3.9a 西安市 2005~2006 年 4 月份降水气团 72 小时后向轨迹

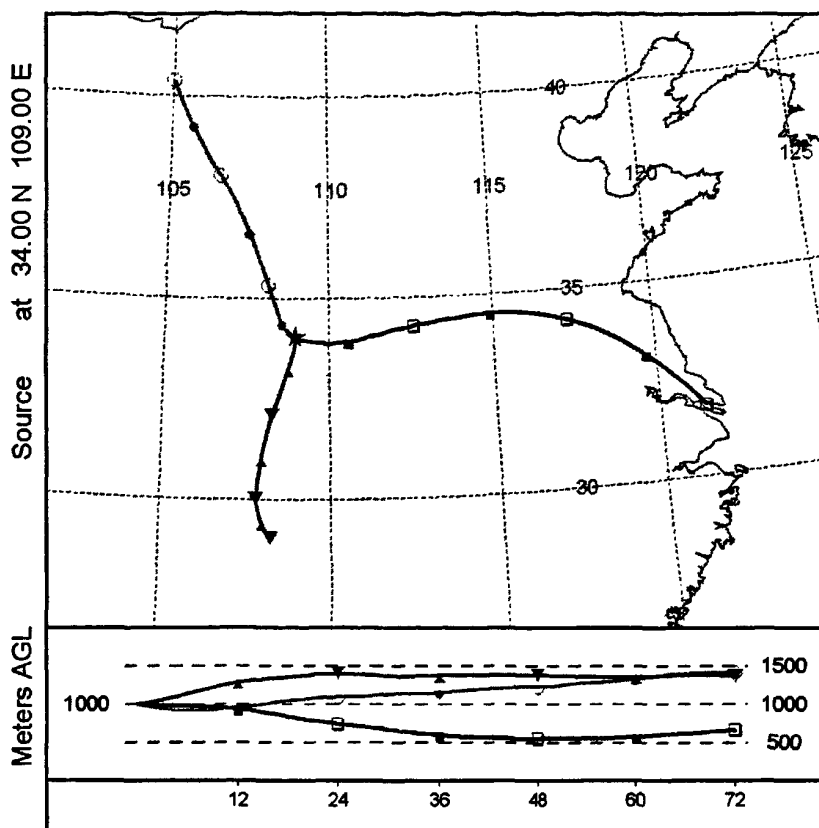


图 3.9b 西安市 2005~2006 年 8 月份降水气团 72 小时后向轨迹

3.2.2 2006 年西安市降水化学特征

2006 年西安市降水量和 pH 值为 2004~2006 年最低，离子总浓度和各离子浓度均显著高于其他几年。选取 2006 年西安市城市污染站市环境监测站和郊区站渭水园站资料，对西安市 2006 年降水化学变化及其分布规律做进一步研究。

3.2.2.1 降水量与 pH 值

西安市市环境监测站位于西安市区，属于污染较重的城市站；渭水园测站为相对清洁的郊区站。2006 年西安市降水量和 pH 值在市站（图 3.10a）和渭水园（图 3.10b）站均呈负相关，相关系数分别为 -0.26 和 -0.48.；总体夏秋季降水量最高，而 pH 值最低，冬春季相反。在市区站，2006 年降水量最大的月份为 9 月份，与年际变化趋势相符，为 95.8mm；9 月份该站

pH 值最低，为 4.92，是全年降水酸度最低的月份，降水酸度较强，表明市区站的大气污染较重。在郊区站渭水园，年降水量最大值出现在 8 月份，为 62.7mm，其次是 9 月份，为 57.1mm，这两个月降水占全年降水的 39%；pH 的低值同样出现在这两个月，分别为 5.36 和 5.7，全年降水偏碱性。总体来看，市区站年降水量为 482.6mm，为郊区降水量的 1.5 倍。大量降水对污染物的稀释作用更强，从而使市站 pH 平均值为 5.56，低于渭水园站的 5.84，全年降水平均偏弱酸性，但大部分月份降水仍呈碱性，夏季会出现酸雨。

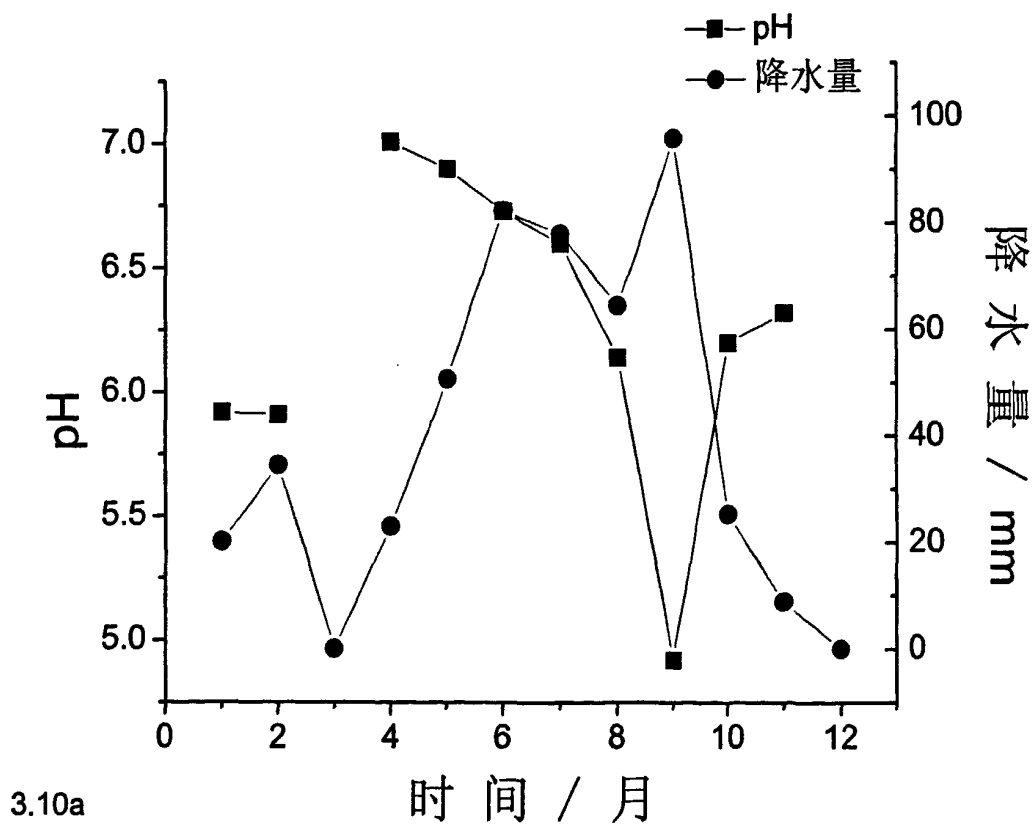


图 3.10a 西安市市站 2006 年降水量与 pH 值月分布

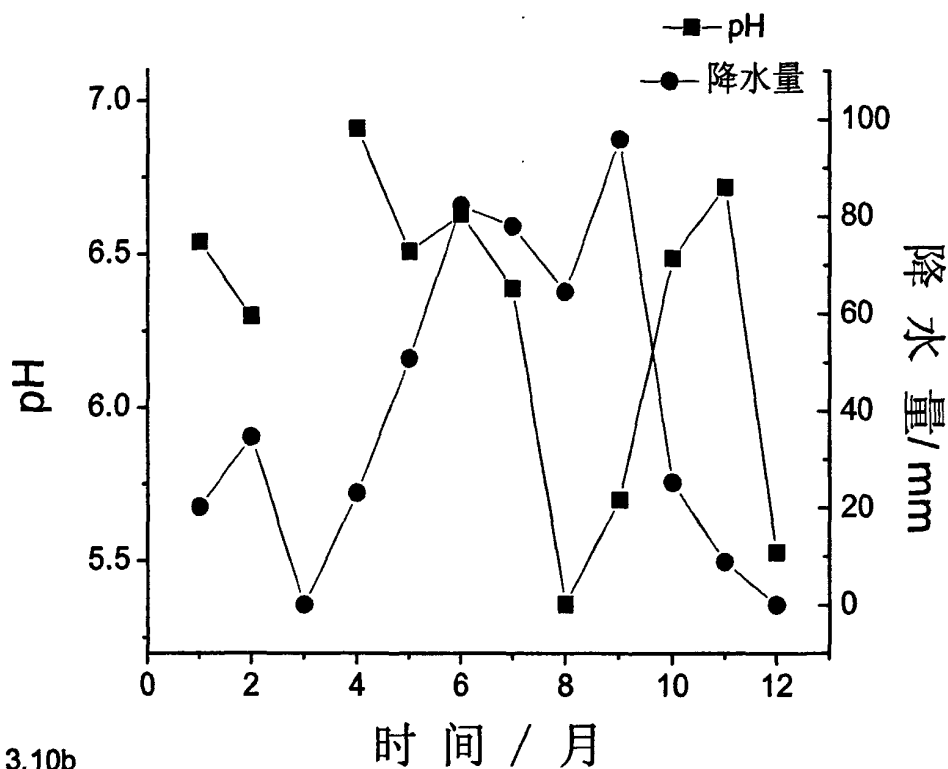


图 3.10b 西安市渭水园站 2006 年降水量与 pH 值月分布

3.2.2.2 降水的化学组成

2006 年西安市市环境监测站和渭水园站的年均电导率值（表 3.6）分别为 $98.1 \mu\text{S}/\text{cm}$ 和 $134 \mu\text{S}/\text{cm}$ ，是北方降水背景点瓦里关山的 6.7 倍和 9.2 倍，表明西安市 2006 年大气污染较重，且郊区的污染较市区严重。

表 3.6 西安市 2006 年市区站和郊区站降水中各种离子的平均浓度（单位： $\mu\text{mol}/\text{L}$ ）

地区	pH 值	电导率 $\mu\text{S}/\text{cm}$	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	Ca^{2+}	NH_4^+	Na^+	Mg^{2+}	K^+	H^+
市站	5.56	98.1	274	81.7	35.6	301	167	45.2	28.3	18	2.8
渭水园站	5.84	134	330	104	51.1	330	239	66.9	42.0	33.6	1.5

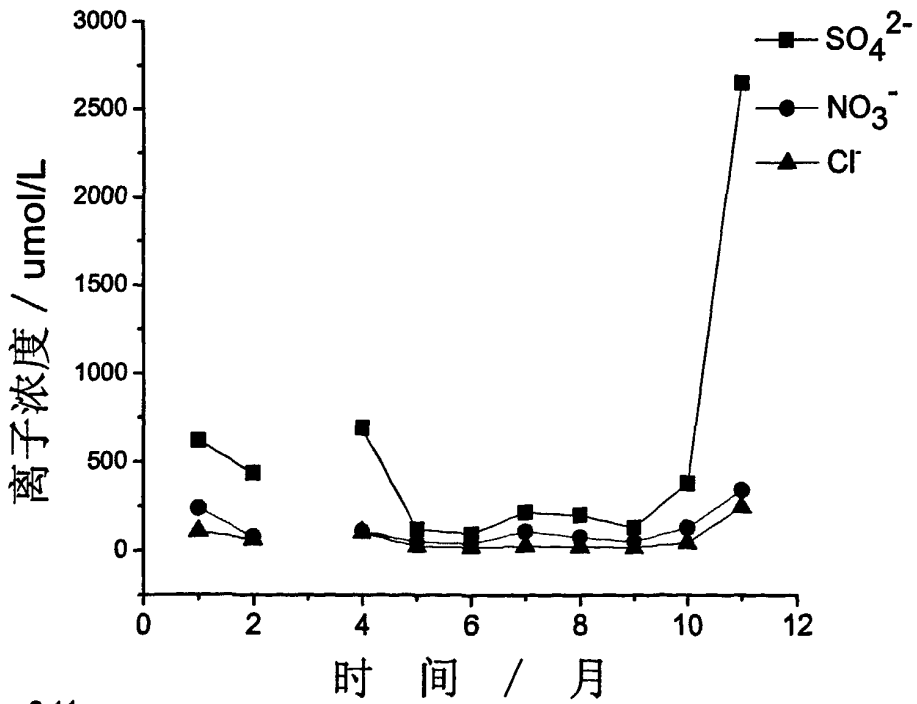
2006 年西安市郊区站降水离子浓度普遍高于市区站。阴离子浓度总体分布为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ ，其中 SO_4^{2-} 离子浓度在郊区站渭水园站为 $330 \mu\text{mol}/\text{L}$ ，高于市区站的 $274 \mu\text{mol}/\text{L}$ ；渭水

园站 NO_3^- 离子浓度为 $104 \mu\text{mol/L}$ ，也远高于市区站的 $81.7 \mu\text{mol/L}$ 。由于西安市泾河工业园区临近渭水园站，工业活动造成的 SO_2 和 NO_x 排放量可能是导致郊区大气污染重于市区的原因。

阳离子浓度由大到小依次为 $\text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{H}^+$ ，其中 Ca^{2+} 离子浓度与 SO_4^{2-} 一样，为降水中含量最丰富的组分。在市区站， Ca^{2+} 离子浓度高于该站的 SO_4^{2-} 离子浓度，为 $301 \mu\text{mol/L}$ ；在郊区站渭水园， Ca^{2+} 离子浓度为 $330 \mu\text{mol/L}$ ，与 SO_4^{2-} 离子浓度相等。 NH_4^+ 离子是阳离子中另一重要的碱性离子，在市区站和郊区站含量都较高，分别为 $167 \mu\text{mol/L}$ 和 $239 \mu\text{mol/L}$ 。

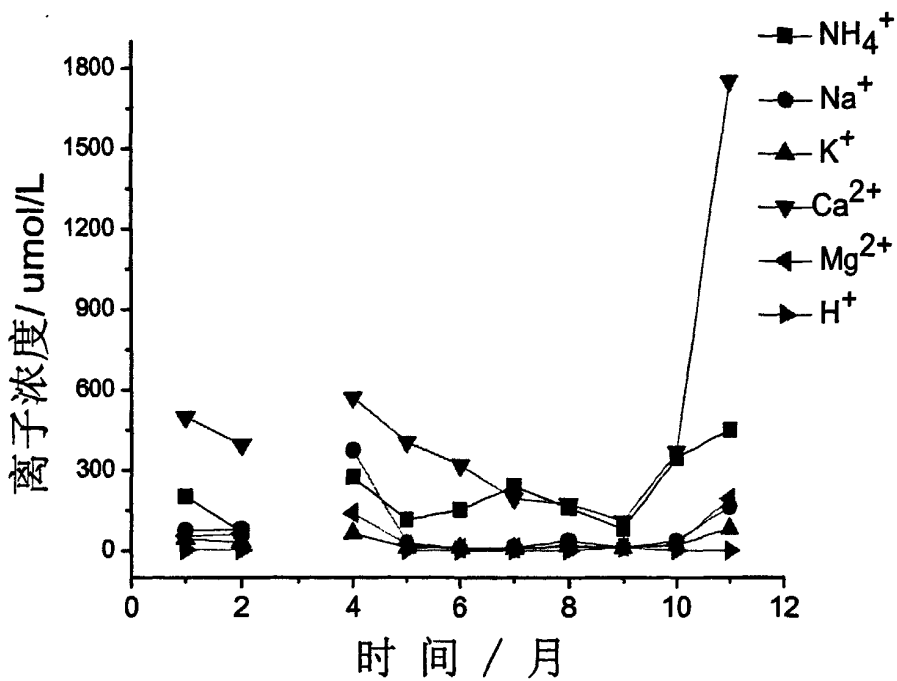
$(\text{NH}_4^+ + \text{nss} - \text{Ca}^{2+}) / (\text{NO}_3^- + \text{nss} - \text{SO}_4^{2-})$ 在市区站和郊区站分别为 1.324 和 1.318，可见市区碱性离子的中和作用较郊区强，使市区降水整体偏碱性。

