

# 广州市典型森林区酸雨的化学组成、季节变化及其成因探讨

徐义刚<sup>1</sup>, 周光益<sup>2</sup>, 吴仲民<sup>2</sup>, 骆土寿<sup>2</sup>, 何在成<sup>1</sup>

(1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州五山 510640; 2. 中国林业科学院热带林业研究所, 广州龙洞 510520)

**摘要:**报道了 1998 年 4 月至 1999 年 3 月广州市典型森林区降雨的化学组成中  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  浓度很高, 并具有明显的季节性变化, 春夏季酸雨较秋冬季严重。广州地区全年酸雨频率为 80%, 酸雨量占总降雨量的 95%。结合气象资料并通过对其它地区酸雨化学组成的对比分析, 认为广州地区酸雨形成机制具有局地冲刷和中远距离传输叠加的双重特征。酸雨中主要离子除来自于工业和交通污染源外 ( $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$ ), 还受到陆地源尘埃 ( $\text{Ca}^{2+}$ ) 和海洋源 ( $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$ ) 的影响。广州酸雨中  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  的年沉降率分别为  $3200 \text{ eq}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$  和  $570 \text{ eq}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$ , 远远超过了维持生态平衡的最低临界值 ( $200 \sim 300 \text{ eq}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$ ), 因而已对本地区生态环境构成了威胁。

**关键词:**酸雨; 化学组成; 季节变化; 形成机制; 广州

## Chemical composition, seasonal variation and origin of acid precipitation in typical forest areas in Guangzhou

XU Yi-Gang<sup>1</sup>, ZHOU Guang-Yi<sup>2</sup>, WU Zhong-Min<sup>2</sup>, LUO Tu-Shou<sup>2</sup>, HE Zai-Cheng<sup>1</sup> (1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 510640 Guangzhou, China; 2. The Research Institute of Tropical Forestry, Chinese Academy of Forestry, 510520 Guangzhou, China). *Acta Ecologica Sinica*, 2001, 21(11): 1775 ~ 1781.

**Abstract:** The precipitation has been collected during the period of April 1998 to March 1999 from two typical forest sites in the city of Guangzhou, south China. The samples were analyzed for major element compositions ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ). The total annual amount of precipitation is 1625mm during the monitoring period. pH values vary between 3.3 and 6.3, with an average of 4.45. The frequency of acid rain (pH < 4.5) is 80%. The amount of acid rain represents about 95% of total precipitation, indicating the severe environmental status at Guangzhou. The rainwater has high concentrations of  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{Ca}^{2+}$  and shows a remarkable seasonal variation, with acid rain being more important in the spring and summer than in the autumn and winter.

The rainwater at Guangzhou shows a chemical composition similar to that in southwest China. The high  $\text{SO}_4^{2-}$  contents in precipitation from these two regions are largely related to coal combustion for the purpose of electricity generation and heating. Even if concentration of  $\text{SO}_4^{2-}$  in precipitation is high, pH of precipitation is relatively high, probably due to the neutralization of base cations. Concentrations of  $\text{Ca}^{2+}$  and other base cations are indeed very high in the precipitation. The exact origin of Ca is unclear at this stage but could be derived from road dust, cement factories and long-distance transported desert dust. Marine sources cannot be ignored for the precipitation chemistry at Guangzhou, especially for  $\text{Na}^+$  and  $\text{Cl}^-$ .

**基金项目:**广东省自然科学基金(“大气污染对珠江三角洲森林的影响及经济损失评估”960515)资助项目。

**收稿日期:**2000-02-01; **修订日期:**2000-07-20

**作者简介:**徐义刚(1966~),男,江苏常熟人,博士,研究员。主要从事地球化学研究。

野外布置和采样过程中得到了白云山风景名胜管理局山林绿化处李叔昌、李炳球和余华先生的大力帮助。谢长生、于赤灵和扬乐苏完成了全部水样分析,在此谨表谢意。

It is interesting to note that the seasonal variation in chemistry of precipitation at Guangzhou is the reverse of what observed at Chongqing (SW China), where pH in rainwater being lower in winter than in summer. This may imply the different mechanism of generation of acid rain in two areas. In the SW China, large cities are commonly situated along valleys. Limited air circulation in these regions is not favorable for the transport and diffusion of the locally emitted  $\text{SO}_2$ . Consequently, these pollutants tend to accumulate in the lower atmospheric layer and enter the rainwater when precipitation is formed. This is supported by similar  $\delta^{34}\text{S}$  between atmospheric  $\text{SO}_2$ -aerosol and  $\text{SO}_2$ -particles issued during coal combustion in SW China. Therefore, the seasonal variation in precipitation chemistry in SW China may be directly related to the extent of local consumption of coal, which is greater in winter than in summer.

The source of pollutants from which acid rain develops at Guangzhou seems to be more complex. In this area,  $\delta^{34}\text{S}$  of atmospheric  $\text{SO}_2$ -aerosol is significantly lower than (by about 12‰) that of  $\text{SO}_2$ -particles derived from coal combustion. Therefore in addition to the locally produced pollutants related to coal consumption, a source with low  $\delta^{34}\text{S}$  is required in order to account for the whole  $\delta^{34}\text{S}$  range of precipitation at Guangzhou. In fact, the air circulation in the Pearl Delta region is strong. Long-middle distance-transported pollutants may also contribute in the formation of acid precipitation.

