

广州流溪河降水化学成分及其海洋源分析

周光益^{1,2}, 田大伦¹, 杨乐苏², 邱治军², 王 旭², 谭 斌³

(1. 中南林业科技大学, 长沙 410004; 2. 中国林科院热带林业研究所 广州 510520; 3. 流溪河国家森林公园, 从化 510960)

摘要:通过 2006 年 6 月~2008 年 5 月在广州流溪河地区采集的 106 次降水水样(雨量范围 0.7~268.6 mm)及其化学测试,论述了几类主要离子在降水中的含量特征、季节变化、物质的海洋来源以及雨水中离子平衡等。结果显示:(1)流溪河周边没有明显的点污染源,但酸雨降水量占总降水量的 69.5%,说明降水中的污染物来自该地南部和北部污染区的中距离传输;如夏季和秋季时,台风等海洋气流把珠三角南部更多的 NO_x 传输至该地,使得雨水中 NO_3^- 含量在夏季和秋季最大。(2)降水中的年平均 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 和 Al^{3+} 离子浓度分别为 3.76、22.80、0.45、25.22、0.86、62.9、41.5、35.77、2.93、5.45、14.8 和 0.943 $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$;且单个降水事件中的离子浓度大小与降水量呈负相关。(3)流溪河雨水酸度主要来自 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Cl^- ,且主要靠中和因子较大的 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 K^+ 等阳离子起缓冲作用;该地降水沉降中的强酸酸量为 2.053 $\text{keq}\cdot\text{hm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$, NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 的缓冲量分别为 0.865、0.745、0.114、0.061、0.020 $\text{keq}\cdot\text{hm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ 。(4)降水化学的月和季节波动明显,酸雨主要集中于雨季,而旱季雨水酸度较低,这和重庆及北京的情况相反。(5)在雨水中化学成分 Na^+ 全部来源海洋的假设前提下,分析得出:绝大部分 Mg^{2+} 和部分 Cl^- (80.07%)、 SO_4^{2-} (2.91%)、 Ca^{2+} (1.86%)、 K^+ (6.19%) 来自于海洋,而 F^- 、 NO_3^- 来自海洋的贡献率非常小,可以忽略不计。

关键词:流溪河;酸雨;化学组成;海洋源

文章编号:1000-0933(2009)09-4924-10 中图分类号:X171.1,X24 文献标识码:A

Chemical composition of precipitation and its marine source at Liuxihe of Guangzhou

ZHOU Guang-Yi^{1,2}, TIAN Da-Lun¹, YANG Le-Su², QIU Zhi-Jun², WANG Xu², TAN Bin³

1 Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China

2 Research Institute of Tropical Forestry, CAF, Guangzhou 510520, China

3 Liuxihe National Forest Park, Conghua 510960, China

Acta Ecologica Sinica, 2009, 29(9): 4924~4933.

Abstract: By the monitoring and chemical analysis of wet deposition at Liuxihe, Guangzhou, 106 rainwater samples with rainfall depth from 0.7 mm to 268.6 mm were collected and tested during the studying period from June of 2006 to May of 2008. The concentration of some major ions in the precipitation, their seasonal variation, material marine sources and ion balance were studied and discussed in this paper. The main conclusions and understandings were expatiated as followings: (1) There were no obvious point pollutant sources in Liuxihe region and its surrounding area, but acidic precipitation accounts for 69.5% of its total, so it was suggested that acid rain is still a serious problem in this region and the pollutants in rainwater mainly comes from the middle-distance transmission from the northern and southern polluting areas. For example, the largest NO_3^- concentration of rainwater in summer and autumn may be a result of more transport of NO_x by typhoon and other ocean currents from southern polluting areas of the Pear River Delta to the this region. (2) The annual averaged ion concentration of F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ and Al^{3+} in rainwater in this region was 3.76, 22.80, 0.45, 25.22, 0.86, 62.9, 41.5, 35.77, 2.93, 5.45, 14.8 and 0.943 $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$.