3.2.2.3 降水离子季节变化



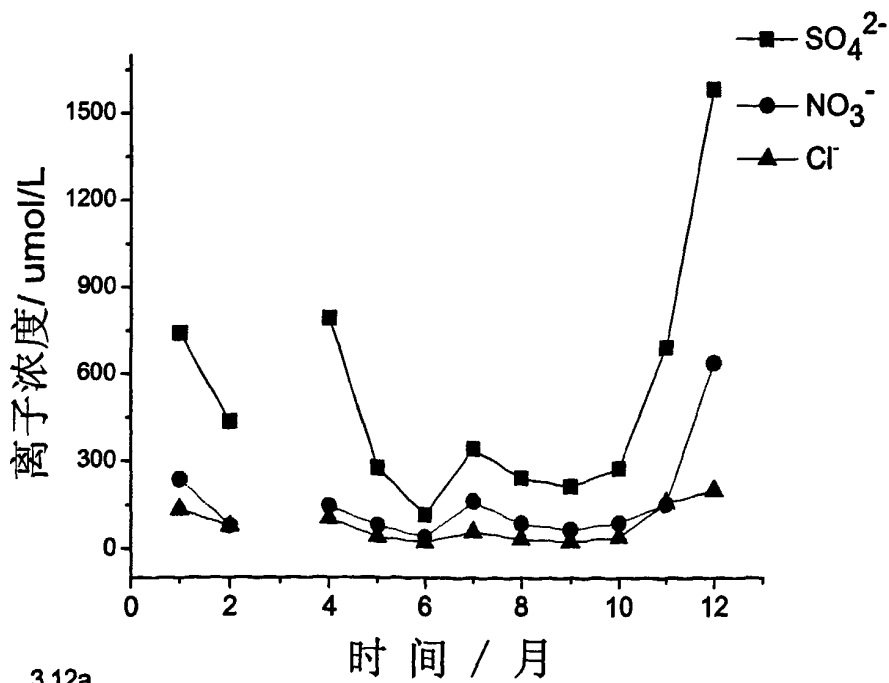
3.11a

图 3.11a 西安市市站 2006 年阴离子月分布



3.11b

图 3.11b 西安市市站 2006 年阳离子月分布



3.12a

图 3.12a 西安市渭水园站 2006 年阴离子月分布

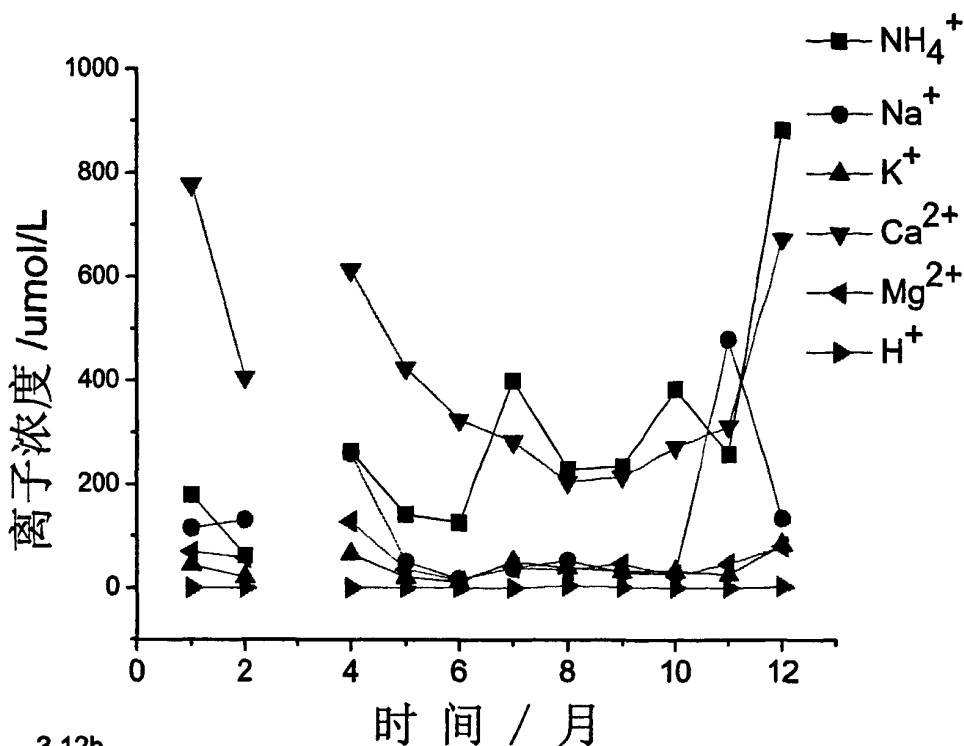


图 3.12b 西安市渭水园站 2006 年阳离子月分布

2006 年西安市降水离子季节分布显著，冬春季离子浓度明显高于夏秋季(图 3.11a,3.11b 和图 3.12a, 3.12b)。阴离子中 NO_3^- 离子浓度在郊区站冬季增长明显高于市区站，这可能与冬季郊区工业排放量增加，而低气温形成的逆温层使污染物难以扩散而导致的；阳离子中 NH_4^+ 离子的季节变化在市站和渭水园站都不显著，在渭水园站 NH_4^+ 浓度波动较大，且在 7~12 月份均高于 Ca^{2+} 离子浓度，这可能与郊区的牲畜喂养、农业灌溉的有机物在降解过程中产生的 NH_3 在大气中的转化有关。此外，渭水园站 11 月 Na^+ 离子含量也较市区站高，这可能与当月燃煤排放量增大有关。

3.3 北方多个城市降水化学特征对比

3.3.1 降水离子的化学组成

表 3.7 给出了北方多个城市，包括郑州（赵勇等，2001）、兰州（韩晶晶等）、北京（杨复

沫等, 2004)、沈阳(谢维等, 1998)、西安以及呼和浩特, 和南方的南京市(涂俊, 1998)、重庆市(周竹渝等, 2003)的降水 pH 值、电导率和离子化学组成数据, 可以看出: 北方几个城市中年均降水 pH 值均高于 5.6, 相对于南方的南京市 pH 值较高, 整体降水偏碱性。pH 值最低的是西安市, 为 5.99, 其次是北京市, 为 6.01, 最高的是呼和浩特市, 为 7.38。电导率最高值出现在兰州市, 为 $127.33\ \mu\text{S}/\text{cm}$, 是北方降水背景点瓦里关山的 8.7 倍, 其次为呼和浩特市和沈阳市, 分别达到 $99.86\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 和 $89.41\ \mu\text{S}/\text{cm}$, 为瓦里关山站的 6.8 倍和 6.1 倍。北京市电导率在几个城市中最低, 为 $58.2\ \mu\text{S}/\text{cm}$, 是背景点值的 4 倍。这表明北方城市的大气污染水平均较严重。

表 3.7 北方城市和南方城市降水化学组成与背景点瓦里关山的结果比较(单位: $\mu\text{mol}/\text{L}$)

地区	观测 时间	pH 值	电导率 $\mu\text{S}/\text{cm}$	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	F^-	Ca^{2+}	NH_4^+	Na^+	Mg^{2+}	K^+
瓦里关山	1997	6.38	14.58	12.0	8.3	6.1		17.0	45.5	8.7	6.05	3.8
郑州	1999	6.41		139.58	46.29	54.86		113.75	188.89		42.92	
兰州	2004-2005	7.16	127.33	310.15	268.05	69.72	37.66	285.33	278.67	77.4	40.47	25.77
北京	2001-2003	6.01	58.2	124.45	84.1	31.5	12.9	95.6	234	16.3	16.9	12
沈阳	1991-1995	6.69	89.41	492	102.1	132.2		684.6	205.4	130.2	243.1	64.5
西安	2003-2006	5.99	67.5	149.90	49.68	55.42		195.88	113.76	58.07	27.52	17.14
呼和浩特	2004-2008	7.38	99.86	173.53	79.80	66.78	23.73	314.79	121.93	85.87	40.36	24.11
南京	1992-1998	5.13		137.75	35.81	168.93	18.42	168.72	206.51	22.98	15.78	12.64
重庆	1996-2002			224.08	47.05	52.87	18.66	179.33	170.02	24.41	21.75	21.37

SO_4^{2-} 是我国降水中最重要致酸离子, 它在北方几个城市含量最高的是沈阳市, 为 $492\ \mu\text{mol}/\text{L}$, 是降水背景点瓦里关山的 41 倍。其次是兰州市, SO_4^{2-} 浓度达到 $310.15\ \mu\text{mol}/\text{L}$, 远高于其它几个北方城市和南方的南京、重庆市, 已有研究表明兰州市的 SO_4^{2-} 浓度与大气中 SO_2 有较好的相关性, 体现了人为大气污染对降水的影响[张宁, 1996]。阴离子浓度在兰州、北京和呼和浩特市表现为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$, 但是在郑州、沈阳、西安、南京和重庆市则有 $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{F}^-$, Cl^- 离子成为上述城市中仅次于 SO_4^{2-} 的致酸离子。一般认为, 来源于海洋成分的 Cl^- 和 Na^+ , 若在输送过程中受到人为污染, 其 Cl^-/Na^+ 比值会大于 1。统计

分析表明,除了西安市 Cl^-/Na^+ 比值小于 1、沈阳市 Cl^-/Na^+ 比值等于 1 外,南京和重庆市 Cl^-/Na^+ 均大于 1,其中南京市和重庆市的比值更是达到了 7.35 和 2.17,这表明在上述两个城市中化工、有色金属冶炼等工业排放的 Cl_2 、 HCl 等废气污染较严重,而沈阳市由于临近渤海、黄海,受海洋源的影响 Cl^- 离子浓度高于 NO_3^- 。

阳离子浓度的大小分布在不同城市也各有特点,在北方的兰州市、沈阳市、西安市、呼和浩特市和南方的重庆市, $\text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$, Ca^{2+} 离子为上述城市降水中最重要碱性离子,对降水酸度的中和作用明显大于 NH_4^+ 。这可能与上述城市的土壤性质有关,由于通常 Ca^{2+} 是大气气溶胶粗模部分的主要成分,在大气中滞留时间段,局地作用强,使在土壤中含碱土成分较高的地区,如北方的兰州、沈阳、西安和呼和浩特市,呈现较高的降水 pH 值。此外,已有研究也表明沈阳市的离子浓度部分源于人为工业源[谢维等, 1998]。在郑州市、北京市和南京市,降水中阳离子的含量分布则大致表现为 $\text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$, NH_4^+ 在上述城市中对降水的酸度起到主要的中和作用。由于 NH_4^+ 离子浓度一般主要受局地源影响,因此 NH_4^+ 的高浓度可能与郑州市、北京市和南京市的 NH_3 排放量高有关。

3.3.2 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 的比值特征

表 3.8 北方城市南方城市 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 的比值

	郑州	兰州	北京	沈阳	西安	呼和浩特	南京	重庆
$\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$	3.02	1.16	1.48	4.82	3.02	2.17	3.85	4.76

雨水中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的比值能反映城市工业区污染物质的不同来源和污染类型 [Migliavacca.D et al, 2005]。如表 3.8 所示, $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 比值在上述城市中全部大于 1, 这表明现阶段我国北方降水仍然为硫酸型。北方城市中, $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 比值最大值出现在沈阳市, 为 4.82, 高于南方的南京市和重庆市。其次是郑州市和西安市, $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 比值均为 3.02, 呼和浩特市为 2.17, 最低的是兰州市, 为 1.16。这表明较北京和兰州市来说, 其他几个城市的煤烟型大气污染较重, 沈阳、重庆和南京是这种 SO_2 污染状况最严重的城市。已有的研究指出, 北京、西安, 南京和重庆市降水中 NO_3^- 离子对降水酸度的贡献正逐年增加, 这表明部分城市的大气污染类型开始向汽车尾气排放型转变。

3.3.3 Σ 致碱离子/ Σ 致酸离子的比值特征

为进一步分析降水中离子组分对降水酸度的影响，表 3.9 给出了北方各城市和南方两个城市致碱离子和致酸离子浓度和的比值，由于在不同城市 NO_3^- 和 Cl^- 所占比例不同，因此在兰州、北京和呼和浩特市取 $(\text{NH}_4^+ + \text{Ca}^{2+})/(\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ 的比值，在郑州、沈阳、西安、南京和重庆市则选取 $(\text{NH}_4^+ + \text{Ca}^{2+})/(\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-})$ 的比值。可以看出：

表 3.9 北方城市和南方城市 Σ 致碱离子/ Σ 致酸离子的比值

	郑州	兰州	北京	沈阳	西安	呼和浩特	南京	重庆
Σ 致碱离子/ Σ 致酸离子	1.56	0.98	1.58	1.43	1.51	1.72	1.22	1.26

Σ 致碱离子/ Σ 致酸离子的比值北方城市普遍高于南方城市，这充分体现了北方土壤、颗粒物、气象条件等因素影响下我国降水酸度北高南低的状况。 Σ 致碱离子/ Σ 致酸离子比值最高的城市是呼和浩特市，达到 1.72，其次是北京市和郑州市，分别为 1.58 和 1.56。西安市和沈阳市稍低，为 1.51 和 1.43，。这表明在上述城市降水中，碱性离子对酸性离子有较好的中和作用。南方的南京市和重庆市 $(\text{NH}_4^+ + \text{Ca}^{2+})/(\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-})$ 比值较低，为 1.22 和 1.26，由于南京市和重庆市在观测期间降水均为酸性，虽然碱性离子对致酸物有较好的中和作用，但氯化物污染升高[涂俊，1998]、污染物扩散条件差和降水的局地冲刷作用[陈桂元，1991]分别是这两个地区降水 pH 值偏低的原因。兰州市 $(\text{NH}_4^+ + \text{Ca}^{2+})/(\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}) < 1$ ，但降水 pH 值 > 1 ，由于兰州市降水中 Mg^{2+} 和 K^+ 离子浓度较其他城市更高，因此判断 Mg^{2+} 、 K^+ 、 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 对兰州市碱性降水均有一定程度的贡献。

第四章 东亚区域性降水化学特征

东亚区域性数据取自东亚酸沉降监测网 2004 年到 2008 年湿沉降监测资料, 选择了东亚地区较具代表性的总共 21 个站点进行了分析讨论 (如图 4.1)。中国区测站点位: 重庆市 2 个站 (城市站观音桥, 郊区站缙云山), 西安市 3 个站 (市区站, 郊区站渭水园和偏远站鸡窝子), 厦门市 2 个站 (市区洪文站和偏远站小坪), 珠海市 2 个站 (香洲站和竹仙洞市区站), 分别代表了中国西南、西北、东南沿海和华南沿海。在中国区的北部选取了俄罗斯东南部偏远站 Mondy 站, 以及蒙古国中部的城市站 Ulaanbaatar 站; 东部选取了韩国的偏远站 Cheju 站和日本地区。日本测站的点位包括 Rishiri、Ochiishi、Happo、Ijira、Hedo 和 Ogasawara 六个站, 除了 Ijira 为郊区站外, 其余站点均为偏远站。其中 Rishiri 站和 Ochiishi 站位于日本北部临海, Happo 站和 Ijira 站位于日本中部内地, Hedo 站和 Ogasawara 站位于日本南部海域。中国西南部的东南亚地区选取了菲律宾的 Metro Manila 站、泰国的 Bangkok 站和印度尼西亚的 Jakarta 站, 均为城市站。