$\text{Ca}^{2+}$  contents in rainwater in winter and autumn are significantly higher than in spring and summer. This is particularly true for the Baiyunshan site. It is likely that high pH in precipitation in winter is due to the increasing neutralizing capacity of base cations. Assuming that  $\text{Ca}^{2+}$  in rainwater was mainly contributed by alkaline dust, we attribute the seasonal variation in precipitation chemistry at Guangzhou to seasonal variation in weather and dry deposition. At Guangzhou, the majority of rainfall takes place in spring and summer and accounts for about 90% of annual precipitation. Soils are thus relatively wet and surface dusts are not easily incorporated into the air. Semi-continuous washing by rainfall also efficiently lowered the contents of alkaline particles in the atmosphere. This leads to the decrease in concentration of base cations in rainwater and the lowering of acid neutralizing capacity. In contrast, a high neutralizing capacity is expected for the rainwater in winter, because of high abundance of alkaline dust in atmosphere under dry weather.

The deposition rates for  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$  in Guangzhou area are  $3200 \text{ eq}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$  and  $570 \text{ eq}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$ , respectively. These values significantly exceed the critical deposition rates required to protect aquatic and forest ecosystem, thus representing a major ecological concern.

**Key words:** acid precipitation; chemical composition; seasonal variation; mechanism of formation; Guangzhou Province

文章编号: 1000-0933(2001)11-1775-07 中图分类号: Q718.5 文献标识码: A

珠江三角洲是我国酸雨最严重的地区之一。“七五”期间,通过国家科技攻关项目“华南地区酸雨来源、影响和控制对策”的实施,对1985~1989年间广州市酸雨状况进行了系统的监测,并对当时的酸雨现状和发展趋势作了详细的分析<sup>[1]</sup>。时隔10a之后,在广东省自然科学基金的资助下,于1998~1999年间系统地开展了广州市典型森林区的降雨监测,以全面评价酸雨对森林生态系统以及元素的生物地球化学循环的影响。本文是该项目的系列成果之一。旨在(1)通过对比我国和世界其它地区酸雨的化学组成并结合其它资料,讨论广州地区酸雨现状、可能的污染源和酸雨形成机制;(2)了解降雨对森林生态系统中营养和有害元素的输入情况,为进行元素的地球化学循环研究提供背景性资料。

### 1 采样点概况与分析方法

根据项目设计要求,将收集土壤渗透水的土壤剖面设在广州市白云山(山上和山脚)和龙洞(图1)。在这3个地点的空地上放置标准雨量筒和敞口塑料盆以收集雨水。以往,白云山一直作为清洁区的监测点。



但由于附近飞机场和广州环城高速公路的建成,白云山的污染情况日趋严重。龙洞位于广州市东北,位于广州氮肥厂正北,作为近郊污染区的监测点。在1998年4月至1999年3月,记录每一降雨的雨量,平均每2个星期采1次水样。采样后立即送实验室分析,从采样到分析一般不超过3d。pH值用DF-807型pH计测定,阴离子( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ )用离子交换层析法,阳离子( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ )用原子吸收光谱测定, $\text{NH}_4^+$ 用比色法测定。以降雨量为权重,用加权平均计算出月、季和全年平均值。