基金项目:国家科技部国际合作资助项目(2007DFA31070);广州市林业局资助项目

收稿日期:2009-03-20; 修订日期:2009-07-13

* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: guangyiz@sti.gd.cn

respectively. And there was a relation of power function between rainfall depth and ion concentration in single rainfall events, i. e. the ion concentration increased with decreasing rainfall depth. (3) The acidity of rainwater in Liuxihe was mainly caused by SO_4^{2-} , NO_3^- and Cl^- , and the acidity is mainly neutralized by the main cations (NH_4^+ , Ca^{2+} , K^+ , and so on) with higher neutralization factor; The amount of strong acid entering rainwater in the site is $2.053 \text{ keq hm}^{-2} \text{ a}^{-1}$, the amount neutralized by the cation of NH_4^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} was 0.865, 0.745, 0.114, 0.061, 0.020 $\text{keq hm}^{-2} \text{ a}^{-1}$ respectively. (4) There was a significant monthly and seasonal fluctuation for the ion concentration; the acidic rain mainly appeared in rainy season; while the acidity of rainwater was low in dry season. Such a variation pattern was contrary to those in Beijing and Chongqing. (5) Supposing all Na in rainwater comes from ocean source, the calculation of marine contribution to the component of precipitation indicated that the vast majority of Mg^{2+} and part of Cl^- (80.07%), SO_4^{2-} (2.91%), Ca^{2+} (1.86%), K^+ (6.19%) were from ocean sources, and the ocean sources of F^- , NO_3^- was very low and can be ignored.

Key Words: Liuxihe; acid rain; chemical composition; ocean source

酸雨对陆地及水生生态系统的影响已成为全球范围的重大环境问题,酸雨对森林生态系统的影响,在国内外引起了人们的高度重视^[1~7];广东特别是珠江三角洲地区的酸雨比较严重^[8~22]。流溪河林区是广州北部重要的生态保护屏障,广州市 60% 的工农业生产和居民生活用水来源于流溪河,其重要性相当于北京的密云水库,该区域没有严重的点源污染,一般人将此地看成清洁区,但是其南部是由广州、佛山、东莞和深圳等组成的大型城市群,污染比较严重,北部有韶关重工业污染区,该地是否存在酸雨等污染以及有多严重?酸雨等污染物对该地重要水源地水质影响如何?等等问题都不清楚,而且目前对酸雨污染物质的各种来源定量分析的报道少。为此,通过本研究旨在(1)分析流溪河地区降水的化学组成及其酸雨情况;(2)分析各个化学组分的变化规律;(3)探究性分析酸沉降离子的来源;(4)了解降雨对森林生态系统中营养元素的输入情况。研究成果为进行元素的地球化学循环研究、城市森林生态系统与环境的互动关系研究等提供背景性资料,同时可为林业、环境保护等部门制定相关决策提供科学依据。

1 研究地概况

研究地为广州市北部的流溪河国家森林公园, $113^\circ 45' \sim 113^\circ 54' \text{E}$, $23^\circ 32' \sim 23^\circ 50' \text{N}$, 距广州市区 93km。流溪河也是广州市的“母亲河”, 该区为低山地形, 山脉主要为东北-西南走向, 东部地势峻峭, 山体较为密集, 坡度多在 $35 \sim 45^\circ$ 之间, 局部高达 80° , 西北部地势较为平缓, 一般坡度在 $20 \sim 30^\circ$, 最高峰海拔为 1188.7m。本地区的成土母岩多为花岗岩, 部分是石英和片状页岩。土壤主要为砖红壤和部分黄壤, 土壤偏酸性。该区域地带性植被为南亚热带季风常绿阔叶林, 主要森林类型有季风常绿阔叶林、针阔叶混交林、毛竹林、经济林。

气候为南亚热带季风气候, 平均相对湿度在 80% 以上, 年总辐射量为 $99.8 \times 4.183 \text{ J} \cdot \text{mm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$, 年平均气温为 20.3°C , 极端高温为 39.2°C , 极端低温为零下 1.5°C , 年积温 7413.4°C , 年均降水量为 2143.8mm, 且主要集中在雨季(4~9 月份)。