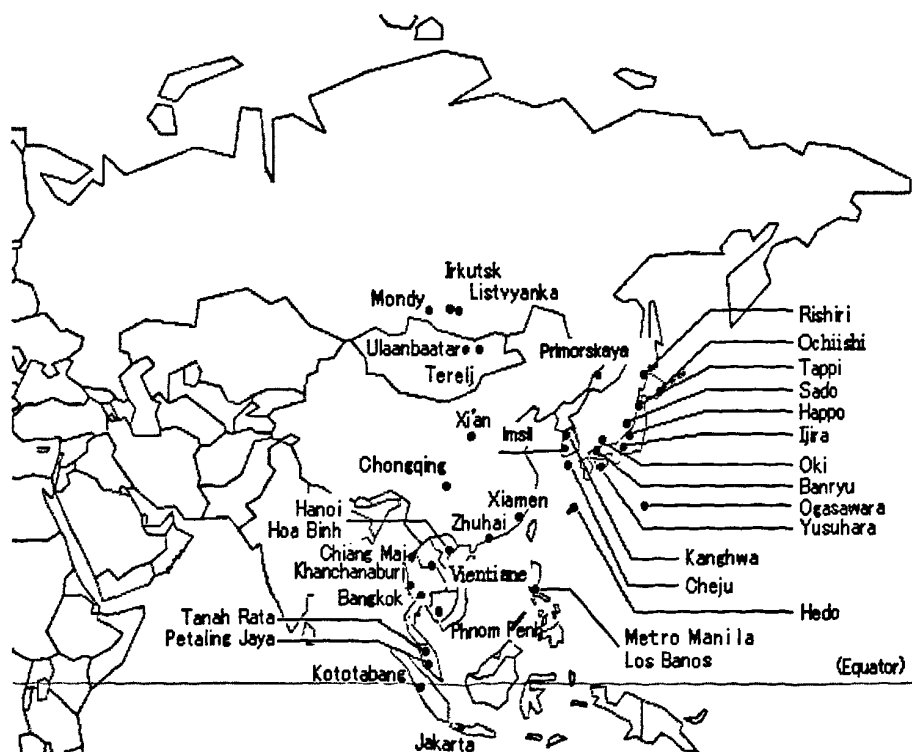


图 4.1 东亚酸沉降监测网站点分布

4.1 降水化学成分的地理特征

4.1.1 降水量、pH 值和电导率

2004~2008 年东亚地区年均降水电导率空间分布如图 4.2 所示。以我国西南内陆降水背景点丽江的电导率 $7.25 \mu\text{S}/\text{cm}$ 相比，东亚地区除了俄罗斯的 Mondy 站以外，其他测站均存在不同程度的大气污染，特别是在中国的西北、西南和日本沿海地区，降水中的电导率值均达到 $60 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以上，大气污染相对较严重。其中，电导率的最大值出现在中国西北西安市渭水园站，为 $88.52 \mu\text{S}/\text{cm}$ ，体现了我国北方地区燃煤排放导致大气污染严重的特点。而日本南部海域的 Hedo 站由于当地 SO_2 排放非常小，高浓度的 SO_2 等大气污染主要来源于长距离输送[张美根等，2004]。

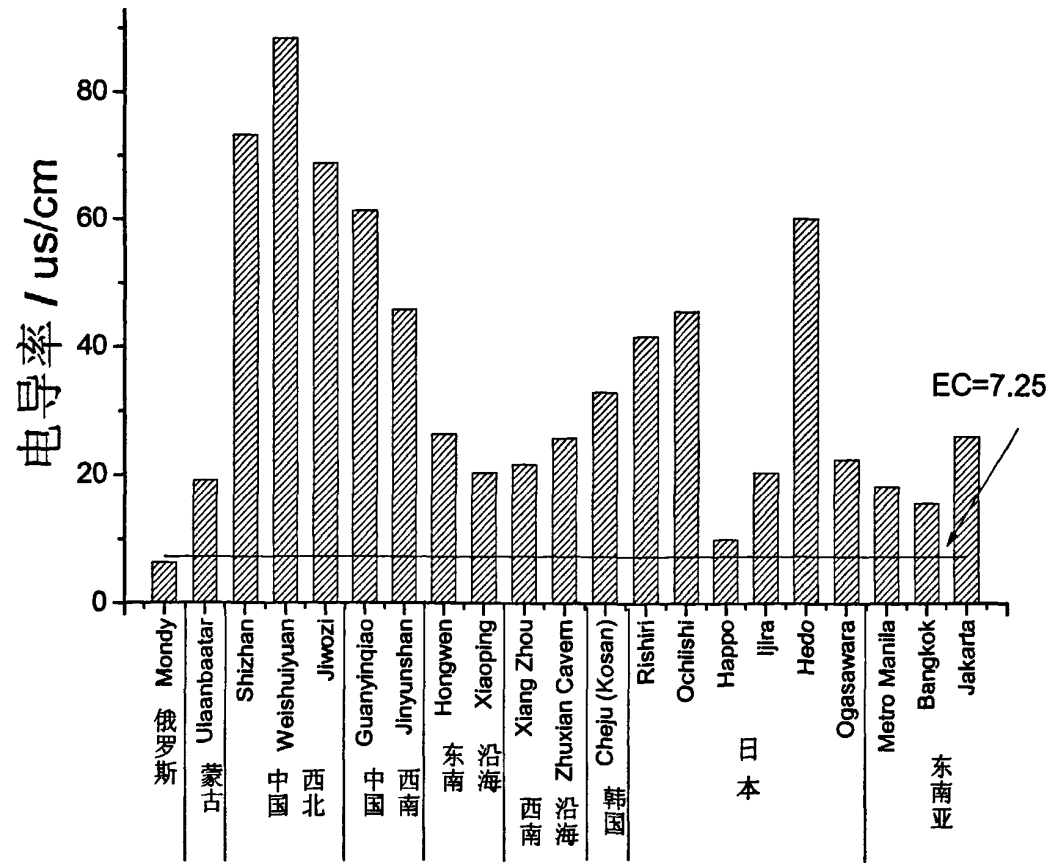


图 4.2 东亚地区 2004~2008 年年均降水电导率地理分布

图 4.3 给出了 2004~2008 年东亚地区年平均降水量和 pH 值的分布, 总体来看各地降水量和 pH 值呈现较好的负相关: 降水量的低值主要出现在东亚地区的北部, 包括俄罗斯、蒙古国和我国的西北地区, 普遍低于 500mm/年, 其次是日本北部临海地区的 Rishiri 站和 Ochiishi 站, 年均降水量低于 1000mm。在我国东海的洪文站、日本中部内地的 Happo 站和 Ijira 站以及菲律宾的 Metro Manila 站降水量相对较高, 均为 2000mm 以上; pH 值在俄罗斯、蒙古国和我国的西北地区显著高于其他测站, 达到 5.3 以上, 除了俄罗斯的 Mondy 站降水偏弱酸性, 其余测站降水均偏碱性。pH 值在中国西南、沿海、韩国、日本和东南亚地区普遍低于 5.2, 最低值出现在我国重庆的金苑山站、韩国 Cheju 站、日本的 Ijira 站以及印尼的 Jakarta 站, 为 4.5 左右, 降水呈强酸性。

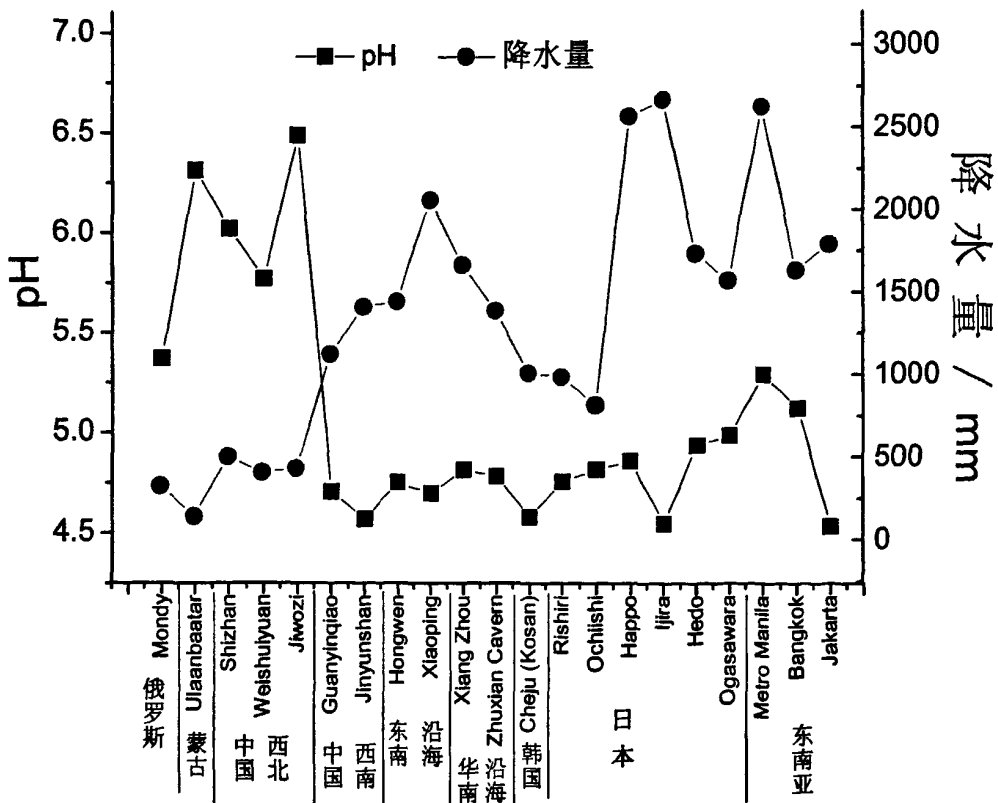


图 4.3 东亚地区 2004~2008 年年均降水 pH 值和降水量地理分布

对比分析可以看出, 虽然对于大部分测站降水量和 pH 值表现出反相关, 但是并非降水量最低值对应 pH 值就最高, Stensland, 1977 的研究表明降水的酸化一方面可以归因于大气中酸性物质的增加, 另一方面也可能源于大气中碱性物质的减少。如西安的鸡窝子站 pH 值为所

有测站最高值 6.48, 但降水量却高于其他几个北方地区; 而印尼的 Jakarta 站 pH 值为最低的 4.53, 但降水量却低于日本中部和菲律宾。由于鸡窝子站为我国西北偏远站, 生态环境较好, 大气污染相对其他北方测站少, 结合我国北方碱性土壤以及大气颗粒物对降水酸度良好的中和作用, 形成了当地偏碱性的降水。而 Jakarta 站为印度尼西亚的城市站, 降水受当地人为污染源影响较大, 这可能是当地降水相对偏酸的原因。

4.1.2 降水离子组成

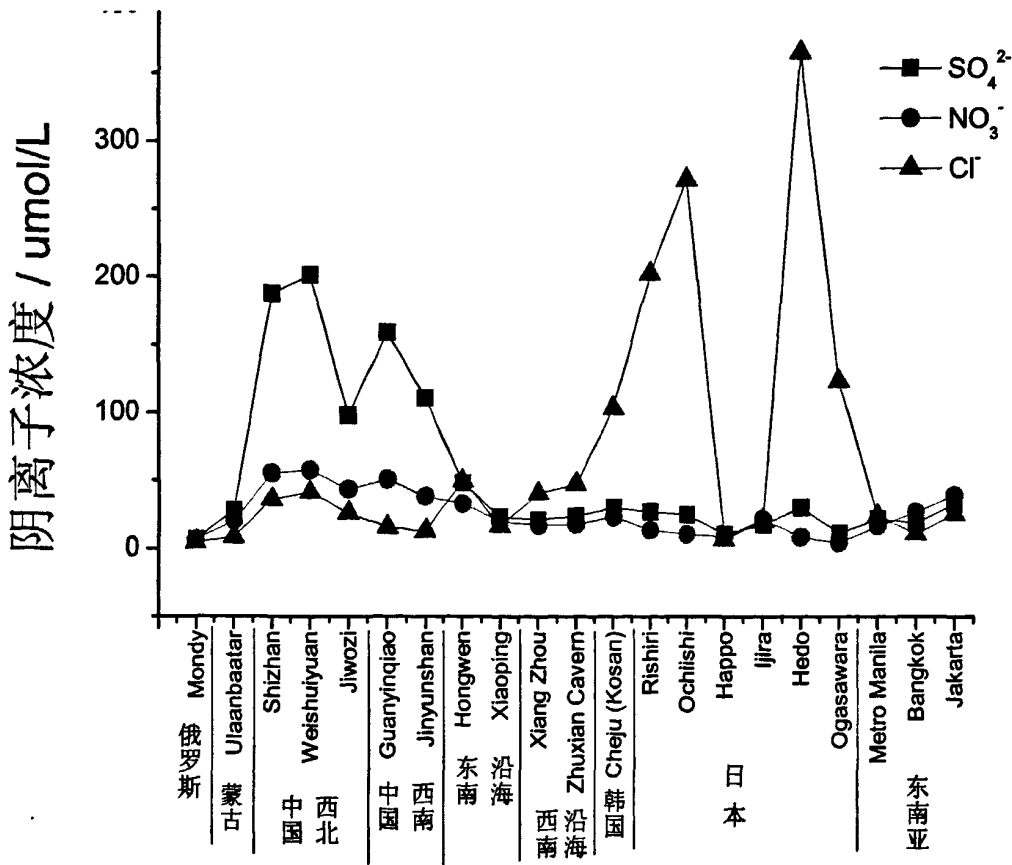


图 4.4 2004~2008 年东亚地区降水中阴离子年均分布

2004~2008 年东亚地区降水中阴离子年均分布如图 4.4 所示, 在蒙古国、中国内陆和东部沿海地区, SO₄²⁻离子是降水酸化的主要阴离子, 最高值出现在中国西北的渭水园站, 为 201.26 $\mu\text{mol/L}$ 。其次分别是 NO₃⁻和 Cl⁻, 这主要和内陆地区能源结构不同造成的煤烟型污染

较高有关；在西南沿海、韩国、日本沿海地区和菲律宾， Cl^- 离子的浓度高于 SO_4^{2-} 和 NO_3^- ，是降水含量最丰富的组分。两个 Cl^- 离子浓度的高值分别出现在日本北部的 Ochiishi 和南部的 Hedo 地区，分别达到 $271.65 \mu\text{mol/L}$ 和 $365.32 \mu\text{mol/L}$ 。由于这些地区临近海洋，海洋源对降水离子的贡献较大；在东南亚的泰国 Bangkok 站和印尼 Jakarta 站， NO_3^- 离子的作用强于 SO_4^{2-} 和 Cl^- ，分别达到 $26.69 \mu\text{mol/L}$ 和 $39.11 \mu\text{mol/L}$ 。虽然 SO_2 和 NO_x 的排放源地理分布基本相同，但其主要来源在不同城市地区有所差异[Akimoto et al, 1994]。D.G.Streets 等 (2003) 对东亚各地区 NO_x 排放量的统计表明：人口密集、工业交通发达的 Bangkok 市和 Jakarta 市 NO_x 的排放量在东亚地区处于较高水平，这可能是当地 NO_3^- 离子浓度较高的原因。

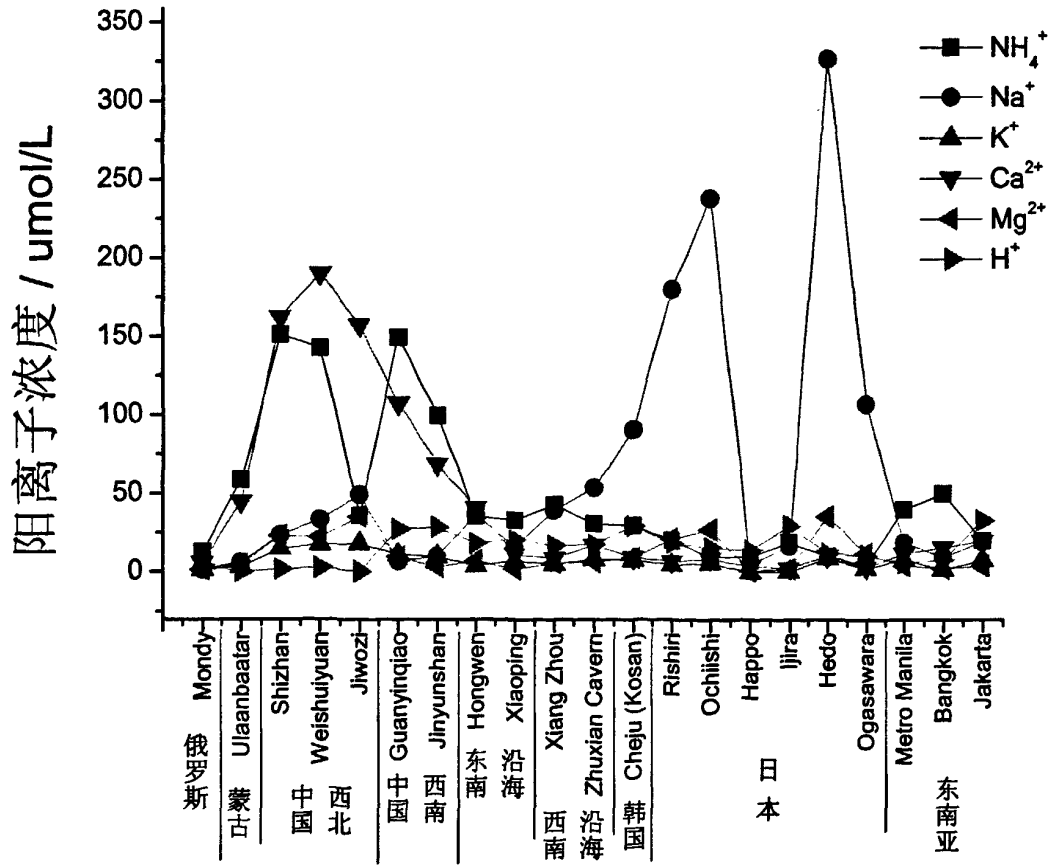


图 4.5 2004~2008 年东亚地区降水中阳离子年均分布

东亚地区 2004~2008 年降水中阳离子年均分布如图 4.5 所示，在东亚内陆和东南沿海， Ca^{2+} 是降水中的主要的碱性离子，其含量高于 NH_4^+ ，最大值出现在西北的渭水园站，为