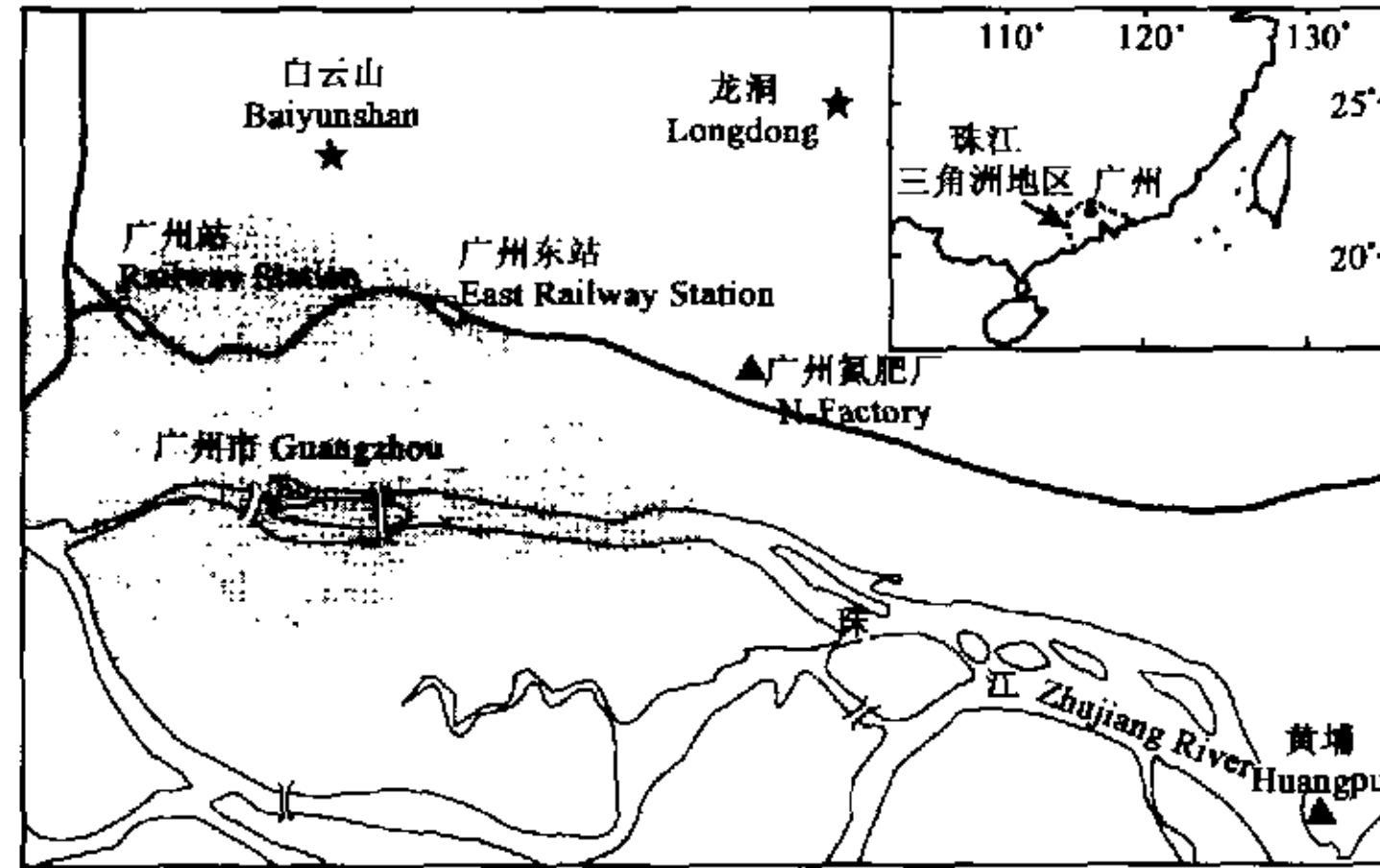


图1 本次研究酸雨监测点(★)位置

Fig. 1 Location of monitoring sites(★)at Guangzhou

表1 广州地区酸雨的化学组成( $\mu\text{eq/L}$ )以及主要离子的年沉降率( $\text{eq}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$ )

Table 1 Chemical composition of acid precipitation ( $\mu\text{eq/L}$ ) and annual deposition rates ( $\text{eq}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$ ) of major ions at Guangzhou

	pH	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{NH}_4^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{K}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{H}^+$	Sum(-)	Sum(+)
白云山脚 Baiyunshan-bottom													
春季 <sup>①</sup>	4.42	172.35	75.17	35.09	22.51	122.05	25.93	6.70	4.26	64.13	38.38	282.61	283.96
夏季 <sup>②</sup>	4.42	331.57	24.12	35.15	9.12	176.98	39.63	10.27	14.20	26.05	37.86	390.84	314.11
秋季 <sup>③</sup>	5.63	71.67	37.89	13.21	6.54	295.47	25.89	14.05	12.45	28.67	2.37	122.77	585.44
冬季 <sup>④</sup>	6.43	82.72	27.69	39.57	29.43	245.34	27.43	7.90	8.82	14.33	0.37	149.98	33.62
年平均 <sup>⑤</sup>	4.53	250.93	42.14	34.58	14.34	160.35	32.71	8.57	9.87	39.58	29.51	327.65	294.93
年沉降率 <sup>⑥</sup>		1992	670	311	228	2551	520	136	157	636	470		
白云山上 Baiyunshan-top													
春季	4.36	80.87	14.01	34.97	15.41	59.25	25.32	5.41	7.76	39.02	43.42	129.85	195.59
夏季	4.21	304.64	14.07	34.07	14.44	124.80	30.40	8.64	10.17	25.77	61.81	352.78	276.03
秋季	5.12	27.93	50.48	41.07	12.78	221.21	149.08	12.66	12.45	29.17	7.63	119.48	141.98
冬季	6.37	84.21	38.05	24.15	28.40	203.07	21.66	10.54	12.71	19.18	0.43	146.41	295.99
年平均	4.39	200.02	16.04	33.80	15.26	105.36	28.23	7.37	9.08	29.96	40.74	249.86	236.00
年沉降率		3182	530	538	213	1676	493	117	144	477	648		
龙洞 Longdong													
春季	4.54	156.70	30.87	27.77	5.74	57.54	26.49	7.65	3.86	24.45	28.67	215.34	154.40
夏季	4.13	112.13	29.62	27.32	19.00	47.23	29.44	3.89	4.44	19.83	73.61	169.07	197.44
秋季	4.83	120.77	24.14	32.12	7.63	98.26	46.20	7.50	16.08	41.45	14.88	177.03	232.00
冬季	6.54	117.30	23.43	16.62	25.90	115.54	16.15	6.32	6.18	7.74	0.29	157.35	178.12
年平均	4.37	138.87	26.91	27.23	15.67	58.50	29.70	5.24	11.73	25.76	42.66	193.01	189.26
年沉降率		2306	501	452	260	971	508	87	195	428	708		

①Spring; ②Summer; ③Autumn; ④Winter; ⑤Annual average; ⑥Annual deposition rate

## 2 结果与讨论

### 2.1 降水的化学组成和离子平衡

表1列出了1998~1999年间广州地区3个观测点降雨的季平均值。广州地区降雨属硫酸型。阴离子中 $\text{SO}_4^{2-}$ 占绝对的优势,在80%以上,其次是 $\text{NO}_3^-$ 和 $\text{Cl}^-$ ,分别占12%和8%。阳离子中以 $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ 和 $\text{H}^+$ 所占比例较大,分别占45%,12%,13%和17%。阳离子总量大于阴离子总量,这与未测 $\text{F}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ 和有机酸等阴离子有关。 $\text{Cl}^-$ 和 $\text{Na}^+$ 含量较高,为西南地区的4~5倍,显示海洋对广州地区降雨的影响。 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 比西南地区相应值低,这与广州地区 $\text{NO}_x$ 高排放量有关。

降水酸度与降水中所含酸碱性物质及其化学性质有关, $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- / \text{Ca}^{2+} + \text{NH}_4^+$ 比值则反映了降水中影响酸度的主要阴阳离子的比例,并与pH值之间存在反相关关系。广州地区该比值在1.5~1.8之间,远大于北方和西南地区相应值(分别为0.4~0.7和1)<sup>[1]</sup>,说明降雨酸化现象已十分严重。