2 研究方法

(1) 降雨量测定和雨水水样采集 降雨量是在流溪河森林公园附近区域的空旷地设置一个 HOBO 自记雨量计测定, 同时布设 2 个干净的内径约 40cm 的塑料敞口大盆或桶(离地面 70cm 高), 用人工手动采集雨水样品; 采样之前, 桶先用自来水清洁, 再用蒸馏水清洗, 清洗至桶内蒸馏水电导率为 $\sim 2 \mu\text{scm}^{-1}$ 。样品采集于事先准备好干净的 500ml 聚乙烯瓶内, 采样瓶采样之前再用雨水样品冲洗 2~3 次。样品采集并现场测 pH 和电导率后, 立即送实验室进行化学分析。

(2) 化学测定和计算 雨水样品 pH 值使用 Thermo ORION 公司的野外便携式 pH 计野外测量; 电导率用 DDS-11A 型电导率仪测定; 水样化学测定前均过 $0.45 \mu\text{m}$ 的过滤膜, 5 种阳离子(Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} ,

Al^{3+})用电感耦合等离子体色谱测定(ICP-OES;产地:美国瓦里安;型号:Varian Vista-MPX);6种阴离子(F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-})通过离子色谱(Ion Chromatography)测定(产地:美国戴安,型号:ICS-90); NH_4^+ 测定用靛酚蓝比色法测定。 H^+ 浓度通过pH计算获得,即: $\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+] \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$ 。离子的月

均浓度通过雨量加权平均计算获得,计算公式为 $\bar{C} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i P_i}{\sum_{i=1}^n P_i}$ (P_i 为次降水量,单位 mm; C_i 为次降水的离子浓度,单位 $\mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$)。

(3)雨水化学成分海洋源分析 由于本研究区和南海毗邻,为评估海洋源对雨水中不同成分的贡献大小,和其它海滨城市类似,采用 Na 作为计算参照指标物^[23~25]进行计算。所要研究成分 X 的海洋源计算公式为 $\text{SSF}_x = (\text{Ref})_{\text{rainwater}} \times (X/\text{Ref})_{\text{seawater}}$, X 的海洋贡献率(%) = $\text{SSF}_x / (X)_{\text{rainwater}} \times 100\%$, 其中“ $X_{\text{rainwater}}$ ”为雨水中的某种成分,“ Ref ”为适当的参考物质成分(Na)。为了评价雨水中成分相对于海洋源物质的富集程度,采用富集因子(enrichment factor)计算公式进行量化计算: $\text{EF}_x = (X/\text{Ref})_{\text{rainwater}} / (X/\text{Ref})_{\text{seawater}}$ 。以上公式计算的前提假设条件是被参考物质(Na)来源于海洋。

3 结果分析

3.1 降水酸度和频率

研究期间共采集了106次降雨水样(雨量范围0.7~268.6 mm),不同降雨量级(<1.0、1~5、5~10、10~20、20~30、30~40、40~50、50~60、60~80、>80 mm)的取样次数分别为1、9、21、21、19、8、7、4、10、6次。

将降雨的 pH 值划分为7个等级即 ≤ 4.0 、4.0~4.5、4.5~5.0、5.0~5.6、5.6~6.0、6.0~6.5及>6.5来分析酸雨频率(图1),可以看出,无论是降雨次数还是相应的雨量加权频率,在各 pH 值等级的分配格局呈正态分布,且所占的最大比例都在 pH 值为5.0~5.6这一范围;以 pH 值<5.6为酸雨的临界值,则酸雨频率占降雨次数的66.0%,占降雨量的69.5%。说明流溪河地区的酸雨现状还是比较严重的,应引起政府及有关部门的高度重视。