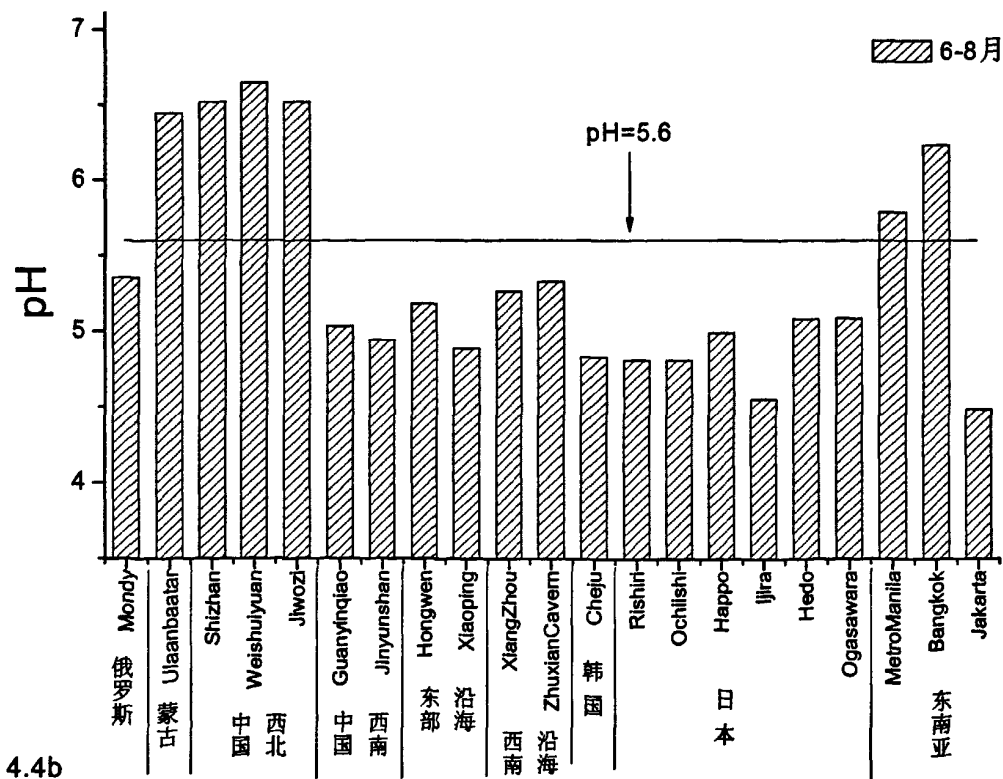
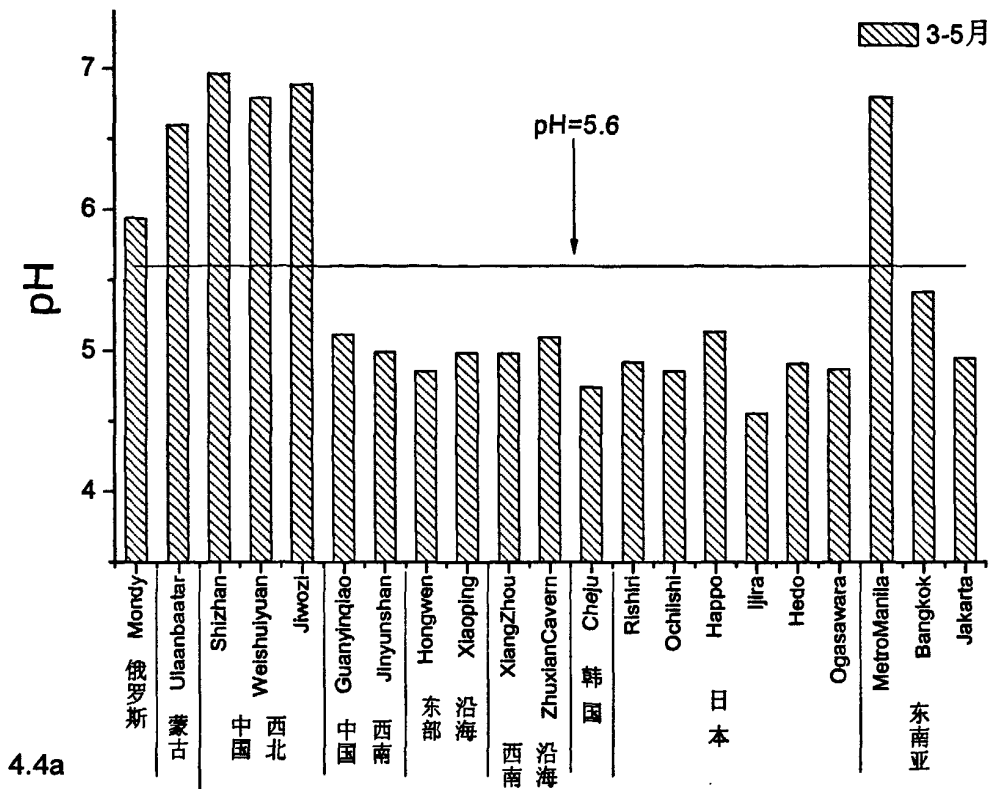
109.39 $\mu\text{mol/L}$ 。在我国西南沿海、日本和东南亚, Ca^{2+} 在降水中的含量并不突出;在东亚内陆和我国沿海地区, 降水中 NH_4^+ 离子浓度仅次于 Ca^{2+} , 显著高于其他阳离子浓度, 东亚地区氨的人为源主要为化肥的施用, 家畜饲养和燃料的燃烧, 中国内地氨的排放占了东亚氨排放的 55% [Zhao et al, 1994]。而东南亚 Metro Manila 和 Bangkok 地区城市雨水中 NH_4^+ 的高浓度则可能更多源于人为源;在我国西南沿海、韩国和日本沿海地区, 来自于海洋源的 Na^+ 离子在雨水中的含量远高于其它阳离子, 同时, 日本南部海域的 Na^+ 离子浓度高于北部, 为东亚地区最高值 326.79 $\mu\text{mol/L}$ 。而我国西南沿海 Na^+ 离子浓度也高于东部沿海, 这源于海洋表面盐度分布从副热带海区分别向两侧的高纬度和低纬度递减, 使得两个海域盐度分布不同造成的 [吴玉霞等, 1998]。

4.2 降水化学成分的时间分布特征

4.2.1 降水量、pH 值和电导率

2004~2008 年东亚地区年 pH 值季节变化如图 4.4a~d, 春季 (3~5 月), 东亚北部和东南亚的 Metro Manila 站降水 pH 值均高于 5.6, 春季降水呈碱性。其余地区春季降水均有不同程度的酸化, pH 值的最低值出现在日本中部的 Ijira 站, 为 4.6, 降水酸度较强;夏季 (6~8 月), 蒙古国、中国西北和 Metro Manila 站降水 pH 值较春季有一定降低, 但降水仍然偏碱性, 而中国西南沿海和日本南部海域的降水 pH 值却较春季有所升高。俄罗斯的 Mondy 站春季的碱性降水在夏季呈现弱酸性, 其他春季有酸性降水的地区在夏季降水 pH 值仍有不同程度的降低, 雨水进一步酸化。

秋季 (9~11 月), 中国西北的市站、渭水园站、西南沿海和东南亚地区, 降水 pH 值有一定程度的下降, 其余地区 pH 值均较夏季有所上升。pH 最低值出现在 Jakarta 站, 为 4.43, 这也是 Jakarta 站全年降水酸度最低的季节。秋季 pH 最高值则出现在蒙古国, 为 6.87, 是 Ulaanbaatar 站全年降水碱性最强的季节。



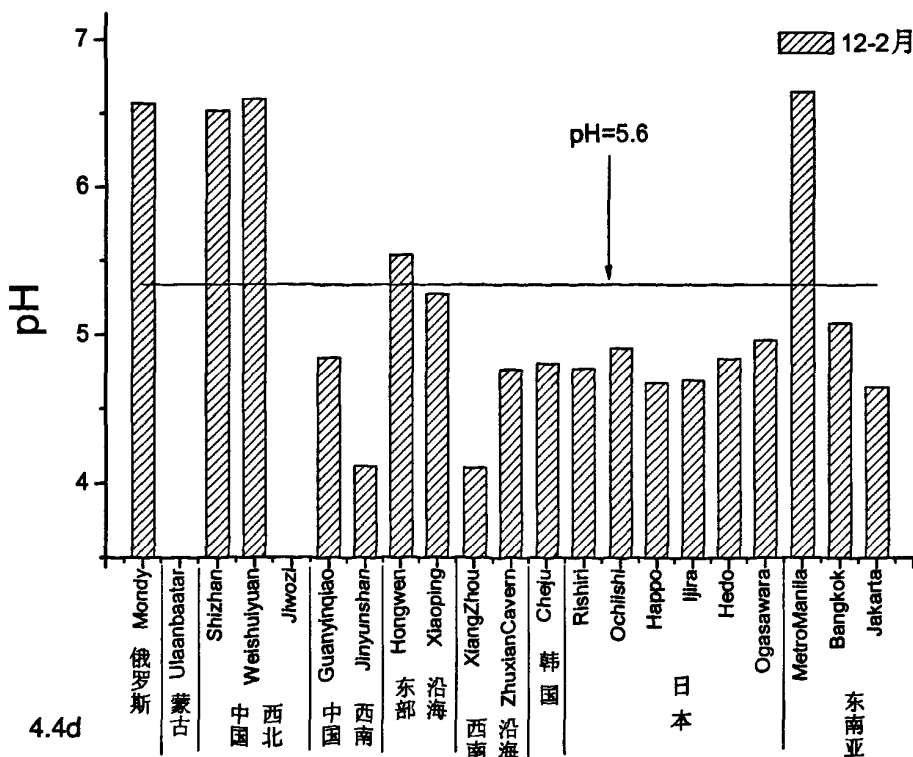
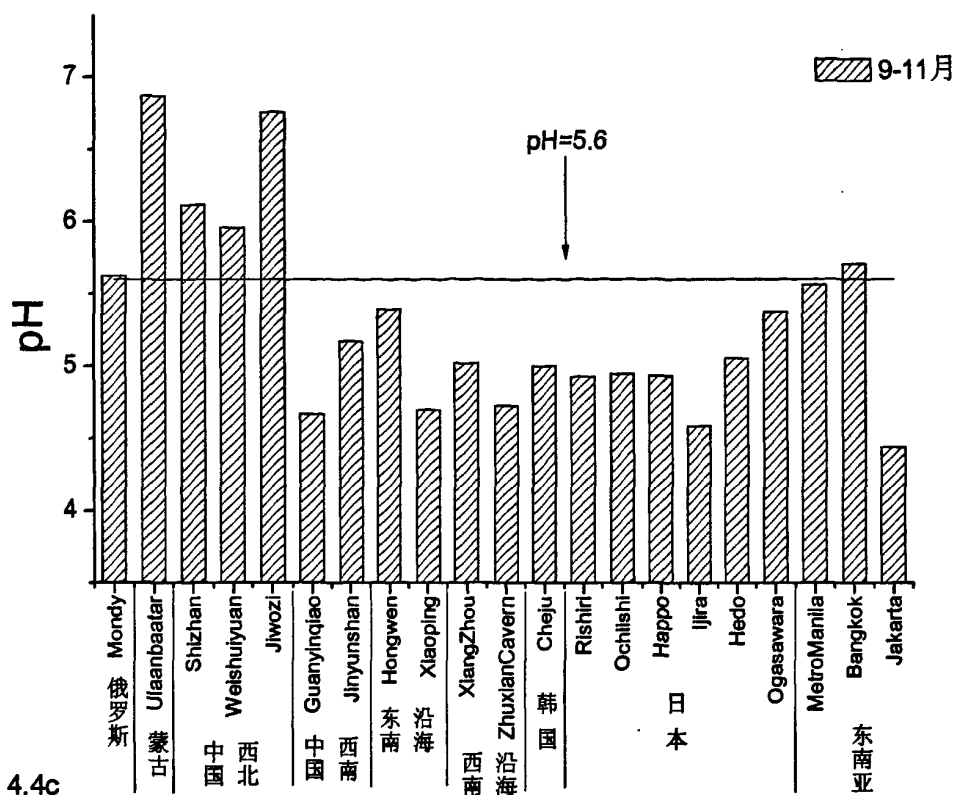
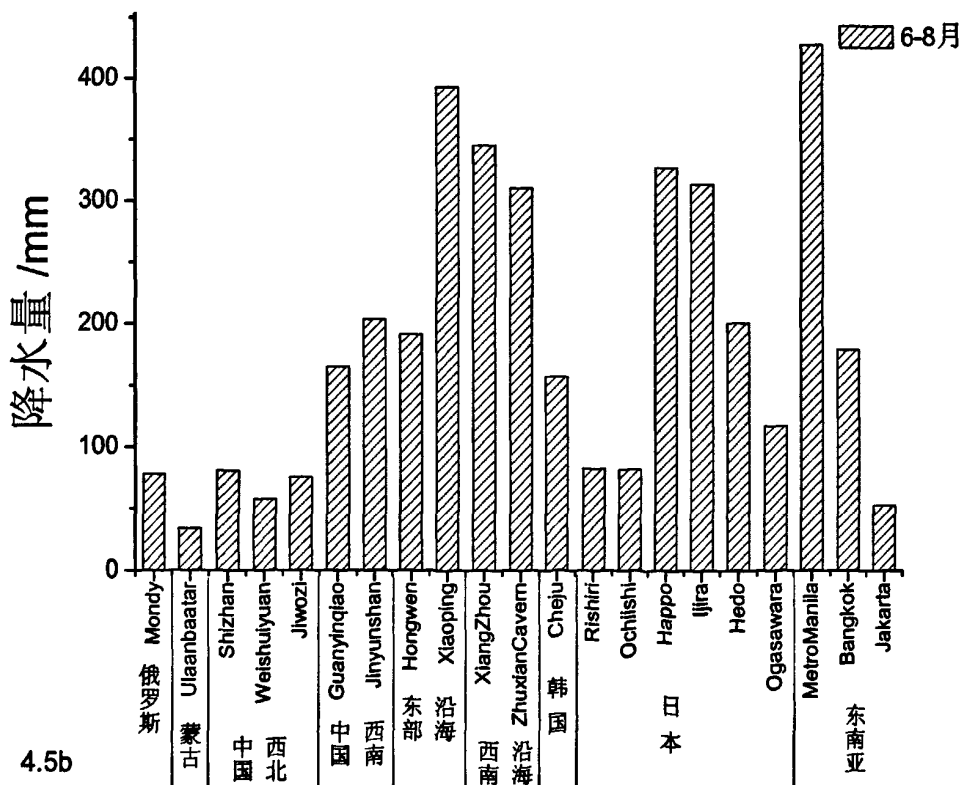
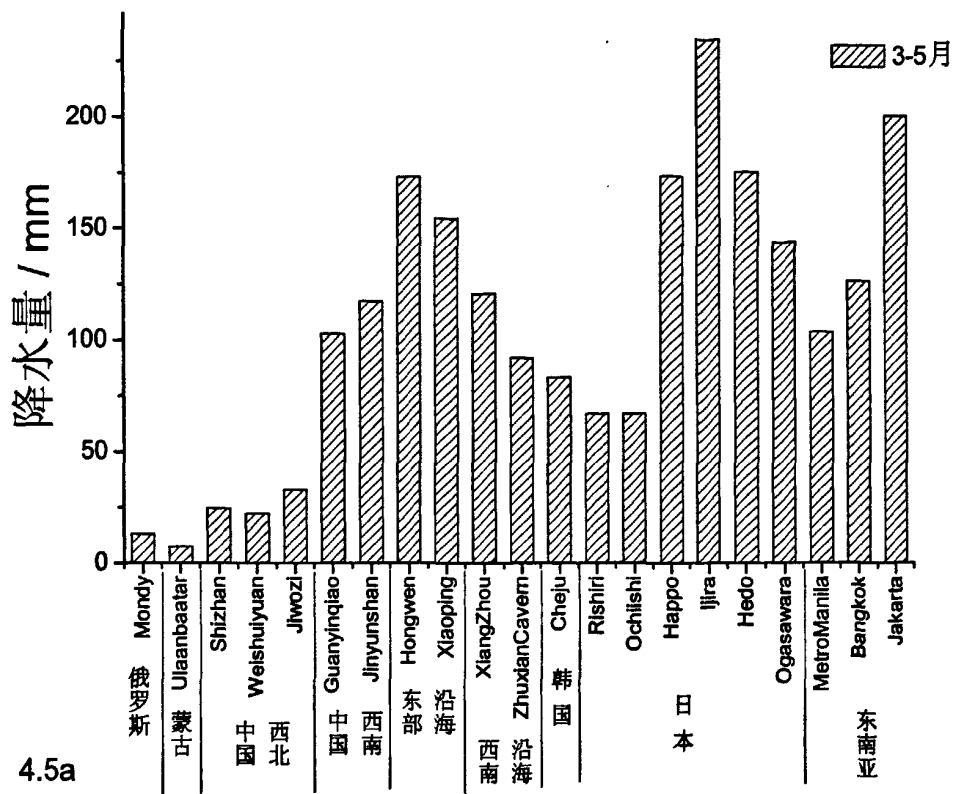