白云山山脚和山上两个监测点的雨水显示了基本上相同的变化特征(图2)。不过山脚点雨水中的离子浓度一般高于山上测点的相应值。山上测点的海拔为200m,因而受工业和交通排放污染物和尘埃的影响要小于山脚测点。同白云山监测点的结果与相比,龙洞点降雨不仅其离子浓度较低,而且其成分的变化趋势上也不尽相同(表1,图2)。这反映降雨性质受局地的地形和环境状况的影响较大。白云山降雨中 $\text{Ca}^{2+}$ 比龙洞的高,可能是由于白云山地处市中心,加上旅游点的交通及人为活动等因素,大气尘埃量比地处市郊的龙洞试验点要高的缘故;而龙洞降雨中 $\text{NO}_3^-$ 与白云山降雨相近,可能是因为龙洞位于广州氮肥厂的北面,且相隔距离较近的缘故。

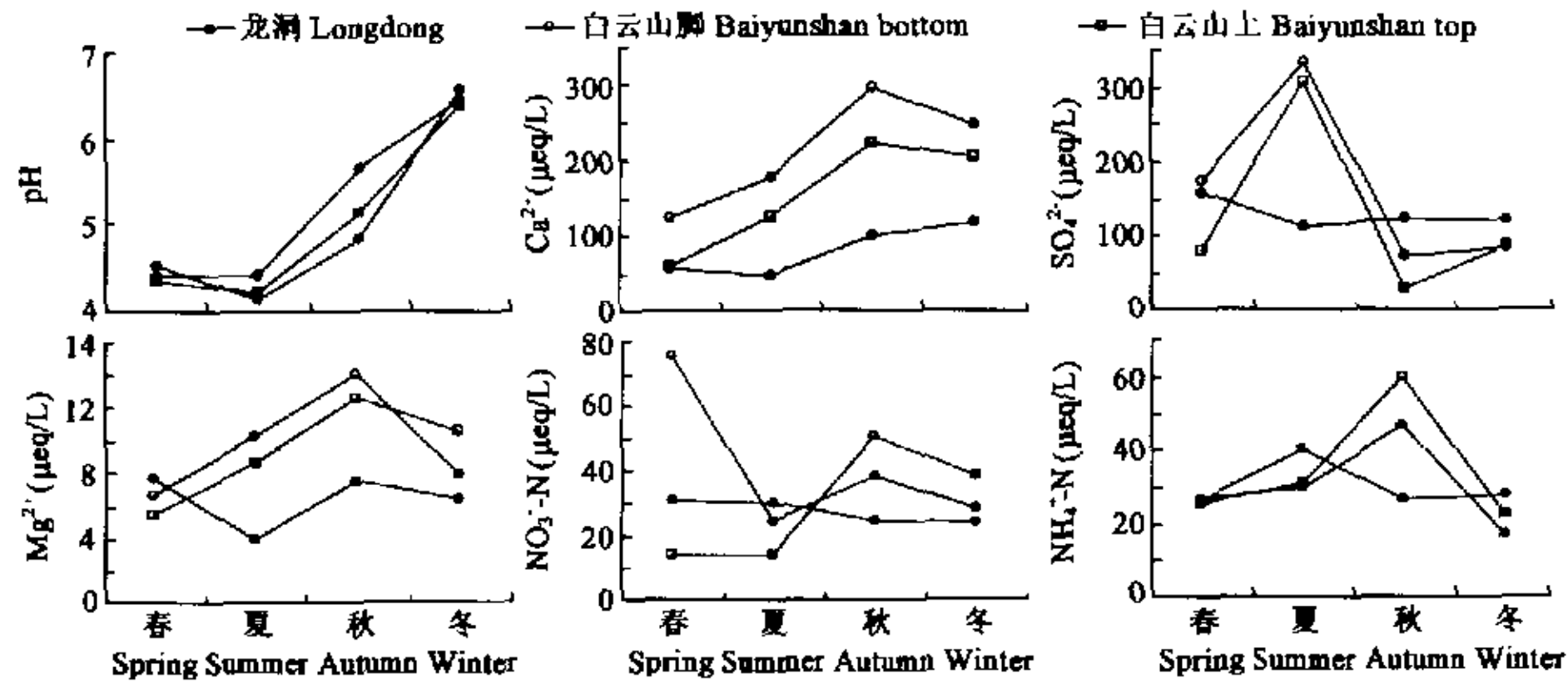


图2 广州市3个森林监测点降水中主要离子浓度和pH值的季节变化

Fig. 2 Seasonal variation of elemental concentrations and pH in rainfall at three monitoring forested sites at Guangzhou

## 2.2 酸雨频率及其与酸雨前体污染物排放程度之间的关系

1998~1999年间共收集雨样118个,其中酸雨样( $\text{pH} < 5.6$ )95个,将降雨的pH值划分为7个等级即 $\leq 3.5$ ,  $3.5 \sim 4.0$ ,  $4.0 \sim 4.5$ ,  $4.5 \sim 5.0$ ,  $5.0 \sim 5.5$ ,  $5.5 \sim 6.0$ 及 $> 6.0$ ,无论是降雨次数还是相应的雨量,在各pH值等级的分配格局呈偏态分布,且所占的最大比例都在pH值为 $4.0 \sim 4.5$ 这一范围(图3),pH年平均值为4.45,最低值为3.3。若以 $\text{pH} \leq 5.6$ 为酸雨的临界值,酸雨频率80%,酸雨量占总降雨量的95%,这一数据说明广州市的酸雨是相当严重的,应引起政府及有关部门的高度重视。