3.2 离子平衡

在样品采集、分析等工作完成后,必须进行离子平衡检查,以确保分析数据的可靠性,并分析检测过程是否还有其它含量较高离子被忽略。

离子平衡是指溶液中阳离子电荷总和与阴离子电荷总和的平衡。进行离子平衡质量控制的基本假设是:量测的主要离子如 H^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 HCO_3^- 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 的当量浓度总是能几乎完全地解释溶液中的离子电荷平衡。理想状态是: $\sum \text{阳离子}(\text{即} \sum \text{Cat}) = \sum \text{阴离子}(\text{即} \sum \text{An})$ 。

$$\sum \text{Cat} = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + [\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+]$$

$$\sum \text{An} = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] + [\text{Cl}^-] + \text{其他弱酸离子}[\text{WA}]$$

HCO_3^- 用酚酞和甲基橙双指示剂中和滴定法(国家行业标准 LY/T1275)测定,发现 HCO_3^- 未被检测到或者含量很微小,所以离子平衡中该项未考虑。WMO-Global Atmospheric Watch, Precipitation Chemistry(世界气象组织—全球大气观测、降水化学)规定了如表1的离子平衡标准^[3]。总阴离子和总阳离子的当量浓度的比值($\sum - / \sum (+)$)是否在 1 ± 0.2 之内是评价大气降水阴阳离子平衡的通用标准,如果比值在该范围内,则认

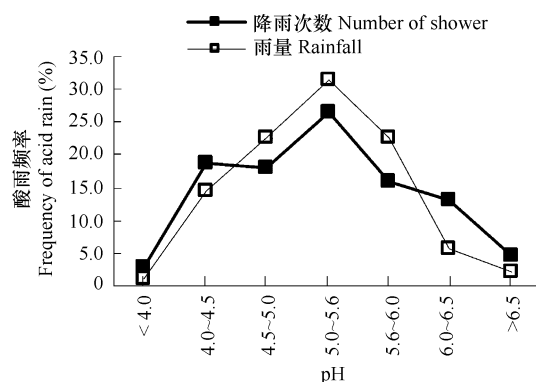


图1 流溪河酸雨的频率分布

Fig. 1 Frequency distribution of acid rain pH measured at Liuxihe

为是降水离子基本平衡;否则,认为不平衡^[26,27]。另有研究认为,如果阴阳离子比值波动范围在 1 ± 0.25 , 那么通常就认为数据是比较可靠的^[28]。

本次研究中,阴阳离子相关性很强(图2),比值波动较小,绝大多数处于 1 ± 0.25 范围之内。阴离子、阳离子浓度也是绝大多数在 $>50 \leq 100$ 和 $>100 \leq 500$ 范围中,根据国际标准(表1),本研究数据可接受的离子平衡差可在 $\pm 15\% \sim \pm 30\%$ 之间。通过统计得出本研究的降水离子平衡差的分布情况见表2,显示较好的离子平衡。

表2 流溪河降水水样中离子平衡差分布情况

Table 2 Difference of ion balance in rainwater at Liuxihe		
离子平衡差 Difference of ion balance	样本数 Samples	比例 Rate(%)
$(\sum \text{Cat}/\sum \text{An}) < 1 \pm 0.05$	23	21.8
$1 \pm 0.05 < (\sum \text{Cat}/\sum \text{An}) < 1 \pm 0.10$	7	6.6
$1 \pm 0.10 < (\sum \text{Cat}/\sum \text{An}) < 1 \pm 0.15$	10	9.4
$1 \pm 0.15 < (\sum \text{Cat}/\sum \text{An}) < 1 \pm 0.20$	10	9.4
$1 \pm 0.20 < (\sum \text{Cat}/\sum \text{An}) < 1 \pm 0.25$	17	16.0
$1 \pm 0.25 < (\sum \text{Cat}/\sum \text{An}) < 1 \pm 0.30$	21	19.8
$(\sum \text{Cat}/\sum \text{An}) > 1 \pm 0.30$	18	17.0
总计 Total	106	100

表1 离子平衡标准

Table 1 The criterion of ion equilibrium	
阴离子、阳离子 Anion and cation	可接受的离子平衡差 Accepted difference of ion equilibrium
$\leq 50 (\mu\text{eq/L})$	$\leq \pm 60\%$
$> 50 \leq 100 (\mu\text{eq/L})$	$\leq \pm 30\%$
$> 100 \leq 500 (\mu\text{eq/L})$	$\leq \pm 15\%$
$> 500 (\mu\text{eq/L})$	$\leq \pm 10\%$