图 4.4a-d 东亚地区 2004~2008 年降水 pH 值季节分布



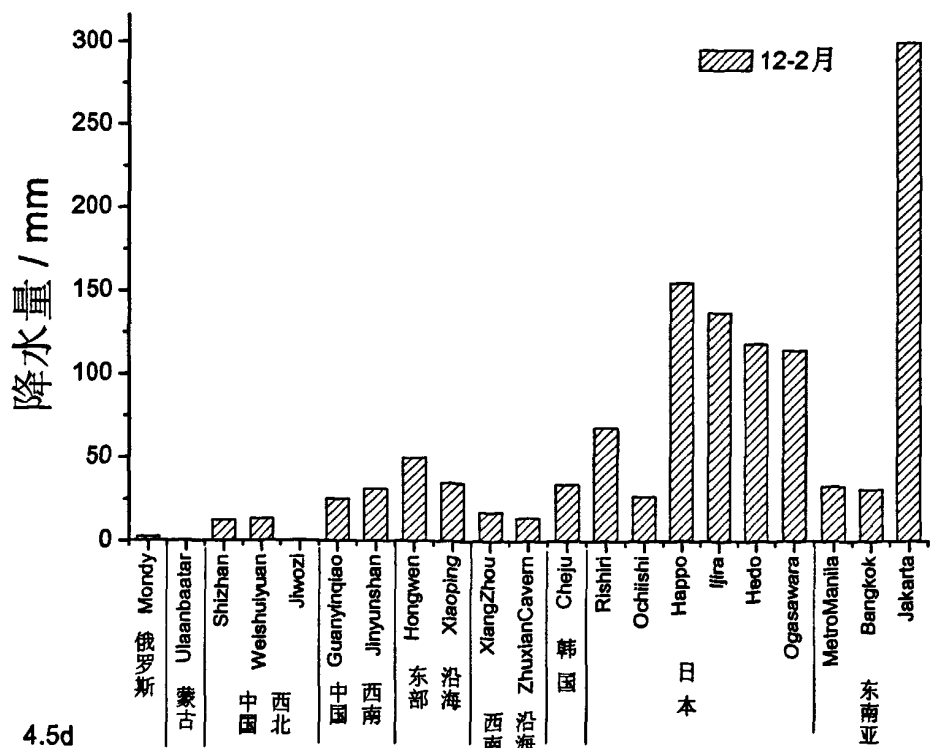
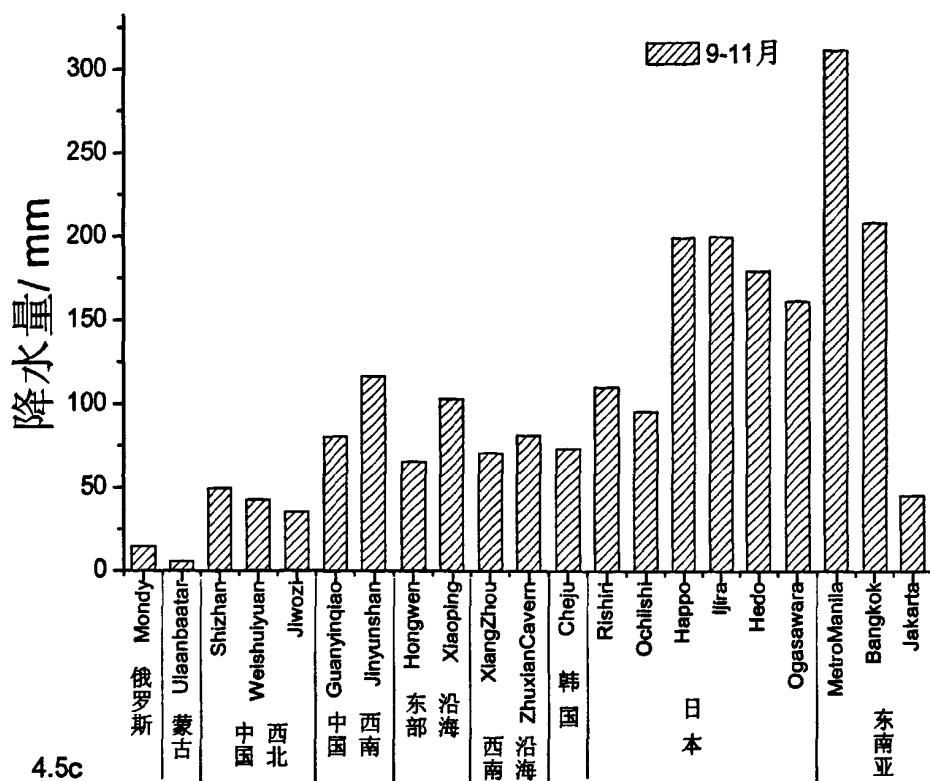


图 4.5a~d 东亚地区 2004~2008 年降水量季节分布

冬季(12~2月)降水 pH 值在我国西南内陆和沿海地区有一定的下降,但在东亚北部、西南沿海和菲律宾的 Metro Manila 站降水 pH 值有显著上升。总体来看东亚北部地区、我国西南地区以及东南亚地区降水 pH 值季节差异较大,东部沿海、韩国和日本降水 pH 值季节变化则相对并不明显。在俄罗斯、蒙古、东部沿海以及日本的 Ochiishi 和 Ijira 站,夏季是全年降水 pH 值最低的季节;在中国西北的市站和渭水园站、西南和西南沿海、日本的 Rshiri、Happo 和 Hedo 以及东南亚地区,降水酸度最低的季节出现在秋冬。

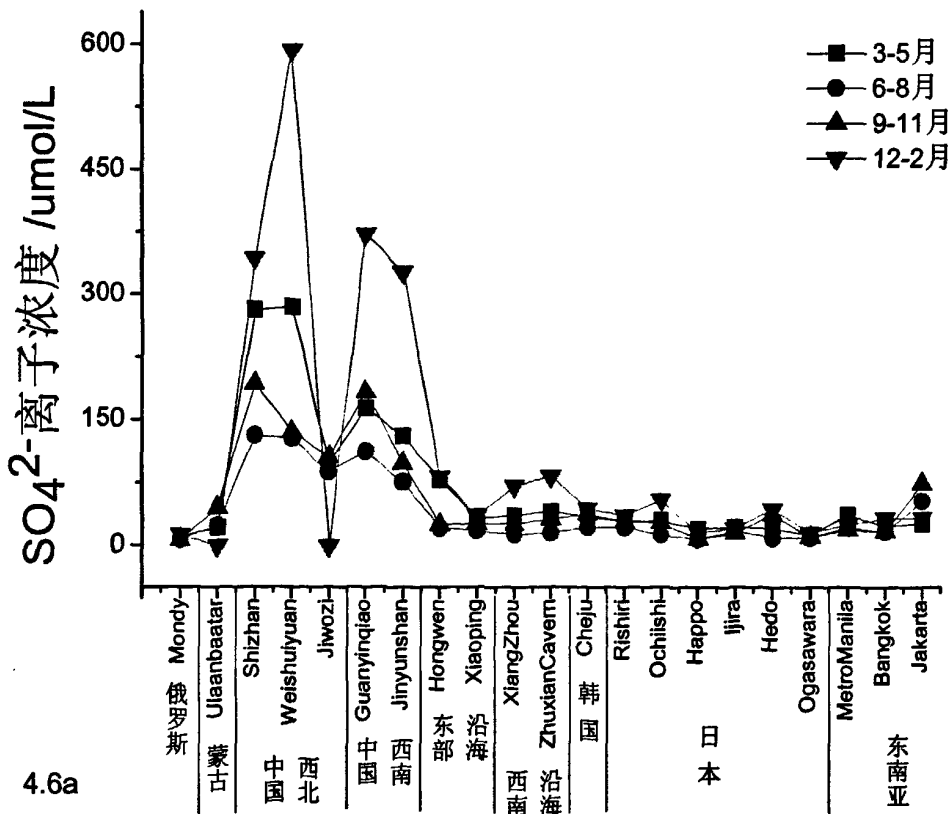
降水量(图 4.5a~d)总体上在东亚的南部地区明显高于北部,春季(3~5月)中国和日本南部海域降水量较大;夏季(6~8月)降水量普遍升高,只有印尼的 Jakarta 站降水量低于春季;秋季(9~11月)东亚地区降水量普遍减少,在俄罗斯、蒙古、整个中国地区以及韩国和日本北部降水量下降显著;冬季(12~2月),除了日本南部和印尼,其余地区降水量均达到全年最低值。

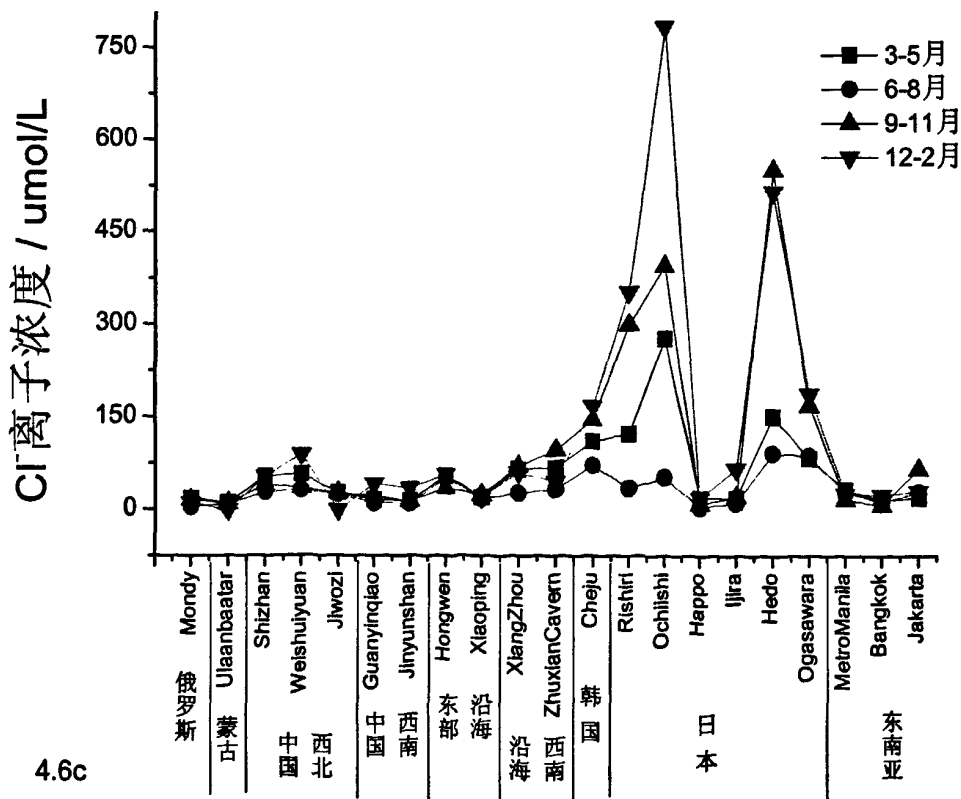
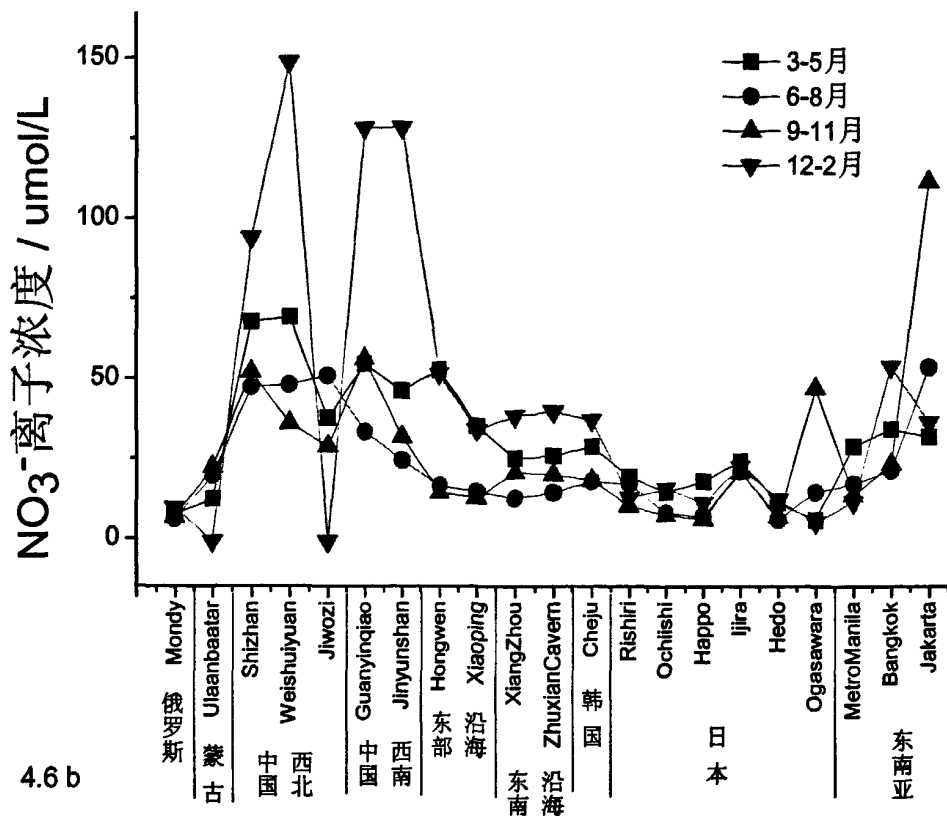
4.2.2 降水离子的季节变化