广州地区历年酸雨频率与年总燃煤量,机动车排放 $\text{NO}_x$ 以及 $\text{SO}_2$ 排放量之间存在良好的线性关系(图4)。这说明酸雨的发生与该地区工业和交通污染物的排放程度的大小有着直接的联系。广州以及珠江三角洲地处经济发达地区,经济的发展需要有相应电力能源的支持,因此这几年广东火力发电工业的迅速发展,直接导致广东省 $\text{SO}_2$ 年排放量迅速增加。

## 2.3 不同污染源对雨水中离子组成的影响

我国黄山海拔1500m,污染很少,该地降水的化学组成可作为低空降水的化学背景值<sup>[2]</sup>,将广州地区降雨的化学性质同黄山降雨值进行对比,可以帮助了解因人为因素而导致的降雨中离子浓度升高的程度。



由图 5 可以看出,广州地区降水中  $H^+$ 、 $SO_4^{2-}$  和  $NO_3^-$  浓度分别是黄山背景值的 62~90 倍,10~20 倍和 16~45 倍。 $Ca^{2+}$  和  $Na^+$  也有不同程度的富集,充分表明广州地区污染的严重性。

根据雨水的化学组成,可以粗略地估计雨水中离子的来源。一般来说,雨水中  $H^+$ 、 $SO_4^{2-}$  和  $NO_3^-$  主要来自工业和交通污染。 $Ca^{2+}$  和  $NH_4^+$  主要来自于陆地源,如被风刮起的土壤、尘埃和沙粒,而  $Cl^-$  和  $Na^+$  主要反映海洋源对雨水的贡献。黄美元等<sup>[2]</sup>曾用  $H^+$ 、 $Ca^{2+}$  和  $Na^+$  三者的相对比例来衡量上述 3 种源对雨水化学组

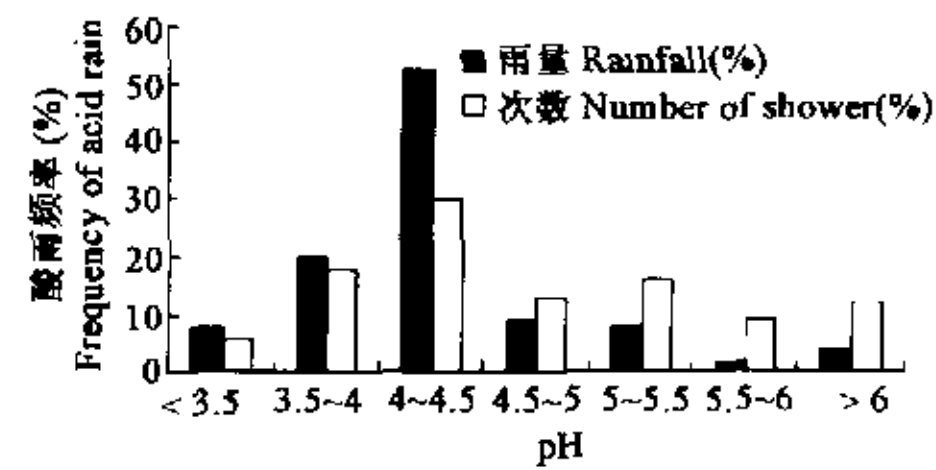
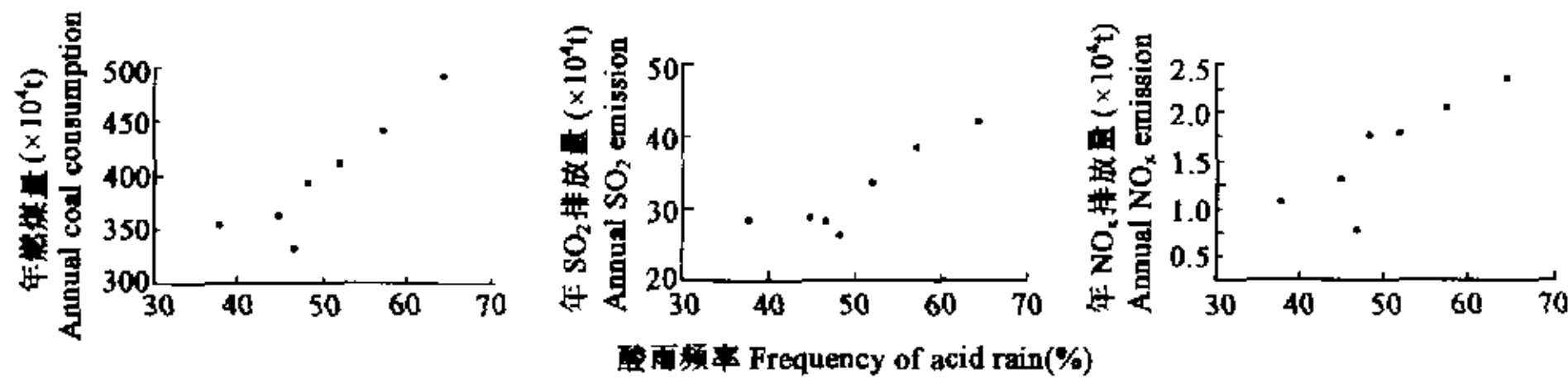


图 3 酸雨频率分析

Fig. 3 Analysis of frequency of acid precipitation

图 4 广州地区历年酸雨频率与年总燃煤量, 机动车排放  $NO_x$  和  $SO_2$  排放量之间的关系Fig. 4 The relationship between frequency of acid rain and yearly coal consumption and emission of  $NO_x$  and  $SO_2$ 