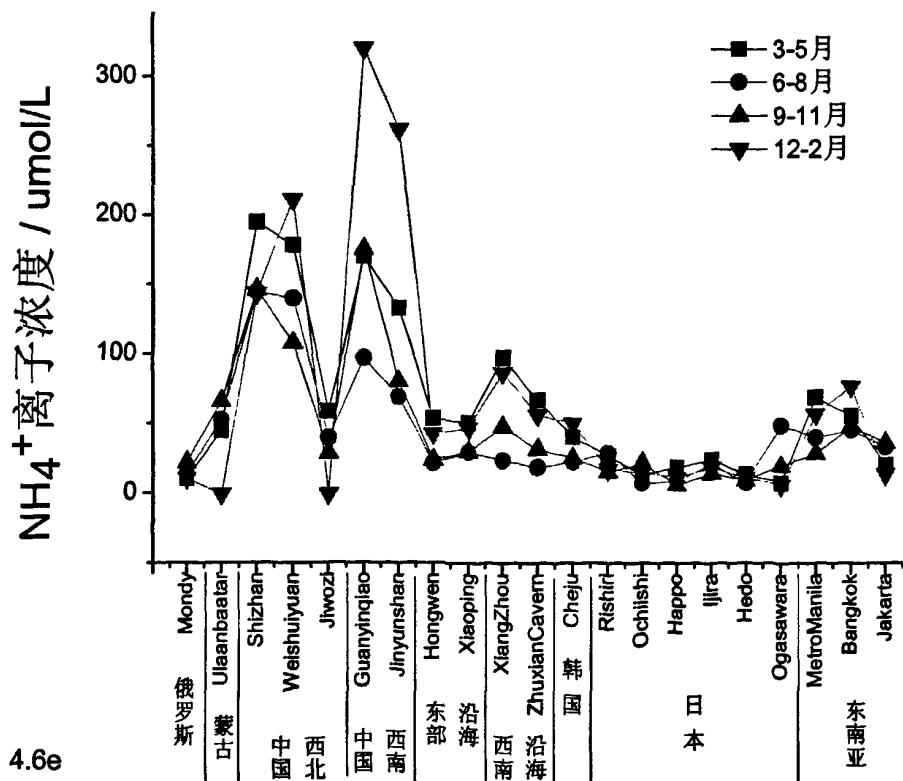
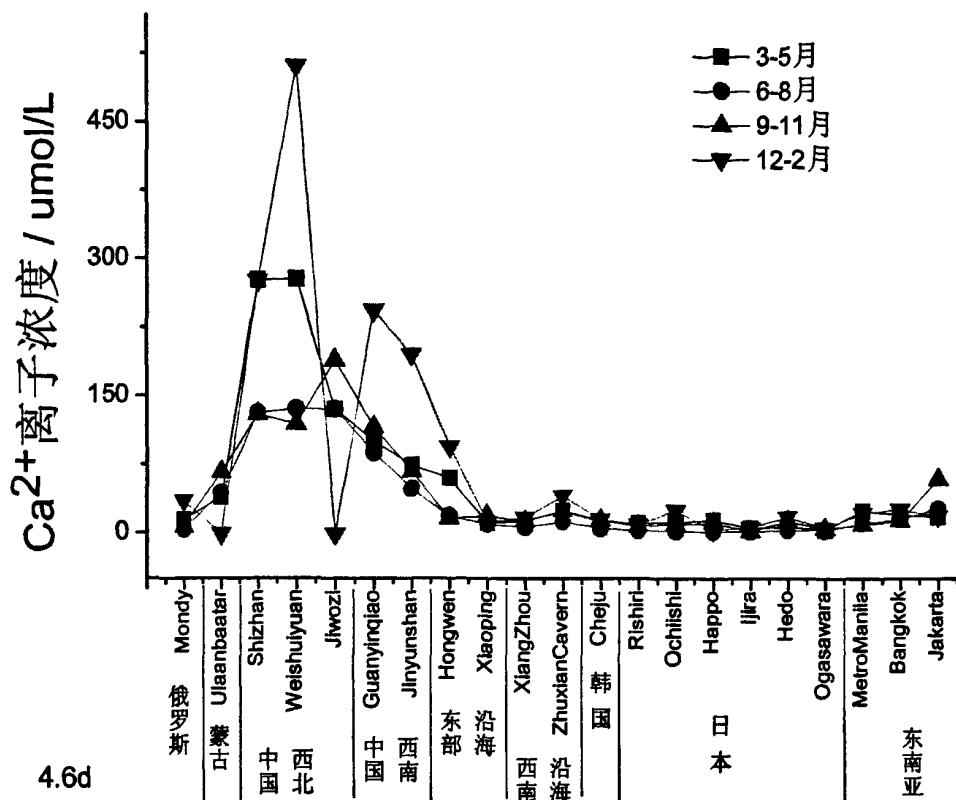
2004~2008 年东亚地区降水中阴离子季节变化如图 4.6a~c 所示, SO_4^{2-} 离子浓度在内陆地区季节变化较明显:冬季 SO_4^{2-} 离子浓度普遍高于其他季节,并在中国西北和西南地区存在两个高值,分别达到 $592.67 \mu\text{mol/L}$ 和 $371.79 \mu\text{mol/L}$,这可能是冬季取暖期燃煤以及不利于扩散的季节条件所导致。沿海地区冬季 SO_4^{2-} 的高值可能来源于的长距离输送,而日本冬季西伯利亚高压系统产生的西北风也有利于对当地沿海地区 SO_4^{2-} 的传输,使在海上形成的海盐硫化物以非海盐硫化物的形式降落到地表[Fujita S. et al, 2000]。夏秋季节 SO_4^{2-} 离子浓度普遍最低,仅在印尼的 Jakarta 站较高,使当地夏秋季节降水 pH 为全年最低值; NO_3^- 离子在各个地区季节变化都很显著,在蒙古国和东南亚地区的 Jakarta,夏秋季 NO_3^- 离子浓度较高,其余地区冬春季 NO_3^- 离子浓度明显高于夏秋季节。 NO_3^- 离子浓度的高值同样出现在中国西北地区冬季,为 $148.55 \mu\text{mol/L}$; Cl^- 离子季节变化趋势同 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 相反,高值区在日本北部和南部沿海地区的冬季和秋季,分别为 $784.65 \mu\text{mol/L}$ 和 $548.49 \mu\text{mol/L}$,且北部 Cl^- 离子浓度高于南部,这与寒冷季节海盐离子主要源于西北太平洋有关。夏季海盐离子则源于中西部太平洋,从南部开始影响日本,使南部 Cl^- 离子浓度则高于北部[Fujita S. et al, 2000]。其他地

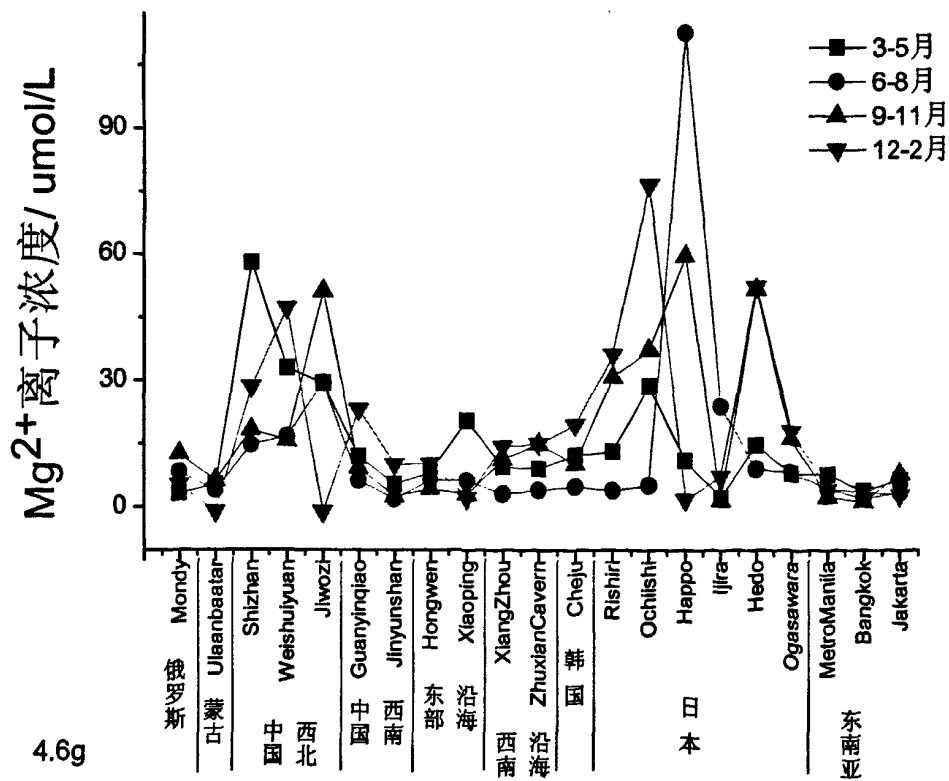
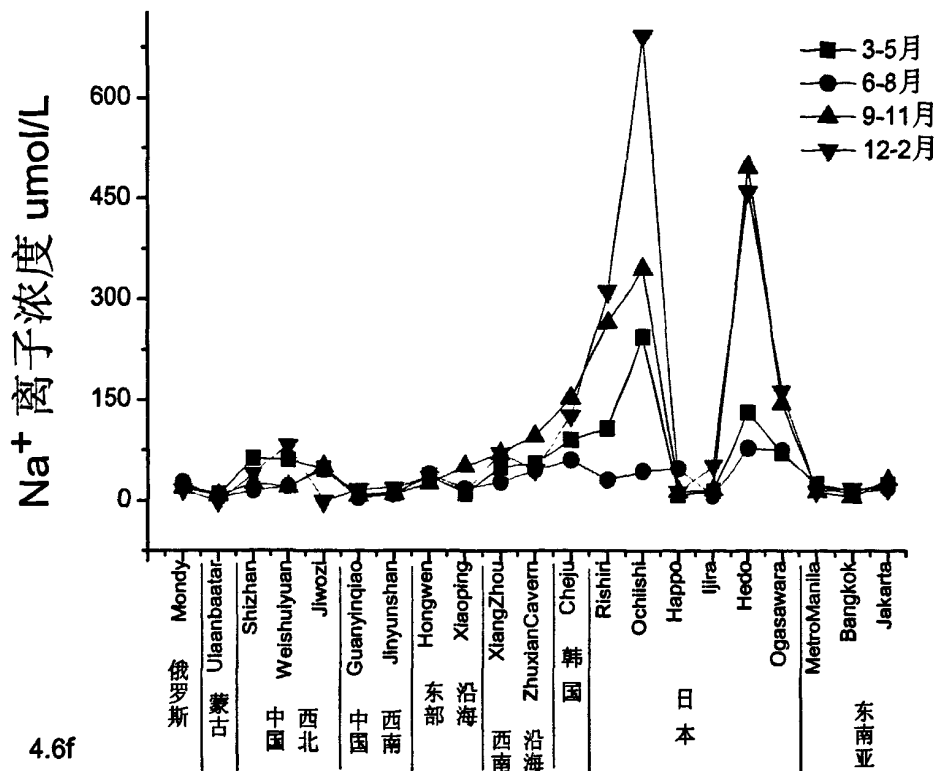
区 Cl^- 离子的季节变化并不显著。

东亚地区 2004~2008 年降水中阳离子的季节变化如图 4.6d~h，冬春季 Ca^{2+} 离子浓度高于其他季节，高值区位于中国西北，为 $510.49 \mu\text{mol/L}$ 。在东亚西北部地区，大气中的 Ca^{2+} 离子大多以 CaCO_3 或 CaSO_4 的形式存在[Okada K. et al, 1995]，而其他临海地区冬春季 Ca^{2+} 的高浓度除了源于当地土壤和城市建设，还与北方沙漠地区 Ca^{2+} 离子的长距离输送有关[Hao Q, 1993]。此外，日本地区冬季降雪导致的道路风化也会使 Ca^{2+} 扩散到大气中而影响降水[Noguchi, 1995]； NH_4^+ 离子在东亚各地区季节变化均较明显，高值主要位于中国西南和西北，在西南沿海和东南亚地区也存在较小的峰值区。冬季 NH_4^+ 离子在中国内陆降水中含量较高，最高值出现在西南地区的观音桥站，为 $520.51 \mu\text{mol/L}$ 。在西南沿海地区，春季 NH_4^+ 离子浓度略高于冬季。









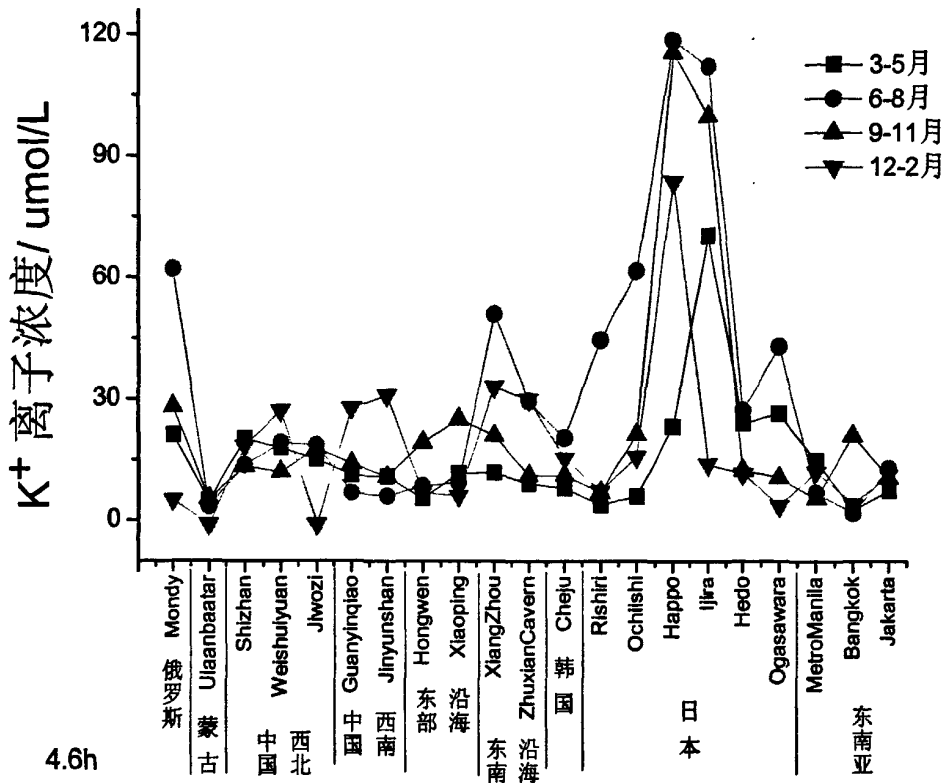


图 4.6a-h 东亚地区 2004~2008 年降水中阳离子季节分布

秋冬季节, Na^+ 离子浓度在日本北部和南部海域显著高于其他地区, 与同样源于海洋的 Cl^- 离子季节变化分布相仿, 这体现了日本沿海地区海盐粒子对降水的影响更为突出; Mg^{2+} 和 K^+ 离子的季节变化是阳离子中最为明显, 春季 Mg^{2+} 离子在东亚内陆地区含量较高, 最高值位于中国西北市站, 为 $58.04 \mu\text{mol/L}$, 这与这个时期频繁的沙尘天气作用有关。在西南沿海地区和日本, 冬季 Mg^{2+} 离子浓度较高, 在日本北部和南部分别出现两个峰值, 为 $76.49 \mu\text{mol/L}$ 和 $52.15 \mu\text{mol/L}$ 。而在日本中部地区, 夏季 Mg^{2+} 离子浓度显著高于其他季节; 夏季, K^+ 离子浓度的高值出现在日本, 最大值在日本中部 Hedo 和 Ijira 地区, 为 $118.51 \mu\text{mol/L}$ 和 $112.09 \mu\text{mol/L}$ 。在中国西北和西南地区的城市 and 郊区站, 冬季 K^+ 离子浓度高于其他季节, 这可能与这个时期当地秸秆等生物质燃烧有关。