成的相对重要性。他们认为在中国影响降水离子组成主要是陆地源,占 77%,而工业污染影响相对较小。图 3 中展示的酸雨频率和工业排放污染物量之间的正相关关系显然同这一结论相矛盾。事实上, $H^+$  是雨水中酸碱离子相互作用的结果,并非代表了污染导致的原始酸度。正如 Galloway 等<sup>[3]</sup>指出的那样,中国降雨所测到的酸度与雨水中高浓度致酸物质  $SO_4^{2-}$  和  $NO_3^-$  相比并不相称,酸度偏低的原因是由于雨水中碱性物质的中和作用。据这些作者的计算,中国降雨的原始  $H^+$  浓度为实测值的 4~10 倍。由此可见, $H^+$  不能作为判断工业污染源的唯一依据。在这一意义上, $SO_4^{2-}$  是更好的判断依据。为此,选择了  $SO_4^{2-}$ 、 $Ca^{2+}$  和  $Na^+$  三者的相对比例来估计 3 种源的相对重要性。结果表明,在广州影响降水离子组成主要是工业和交通污染源,占 60%,陆地源其次,为 30%,海洋影响为 10%。西南地区酸雨受海洋源影响很小,仅为 3%,而香港地区的海洋源影响在 50% 以上,这与 3 地所处的地理位置是吻合的。

#### 2.4 广州地区酸雨化学性质的季节性变化及酸雨形成机制探讨

由图 2 可知,广州地区酸雨有着明显的季节性变化规律。春夏两季酸雨比较严重,pH 值小于 4.5,秋冬两季酸雨较少出现。这与广州地区 1984~1987 年间以及 1993 年雨水的监测结果相一致。通过与酸雨研究程度较高的西南地区相比,发现两地有以下异同点:(1)广州与西南地区雨水具有相似的化学结构,均属硫酸盐型,这与两地以烧煤和烧高硫重油为主的能源消耗结构相一致。不过,西南地区降雨中元素的绝对浓度和  $SO_4^{2-}/NO_3^-$  大大高于广州地区的相应值。这反映西南地区更为严重的空气污染,而在广州地区,汽车尾

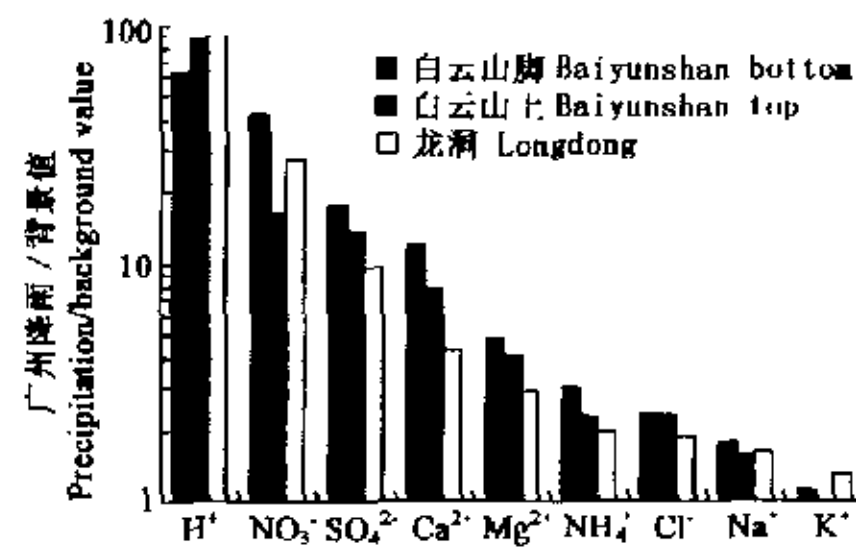


图 5 广州市 3 个森林监测点降水的化学组成与黄山背景值之对比

Fig. 5 Comparison of chemical composition of rain at three monitoring sites at Guangzhou with the background values at the Yellow Mountain

气中的  $\text{NO}_x$  已成为新的污染源。(2)虽然两地降水均有明显的季节变化特征,但各自的变化规律不同。例如,重庆地区冬季酸雨较春季严重<sup>[1]</sup>,这刚好与广州地区的规律相反,暗示两地酸雨形成机制的不同。

事实上,酸雨的形成机制受多种因素的制约。如在污染物来源方面,既有来自本地区的贡献,也有在风力作用下从中、远距离传输来的污染物的贡献。因此在研究区酸雨的形成机制时,除了要考虑该地区及周边邻近地区的酸雨前体污染物的排放情况,还要了解该地区上空风场分布的特点和地理地形。西南地区大城市多建在山峦盆地中,大气稳定性好,静风频率高。独特的地形延缓了空气的对流,不利于污染气体的扩散和运输,从而使本地燃煤排放的大量  $\text{SO}_2$  等大气污染物在低层大气中逐渐聚集,成为形成酸雨的主要前体污染物。西南地区的大气  $\text{SO}_2$  和气溶胶的  $\delta^{34}\text{S}$  值与工业用煤燃烧排放的  $\text{SO}_2$  和颗粒物的  $\delta^{34}\text{S}$  值十分相似<sup>[16]</sup>,进一步支持该地区的工业用煤排放物是大气  $\text{SO}_2$  和气溶胶的主要源的看法。在这种情况下,一旦发生降雨,高浓度大气污染物就会进入降水中。由此可见,西南地区酸性降雨的形成主要与降水对局地高浓度大气污染物的冲刷有关<sup>[17]</sup>。由于西南地区冬季燃煤消耗明显多于夏季,因此,  $\text{SO}_2$  排放量的增加是造成冬季酸雨较春季严重的根本原因。