4.3 降水离子组分的相关性分析

4.3.1 $[\text{SO}_4^{2-}] / [\text{NO}_3^-]$

SO_4^{2-} 和 NO_3^- 是降水中主要的致酸因素，2004~2008 年东亚地区降水中 $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{NO}_3^-]$ 比值的分布如图 4.7 所示：在俄罗斯、日本中部的 Ijira 地区以及东南亚的 Bangkok 和 Jakarta， $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{NO}_3^-]$ 比值小于 1，由于上述地区降水普遍偏酸，其中 Ijira 和 Jakarta 站降水为强酸性，这表明当地酸雨为硝酸型， NO_3^- 对降水酸度的贡献较大。其余测站 $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{NO}_3^-]$ 比值均大于 1，反映了 SO_4^{2-} 对降水酸度的影响下大于 NO_3^- 。 $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{NO}_3^-]$ 比值较高的地区分别为中国西北、西南地区 and 日本的北部、南部海域，最高值位于西北的渭水园站，为 3.5，其次是日本南部的 Hedo 站，为 3.4。

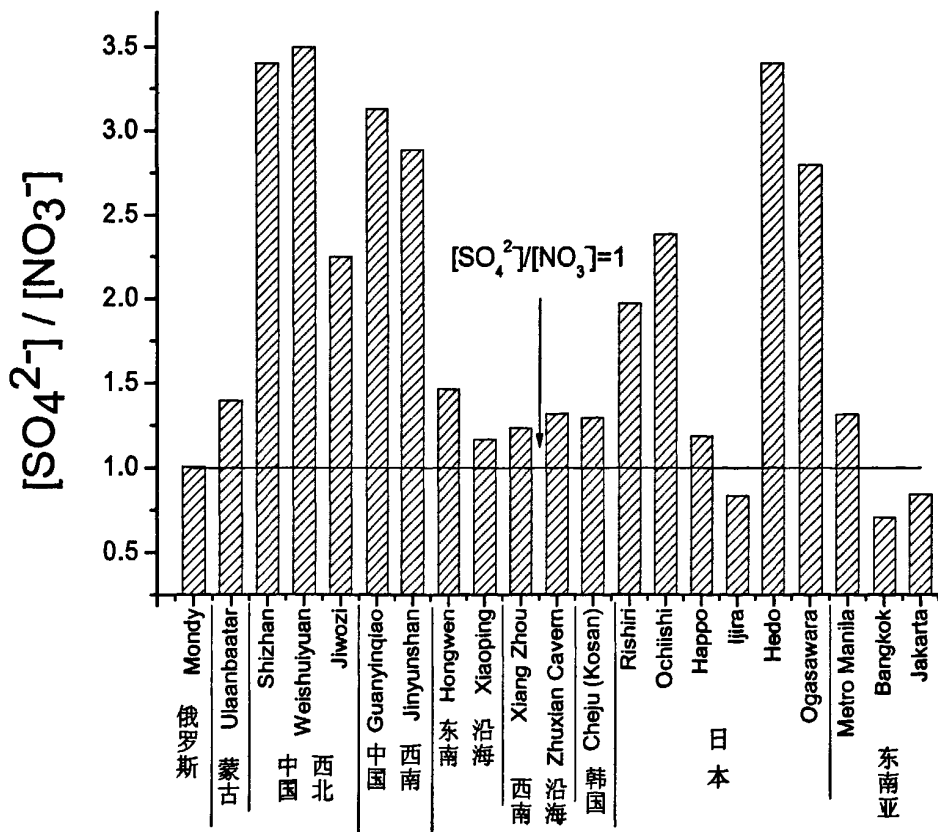


图 4.7 2004~2008 年东亚地区降水分型 $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{NO}_3^-]$

4.3.2 $[Cl^-] / [Na^+]$

由于东亚沿海地区 Cl^- 离子在阴离子中的含量远高于 SO_4^{2-} 和 NO_3^- ，可见 Cl^- 离子对当地降水酸度的贡献不容忽视。 $[Cl^-]/[Na^+]$ 比值地理分布如图 4.8 所示：除了西北的鸡窝子站和西南沿海的竹仙洞站 $[Cl^-]/[Na^+]$ 比值小于 1，东部沿海的小坪站和西南沿海的香洲站 $[Cl^-]/[Na^+]$ 比值略大于 1 之外，其他测站的 $[Cl^-]/[Na^+]$ 比值均远大于 1。这表明在西南沿海、西北和东部沿海的部分地区， Cl^- 和 Na^+ 离子受人为污染较少。在距离海洋较远的内陆，由于海盐离子的输送距离较长，受人为污染影响较大， $[Cl^-]/[Na^+]$ 比值偏高，此外内陆地区土壤盐碱性大也可能使降水中 Cl^- 离子浓度增加；在韩国、日本和东南亚等临海地区，除了海洋源带来的 Cl^- ，人为污染对降水中的 Cl^- 浓度也具有一定的贡献，降水中的 Cl^- 和 Na^+ 一般以 $NaCl$ 的形式存在。

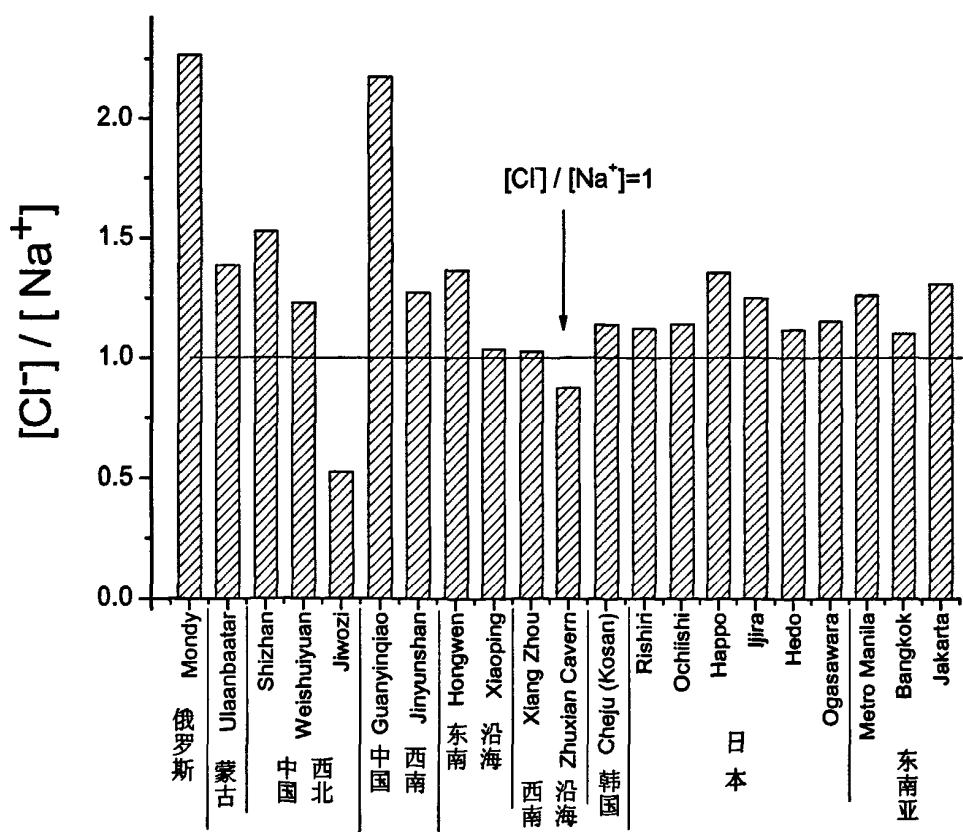


图 4.8 2004~2008 年东亚地区降水中 $[Cl^-]/[Na^+]$

4.3.3 $[\text{nssCa}^{2+} + \text{NH}_4^+] / [\text{nssSO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-]$

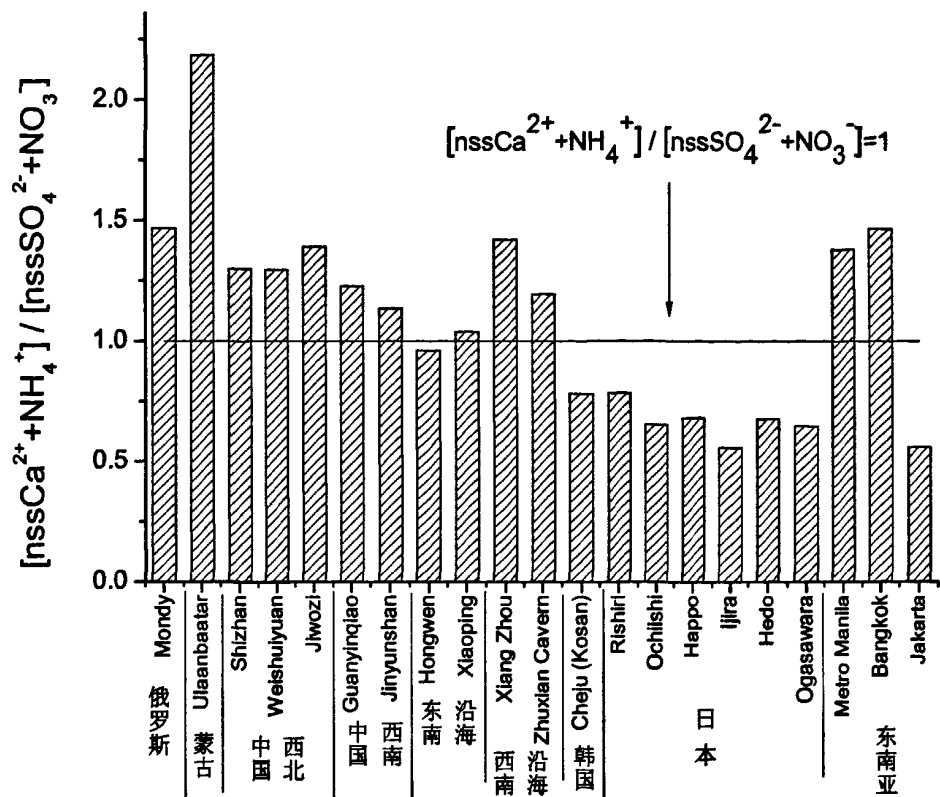


图 4.8 2004~2008 年东亚地区降水中 Σ 致碱离子浓度 / Σ 致酸离子浓度

由于在内陆地区 Ca^{2+} 和 NH_4^+ 都具有广泛的来源, $[\text{nssCa}^{2+} + \text{NH}_4^+]$ 在降水中的含量可以用来说明大陆性气团影响的指标, 而 $[\text{nssSO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-]$ 则可用于说明东亚地区人为活动影响的指标[Fujita S. et al, 2000], 因此图 4.8 对比了 2004~2008 年东亚各地区 $[\text{nssCa}^{2+} + \text{NH}_4^+] / [\text{nssSO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-]$ 的比值分布。可以看出: 东亚内陆地区, $[\text{nssCa}^{2+} + \text{NH}_4^+] / [\text{nssSO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-]$ 的比值均大于 1, 且越靠近内陆比值越高, 蒙古国为最高值 2.18, 表明在大陆地区降水中碱性离子的作用要强于酸性离子。我国农田中氮肥的大量施用和农田生态系统中 NH_3 的挥发损失, 使我国与国外相比降水中普遍含有较高浓度的 NH_4^+ [杨昂等, 1999]。此外西北地区土壤偏碱性, 氨的挥发量大于酸性土壤, 使北方地区大气颗粒物的缓冲能力和气态氨水平较高, 而北方土壤中碱金属 Ca^{2+} 的含量也相对较大, 导致当地降水普遍偏碱性。西南地区虽然致碱离子的浓度高于致酸离子 nssSO_4^{2-} 和 NO_3^- , 但降水为强酸性, pH 值年均低于 4.7, 这是由于

我国西南地区多高山、大气稳定性好、扩散条件差、静风频率高而在局地形成高浓度的大气污染，云水下降过程中大量冲刷和吸收大气污染物从而使降水酸化，此外小尺度输送也是周边地区降水酸度低的原因[王玮等，1995]。

西南沿海、东南亚的菲律宾 Metro Manila 和泰国 Bangkok, $[nssCa^{2+}+NH_4^+] / [nssSO_4^{2-}+NO_3^-]$ 的比值也大于 1，降水中致碱离子的含量较高。这可能与当地城建等人为源排放的 Ca^{2+} 、农业灌溉有机物的降解和海洋挥发的 NH_4^+ ，的以及碱性物质的中长距离传输有关。

$[nssCa^{2+}+NH_4^+] / [nssSO_4^{2-}+NO_3^-]$ 比值小于 1 的地区主要为韩国、日本和印度尼西亚的 Jakarta，其中比值最低的测站位于日本中部的 Ijira，为 0.56，这表明在上述地区非海盐致酸离子的作用要大于碱性离子。已有的研究表明日本和韩国地区氨的排放量较低[Kentaro Murano et al, 1996]，而硫酸盐的大气含量在韩国、日本南部均存在高值区，且具有较强的输送作用[王自发等，1998]，这使得降水中缺少能够中和酸性物质的碱性离子，从而导致当地降水酸度普遍较低。

第五章 结论与展望

5.1 结论

1) 2004~2008 年呼和浩特市 pH 值呈现逐年上升趋势, 全年无酸雨, 降水偏碱性, 且在冬春季最高, 夏季最低。 SO_4^{2-} 对降水的影响大于 NO_3^- , 在呼和浩特降水中主要被 Ca^{2+} 所中和。采暖期燃煤排放和蒙古国碱性沙漠土壤源是冬春季导致 pH 值升高的大气颗粒物和高浓度 PM_{10} 的主要来源, 夏季华中华东地区的酸性离子的输送和较高的降水量稀释作用使 pH 值降低。

2) 2006 年在我国酸雨范围普遍北移的情况下呼和浩特降水仍呈碱性。反厄尔尼诺事件所致春季降水偏少, 沙尘暴范围大且频繁使当年呼和浩特市降水中碱性离子的中和作用增强, 从而导致降水 pH 值偏高。

3) 2003~2006 年西安市降水量与 pH 值随时间下降趋势显著, 降水也为硫酸型, 地表盐碱土的广泛分布使 Cl^- 离子浓度高于 NO_3^- 。4 月份源于蒙古和新疆地区碱性物质和源于华中地区致酸物质的贡献使西安市降水 pH 值低于呼和浩特市, 但仍呈碱性, 8 月份重酸雨区江苏省的污染物中长距离传输加剧了降水 pH 值的降低。

4) 西安市 2006 年郊区泾河工业园 SO_2 和 NO_x 排放使当地大气污染重于市区, 夏季大量降水的冲刷作用导致市区站有酸雨出现, 此外市区碱性离子的中和作用较郊区强, 从而使市区降水整体偏碱性。 NO_3^- 离子浓度在郊区站冬季增长明显, 郊区站 NH_4^+ 浓度在 7~12 月份高于 Ca^{2+} 离子浓度。

5) 北方几个城市中年均降水 pH 值均偏碱性。pH 值最低的是西安市, 最高的是呼和浩特市, 兰州市大气污染最为严重。 NO_3^- 离子作用在兰州、北京和呼和浩特市较强, 工业排放的 Cl_2 、 HCl 等废气污染使郑州、沈阳、西安、南京和重庆市 Cl^- 浓度大于 NO_3^- 。 NH_4^+ 在郑州市、北京市和南京市对降水的酸度起到主要的中和作用。现阶段我国北方降水仍然为硫酸型, $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 最大值出现在沈阳市。碱性离子作用最强的城市呼和浩特市、北京市和郑州市, Mg^{2+} 、 K^+ 、 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 对兰州市碱性降水均有一定程度的贡献。