广州属亚热带季风气候,全年暖热,故无采暖季节,因此全年的燃煤消耗情况基本稳定,因此,若广州地区酸雨的污染源和形成机制与西南地区相同,那么广州地区酸雨的性质不应出现任何明显的季节变化。广州酸雨显著的季节变化特征强烈地说明该地区酸雨形成机制的独特性。一个直接的结论是它并非仅仅是本地耗煤和耗油的变化造成的,这与同位素示踪研究的结论是一致的。广州地区大气  $\text{SO}_2$  和气溶胶  $\delta^{34}\text{S}$  值明显低于该地区工业用煤燃烧和重油排放的  $\text{SO}_2$  和颗粒物的  $\delta^{34}\text{S}$  值(最大的差异可达 12%)<sup>[18]</sup>,暗示该地区除工业用煤和重油燃烧排放的污染硫源之外,还有其它具低  $\delta^{34}\text{S}$  值的污染源。事实上,广州地区以及南部的珠江三角洲平原地势平缓,季风环流强烈,因此广州地区上空酸雨前体污染物除来自本地工业排放物外,还有中远距离污染物的贡献。气象资料表明,广州地区春夏季吹东南风和偏南风,因此酸雨污染物除本地污染源外,还有接受来自珠江三角洲地区和香港的污染的叠加贡献。另外,春夏季雨量充沛,土壤湿润,空气中因风刮起的陆地源污染物相对较少,连续降雨的冲刷也使空气变得较为清洁,碱性物质因浓度低而对雨水酸度的中和能力较小。这与夏季降水中陆地源离子(如  $\text{Ca}^{2+}$ )浓度较低的观察事实是不矛盾的,并得到了雨量和雨水 pH 值之间相关关系的支持。如图 6 所示,大多数酸雨( $\text{pH} < 4.5$ )集中在雨量较大的降雨中,而雨量较小( $< 10\text{mm}$ )的降雨的 pH 往往较高。因此,广州春夏季气候条件等因素是导致这一期间降雨酸度和酸雨频率高于其它季节的原因。

在冬季,广州地区盛吹偏北季风,在韶关-广州-香港为轴线存在一个大气污染物质在低层自北向南运输而在高空折为自南向北输送的循环体<sup>[19]</sup>。因此广州地区上空在冬季期间的污染物来自于南北污染源的贡献。只是冬季成雨机率较小,大部分污染物随北方冷空气南下直至南海某处消失,再加上冬季雨水偏少,空气相对干燥,空气受陆地源污染的影响相对较大因而  $\text{Ca}^{2+}$  等碱性物质的浓度较大(图 2),这些因素造成冬季降雨酸度较低。广州酸雨的形成机制说明酸雨不仅仅受区域环境状况的影响,同时也受周边邻近地区甚至更大尺度上环境状况的制约。

## 2.5 广州地区酸雨的发展趋势及其生态环境危害

图 7 展示了广州地区降水 pH 值,酸雨频率以及主要离子在阴、阳离子总量中所占比例的年际变化。广州地区 1998~1999 年间的酸雨频率与“七五”期间相比有增高的趋势。测得的雨水 pH 年平均值(4.45)也接近历史最低值。更为重要的是,  $\text{H}^+$  在水中阳离子中所占比例越来越高,而  $\text{SO}_4^{2-}$  在阴离子中占比例居高不下。这些都暗示广州地区的酸雨情况依然严重。

如前所述,广州地区因环境污染而造成的雨水中  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  等离子的富集程度是巨大的(图 5)。北美

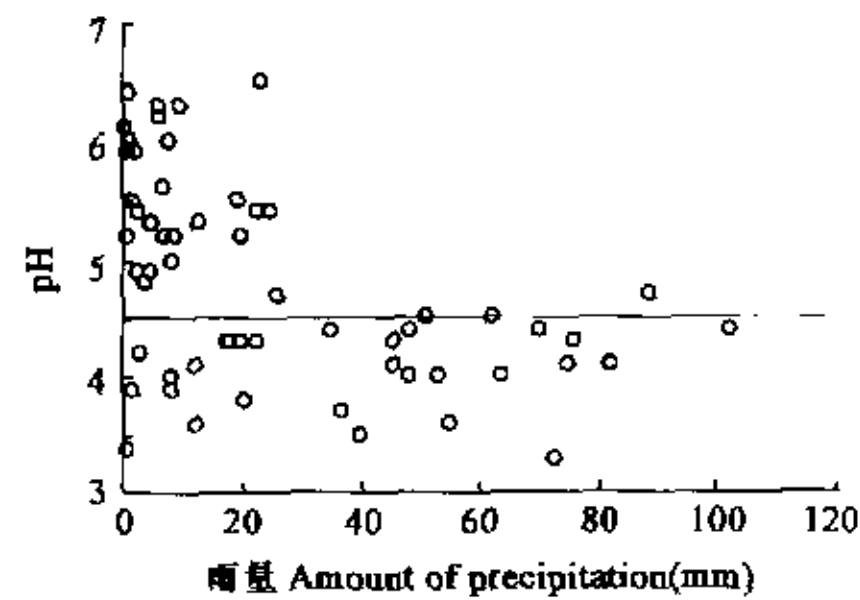


图 6 雨量与雨水 pH 之间的关系

Fig. 6 The relationship between the amount of precipitation and pH of rain water



和欧洲的研究成果表明,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的过量沉降会导致土壤和地表水系的酸化<sup>[1]</sup>。而维持水系生态平衡必须将SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的年沉降率控制在200~300 cq/(hm<sup>2</sup>·a)之下。广州地区的SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的年沉降率为2300~4000 cq/(hm<sup>2</sup>·a),已远远超过了这一临界值。如果考虑到干沉降,那么SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>等致酸物质的年沉降率会更高。事实上,广州地区酸雨已经造成了森林土壤的酸化,土壤和土壤溶液之间元素的不平衡交换以及养分的丢失<sup>[2]</sup>。