6) 2004~2008 年东亚地区中国的西北、西南和日本南部海域大气污染相对较严重。

降水 pH 值在内陆最高,在酸雨严重的沿海工业发达地区如我国重庆的金苑山站、韩国 Cheju 站、日本的 Ijira 站以及印尼的 Jakarta 站最低。离子组成的分析表明东亚内陆和东部沿海 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 作用较强,在西南沿海、韩国、日本和菲律宾受海洋源影响 Cl^- 和 Na^+ 的含量较高,而人口密集、工业交通发达导致高 NO_x 的排放量是东南亚的泰国和印尼 NO_3^- 离子浓度较高的原因。

7) 2004~2008 年东亚内陆以及东南亚地区降水 pH 值季节差异较大,东亚内陆地区、菲律宾和印尼 pH 值的低值主要出现在夏秋季,我国西南、沿海、韩国、日本和泰国冬春季是 pH 值最低的季节。冬春季 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 、 Mg^{2+} 和 K^+ 离子浓度在东亚内陆地区较高,夏秋季偏低;我国沿海冬春季 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 的含量较高,使当季降水 pH 值较低;日本地区 NO_3^- 、 Cl^- 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 和 K^+ 离子浓度在秋季和冬季高于其他季节。东南亚三个地区不同离子各有其不同季节分布特点。

8) 2004~2008 年俄罗斯、日本中部的 Ijira 地区以及东南亚的 Bangkok 和 Jakarta 降水为硝酸型,中国西北、西南地区 and 日本的北部、南部海域则为硫酸型。韩国、日本和东南亚等临海地区,人为污染对降水中的 C^+ 浓度具有一定的贡献,降水中的 C^+ 和 N^{st+} 一般以 NaCl 的形式存在。东亚内陆地区降水中碱性离子的作用要强于酸性离子,在韩国、日本和印度尼西亚的 Jakarta,非海盐致酸离子的作用较强。

5.2 展望

1) 本次工作中所研究的呼和浩特市降水化学特征还可以结合其它大气监测资料做进一步的深入分析;可以具体研究当地的 SO_2 和 Nox 时间、空间变化规律以及土壤性质等因素对降水的影响。

2) 关于北方城市的选取范围可以进一步扩大,如果可以进一步获取北方区域性降水的资料将更有助于了解我国北方地区乃至整个东亚降水组成、分布等特征的变化规律。

3) 现有的东亚湿沉降资料还可以进行更加深入的分析,包括各地区城市站和偏远站的差别,以及各地降水中离子组分的来源和输送情况等都值得继续关注和探讨。

参考文献:

Akimoto H, Narata H. Distribution of SO₂,NO_x and CO₂ emissions from fuel combustion and industrial activities in Asia with 1° × 1° resolution[J]. Atmospheric Environment, 1994, 28(A); 213-255.

Arndt R L, Carmichael G R, Roorda J.M. Seasonal source-receptor relationships in Asia [J].Atmospheric Environment, 1998, 32;1397-1406.

白莉, 王中良.西安地区大气降水化学组成特征与物源分析[J].地球与环境, 2008, 36 (4); 289-297.

陈桂元.重庆环境科学, 1991, 5(3); 1~5.

Cogbill C V, Likens G E. Acid precipitation in the northeastern United States [J].Water Resour .Res .1974,10(6) :1133-1137.

Dokiya Y, Miyakoshi N, Hirooka t, Yamashita J, Ishika-wa, S, Ohya M, Suguya J. Long range transport of sulfurcompounds over the western North Pacific: Deposition samples obtained on islands.Journal of MeteorologicalSociety of Japan, 1995,73: 873-888.

D.G.Street, T.C.Bond, D.R.Carmichael,et al. An inventory of gaseous and primary aerosol emissions in Asia in the year 2000[J]. Geophysical Research,2003, 108(D21); 1-23.

樊后保.世界酸雨研究概况[J].福建林学院学报, 2002, 22(4); 371 - 375.

冯砚青.中国酸雨状况和自然成因综述及防治对策探究[J].云南地理环境研究, 2004, 16(1); 25-28.

Feng Z, Huang Y, Feng Y, et al. Chemical composition of precipitation in Beijing area, Northern China[J]. Water Air and Soil Pollution,2001,125(1-4);345-356.

Fujita S, Takahashi A. Acidic deposition in the East Asia;design of the cooperative monitoring network for chemistry of precipitation. CRIEPI Rep. 1994, No. T3091, 3.
究.2004,16(1);25-28.

Fujita S, Takahashi A, Weng J, et al. Precipitation chemistry in East Asia[J]. Atmospheric Environment,2000, 34;525-537.

Galloway J N, Likens G E, Edgerton E S.Acid precipitation in the Northeastern United States : ph

and acidity [J]. *Science*. 1976, 194; 722-7241.

韩见弘, 王佳, 燕忠. 呼和浩特市空气污染状况分析[J]. *内蒙古环境科学*, 2009, 21(6): 144-147.

韩晶晶, 王式功, 尚可政. 兰州市大气环境化学成分分析.

韩月梅, 沈振兴, 曹军骥等. 西安市大气颗粒物中水溶性无机离子的季节变化特征[J]. *环境化学*, 2009, 28 (2): 261-266.

Hao Q. The study on the sand/dust storms in northwest China and high-altitude transportation path of Kosa aerosol[J]. *Environment Science*, 1993, 14; 43-50.

Hontoria C, Saa A, Almorox J, et al. The chemical composition of precipitation in Madrid[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2003, 146; 35-54.

胡敏, 张静, 吴志军. 北京降水的化学组成及其对大气颗粒物的去除作用[J]. *中国科学 B 辑, 化学*, 2005, 33(2): 169-176.

花日茂, 李湘琼. 我国酸雨的研究进展(综述)[J]. *安徽农业大学学报*, 1998, 25(2): 206-210.

黄美元, 沈志来, 刘帅仁等. 中国西南典型地区酸雨形成过程研究[J]. *大气科学*, 1995, 19(3): 359-366.

黄美元, 植田洋匡, 刘帅仁. 中国和日本降水化学特性的分析比较[J]. *大气科学*, 1993, 17(1): 27-38.

黄向峰. EANET 中的质量控制在酸雨监测中的运用[J]. *广东化工*, 2008, 35(183): 134-136.

James A Lynch. Acid rain reduced in eastern United States[J]. *Environment Science Technology*, 2000, 34; 940-949.

Jonson J E, Bartnicki J, Olendrzynski K, et al. EMEP Eulerian model for atmospheric transport and deposition of nitrogen species over Europe[J]. *Environmental Pollution*, 1998, 102; 289-298.

李小平, 司瑶冰, 金花, 张国良. 呼和浩特市城区大气污染时间变化规律分析[J]. *内蒙古环境科学*, 2008, 20(6): 85-93.

林长城, 林祥明, 邹燕, 张玲. 福州气象条件与酸雨的关系研究[J]. *热带气象学报*, 2005, 21(3): 330-336.

林植华, 陈苏晓. 丽水市酸雨污染特征分析[J]. *陕西环境*, 2003, 10(6): 40-42.

刘宝章, 李金龙, 唐孝炎. 青岛地区酸雨天气边界层气象特征[J]. *中国环境科学*, 1997, 17(2):

103-107.

刘静宜, 汪安璞, 陈定茂, 金龙珠. 我国环境化学研究进展[J]. 环境化学, 1994, 13(5): 371-381.

毛节泰. 广东、广西地区酸沉降统计模式的研究[J]. 环境科学学报, 1992, 12: 28-36.

Migliavacca D, Teixeira E C, Wiegand F, et al. Atmospheric precipitation and chemical composition of an urban site, Guiana hydrographic basin, Brazil[J]. Atmospheric Environment, 2005, 39:1829-1844.

Murano K, Hatakeyama S, Kuba N, et al. Grid ammonia emission fluxes in Japan and Korea. Proceeding of the International Symposium on Acid Deposition and its Impact, 1996; 134-140.

牛或文, 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.

Nordo J. Long range transport of air pollutants in Europe and acid precipitation in Norway[A].

Dochinger L S and Seliga T A. 1st. International Symp. Acid Precipitation and the Forest Ecosystem[C]. Rep, NE 223, Pennsylvania ,1976;87-103.

Noguchi T, Kato M, et al. The effect of alkaline dust decline on the precipitation chemistry in northern Japan[J]. Water, Air and Soil Pollution, 1995, 85: 2357-2362.

Okada K, Kai K. Features and elemental composition of mineral particles collected in Zhangye, China[J]. Meteorological Society of Japan, 1995,73;947-957.

Olendrzynski K, Berge E, Bartnicki J. EMEP Eulerian acid deposition model and its applications[J], European Journal of Operational Research, 2000, 122(2);426-439.

潘根兴. 西德对土壤酸化问题的研究进展[J]. 土壤学进展, 1991, 13(3): 32-36.

盛裴轩等. 华南地区春季冷锋云系中污染物的输送[J]. 环境科学学报, 1992, 12(1): 16-17.

司瑶冰, 宫春宁, 郑有飞. 呼和浩特市大气污染与天气气候的关系[J]. 气象科技, 2005, 33(2): 173-177.

Schwartz S E. Chemical conversions in clouds.

宋金明, 李鹏程, 詹滨秋. 青岛雾水中的氯离子[J]. 海洋环境科学, 1992,11(4), 14-22.

唐傲寒, 庄国顺. 北京大气湿沉降(降水)化学特征. 第二届全国环境化学学术报告会论文集, 2004, 48-50.

汤大纲, 王玮, 庞燕波等. 氮氧化物在闽南地区酸雨中的贡献[J]. 环境科学研究, 1996, 9(5):

38-40.

汤洁, 薛虎圣, 于晓岚等. 瓦里关山降水化学特征的初步分析[J]. 环境科学学报, 2000, 20(4): 420-425.

唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学[A]. 高等教育出版社, 2006.

涂俊. 南京市降水化学成分特征及变化趋势[J]. 上海环境科学, 1998, 18(10): 451-453.

王建鹏, 王式功, 孟小绒等. 沙尘天气等西安市空气污染影响的研究[J]. 中国沙漠, 2004, 24(5): 558-564.

王美秀. 酸雨问题概述[J]. 内蒙古教育学院学报(自然科学版), 1999, 12(2): 25-27.

王玮, 王文兴, 全浩. 我国酸性降水来源探讨[A]. 中国环境科学, 1995, 15(2): 90-94.

王文兴. 中国酸雨成因研究[J]. 中国环境科学, 1994, 14(5): 323-329.

王文兴, 丁国安. 中国降水酸度和离子浓度的时空分布[J]. 环境科学研究, 1997, 10(2): 1-7.

王文兴, 刘红杰, 张婉华等. 我国东部沿海地区酸雨来源研究[J]. 中国环境科学, 1997, 17(5): 387-392.

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): 267-281.

王晓云, 李薪, 杨彩云等. 2006 春季呼和浩特地区沙尘天气特征及成因分析[J]. 内蒙古气象, 2008, 1: 10-13.

王艳, 柴发合, 刘厚凤, 王永红. 长江三角洲地区大气污染物水平输送场特征分析[J]. 环境科学研究, 2008, 21(1): 22-29.

Wang Y, Zhang G S, Aohan Tang, et al. The Ion Chemistry and the Source of PM_{2.5} Aerosol in Beijing[J]. Atmospheric Environment, 2005, 39(21): 3771-3784.

王自发, 黄美元, 高会旺等. 关于我国和东亚酸性物质的输送研究[J]. 大气科学, 1989, 22(5): 694-700.

王自发, 黄美元, 高会旺, 安俊岭. 关于我国和东亚酸性物质的输送研究 II. 硫化物浓度空间分布特征及季节变化[J]. 大气科学, 1998, 22(5): 396-007.

吴玉霞, 沈志来, 黄美元. 东海海域春季降水的化学特征[J]. 环境科学学报, 1998, 18(4): 362-366.

吴玉霞等. 西南地区酸沉降与天气系统的关系[J]. 环境科学学报, 1992, 12(1): 124-128.

- 谢维, 李传波, 金永民. 辽宁省降水化学组分分析[J]. 环境保护科学, 1998, 24(3): 13-15.
- 杨昂, 孙波, 赵其国. 中国酸雨的分布、成因及其对土壤环境的影响[J]. 土壤, 1999, 1: 3-8.
- 杨复沫, 贺克斌等. 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.
- 杨宗慧. 我国酸雨状况和对策[J]. 云南环境科学, 2002, 21(1): 25-26.
- 叶小峰, 王自发, 安俊岭等. 东亚地区降水离子成分时空分布及其特征分析[J]. 气候与环境研究, 2005, 10(1): 115-123.
- Yong - seung Chung, Hak - sung Kim, Kie - hyun Park. Acid precipitation and large - scale transport of air pollutants observed Korea[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2001, 130: 367 -372.
- 张美根, 徐永福, Itsushi Uno, Hajime Akimoto. 东亚地区春季二氧化硫的输送与转化过程研究 I. 模式及其验证[J]. 大气科学, 2004, 28 (3): 321-329.
- 张宁. 兰州市降水化学特征研究[J]. 甘肃环境研究与监测, 1996, 9 (4): 1-5.
- Zhao D, Wang A. Estimation of anthropogenic ammonia emissions in Asia[J]. Atmospheric Environment, 1994, 28(A): 689-694.
- 赵德山, 王明星. 烟煤型城市污染大气气溶胶[M]. 中国环境科学出版社, 1988: 96-147.
- 赵艳霞, 侯青. 1993-2006 年中国区域酸雨变化特征及成因分析[J]. 气象学报, 2008, 66 (6): 1032-1042.
- 赵勇, 孙中党, 王飞, 赵永刚. 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, 2001, 14(6): 20-23.
- 周竹渝, 陈德容, 殷捷, 张晚凉. 重庆市降水化学特征分析[J]. 重庆环境科学, 2003, 25(11): 112-114.

参加科研项目、学术活动及发表或待发表的文章

参加科研项目：

国家自然科学基金 40875078

学术活动：

2009.8 参加云、辐射和气候暑期讲习班

2008.7 参加卫星遥感大气与环境暑期讲习班

2007.11 参加科技部公益性行业科研专项“雾灾害形成的物理化学过程及其污染机理的综合研究”南京冬季雾水观测。

2007.7 参加大气化学暑期讲习班

发表或待发表论文：

玮娜, 朱彬, 金花, 王克玲.呼和浩特市降水化学特征分析[J].内蒙古气象.

致 谢

本文是在导师朱彬教授的悉心指导下完成的。论文的每一部分都凝结了朱老师的心血。研究生学习期间，导师对我悉心教诲，不仅给我提供了良好的学习机会，使我对本专业有了多方面的了解，也帮助我掌握了许多专业技能，令我受益终生。他严谨、认真的治学精神、广博的学识、前沿而精髓的学术思想和高尚的人格使我不仅在学术研究上得到提高，而且也学会了不少做人的道理，从他身上我看到了年青一代科技工作者深厚的科学功底，对科学孜孜不倦的追求和探索精神。这为我在今后的人生道路上树立了很好的学习榜样，令我终生受益。在论文完成之际，谨向朱老师致以深深的敬意和由衷的感谢！

感谢大气物理学院银燕老师、杨军老师、金莲姬老师、魏鸣老师、樊曙先老师、安俊林老师以及所有帮助和指导过我的老师！你们的精心培育使我能顺利地完成各门功课的学习，为将来的科研打下坚实的基础。感谢耿小雷、林晓玲老师在研究生工作、生活和学习过程中给予我的指导和帮助，感谢在学生会一起工作学习的各位同学对于我工作的支持和帮助。特别感谢张礼春同学在我事物繁忙时给予我的支持和理解！在南京信息工程大学三年的研究生学习生活是我人生历程中重要的一站，今后不论走向何方，我都会谨记母校老师的教诲。

衷心感谢一直以来在我身边对我生活上和精神上给予鼓励、支持的舍友王艺、周方媛、杨卫芬以及陈建军，还有感谢曾经共同学习、经历、荣辱与共的大物班同学这些年来的互相帮助和扶持，衷心期待和祝愿我们每个人都能在今后的生活和工作中取得更长足的进步。

特别感谢我的家人和朋友给予的支持和理解，是他们给了我战胜困难的勇气和不断前进的力量。