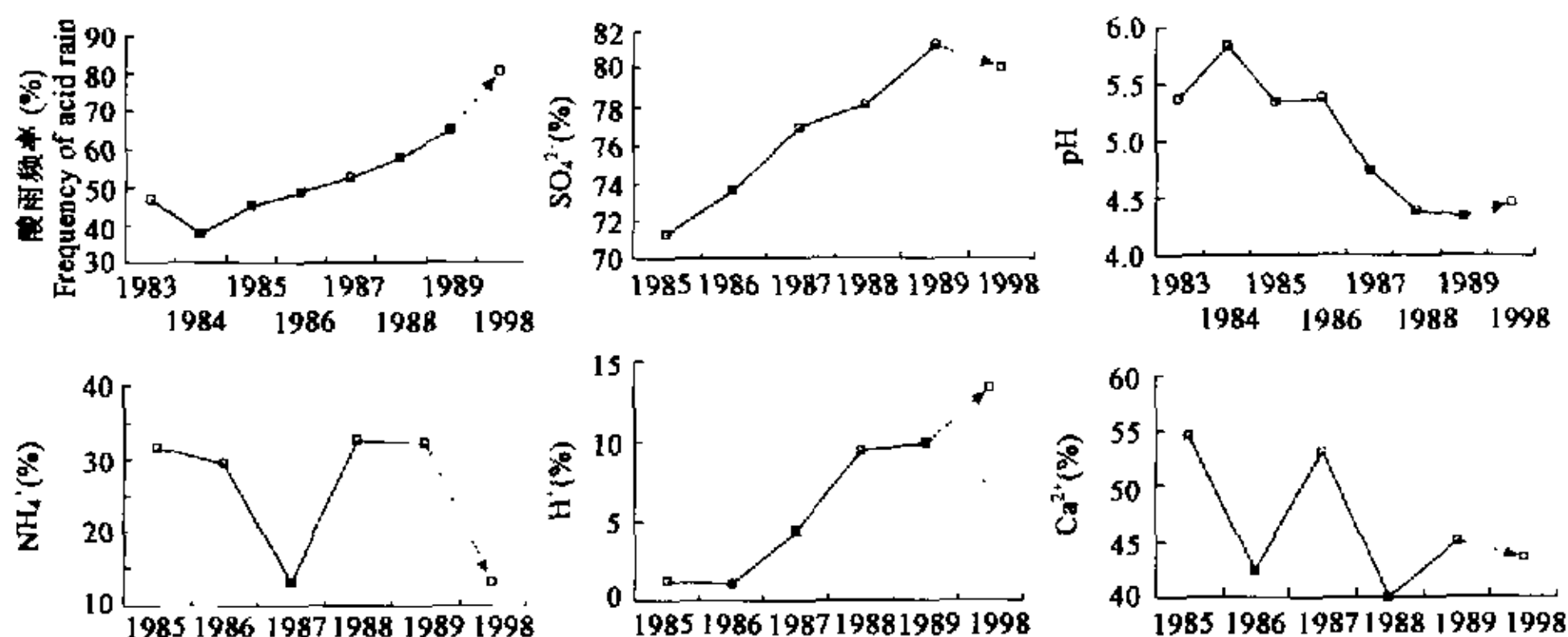


图7 广州地区降水pH值、酸雨频率以及主要离子在阴、阳离子总量中所占比例的年际变化

Fig. 7 Annual variation in pH, frequency of acid precipitation and the percentages of main ions in total cations and anions

### 3 结论

(1)广州降水的化学组成以SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>为主要阴离子,Ca<sup>2+</sup>,Na<sup>+</sup>,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>为主要阳离子,1998~1999年度酸雨频率为80%,与“七五”和“八五”期间的资料相比,广州地区酸雨状况日趋严重。

(2)工业和交通排放的大量SO<sub>2</sub>和NO<sub>x</sub>是广州酸性降水的主要物质来源,但陆地源污染和海洋源对雨水的化学性质也有一定的影响。

(3)广州降雨具有明显季节性变化。春夏季降水中各离子浓度、酸度和酸雨频率较高;秋冬季降水中离子浓度、酸度和酸雨频率较小。这与该地区酸雨形成具有局地冲刷和中远距离传输叠加的双重特征有关。

(4)广州地区降水中SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的年沉降率超过了维持生态平衡所需的最低临界值。因此,酸雨已对该地区生态环境构成了威胁。

### 参考文献

- [1] 陈镇华,全文哲,李友琼,等.广州市酸雨的现状和发展趋势.国家“七五”科技攻关项目报告,1990.
- [2] 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. 大气科学,1993, 17:27~38.
- [3] Galloway J N, Zhan D W, Xiong J L, et al. Acid Rain: China, United States, and a remote area. *Science*, 1987, 236: 1559~1562.
- [4] Zhang F Z, Zhang J Y, Zhang H R, et al. Chemical composition of precipitation in a forest area of Chongqing, Southwest China. *Water, Air and Soil Pollution*, 1996, 90: 407~415.
- [5] 张鸿斌,陈毓蔚,刘德平. 广州地区酸雨硫源的硫同位素示踪研究. 地球化学,1995, 24: 126~133.
- [6] 张鸿斌,陈毓蔚,刘德平,等. 中国南方两个酸雨区的酸雨硫同位素组成及其硫源探讨. 见:中国酸雨研究,北京:中国环境科学出版社,1996. 216~223.
- [7] 王 玮,王文兴,全 浩. 我国酸性降水来源探讨. 中国环境科学,1993, 15:89~94.
- [8] Reuss J O, Johnson D W. Acid deposition and the acidification of soils and waters. New York: Springer-Verlag, 1986.
- [9] 仇荣亮,吴 菁. 陆地生态环境酸沉降敏感性研究. 环境科学进展,1997, 5: 8~22.