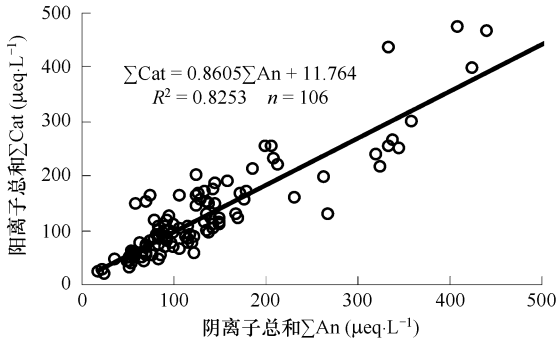


图2 流溪河阴离子总量和阳离子总量的线性回归
Fig. 2 Linear regression of $\sum \text{Cations}$ versus $\sum \text{Anion}$ for all rainwater sample at Liuxihe

3.3 离子成分

表3列出了研究期间流溪河降水各主要化学成分的月、季及年平均值。研究地区降雨属硫酸型,单次降雨的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 当量比值多数是在 $1.0 \sim 4.0$ 间波动,最小值 0.380 ,最大 35.57 ,年平均 2.493 ; $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 比中国华北和西南地区相应值低许多,这说明该地区降水的 NO_3^- 成分已占了非常重要的地位。阴离子中以 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 NO_3^- 为主;阳离子中以 NH_4^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 K^+ 所占比例较大。

研究区受海洋的影响,降雨中 Cl^- 和 Na^+ 含量高,为西南地区的数倍,此结果与其他研究结论相类似^[17,19]。降雨中的年平均 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 和 Al^{3+} 离子浓度分别为 3.76 、 22.80 、 0.45 、 25.22 、 0.86 、 62.9 、 41.5 、 35.77 、 2.93 、 5.45 、 14.8 和 $0.943 \mu\text{eqL}^{-1}$,阴离子总和与阳离子总和分别为 116.0 、 $101.4 \mu\text{eqL}^{-1}$ 。

3.4 季节变化

从表3可知,流溪河降水各主要化学成分有着明显的季节变化规律。春、夏、秋季酸雨比较严重,冬季酸雨较少出现。而成都、北京地区的酸雨则冬季较春、夏两季严重^[29~32],这刚好与广州地区的规律相反,这是两地酸雨形成机制的不同所致^[16]。

在冬季,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,加上冬季空气相对湿度小,空气受陆地源污染的影响相对较大因而 Ca^{2+} 等碱性物质的浓度较大,这些因素造成冬季降雨酸度较低。其他季节吹东南风和偏南风,因此研究点降水中污染物更多地接受来自珠江三角洲其他地区和香港的污染的叠加贡献,而且降雨多、空气湿度大,陆地源污染物(尘埃等)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,使得这一期间降雨酸度和酸雨频率高。雨季相对于旱季来说,酸性较强。

表3 流溪河各月(季)的降水量(mm)和雨量加权平均离子浓度($\mu\text{eq L}^{-1}$)

Table 3 Monthly (seasonal) rainfall and volume-weighted concentration of ions in wet deposition at Liuxihe

月份 Month/ 季 Season	降水 Rain	pH	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Al ³⁺
1	88.1	5.64	9.07	39.8	0.09	10.3	0.48	91.0	70.8	6.93	0.34	6.09	8.30	0.044
2	73.8	5.66	4.42	46.4	0.28	23.50	1.65	84.4	70.9	24.32	3.68	5.98	30.7	0.523
3	87.3	5.51	1.71	23.6	0.18	41.4	0.81	80.9	73.7	13.20	2.04	3.69	17.4	0.413
4	248.6	5.25	3.44	19.6	0.19	16.41	0.49	75.5	42.2	20.71	2.20	3.71	10.5	1.049
5	345.4	4.83	3.39	22.1	0.27	28.34	0.45	52.6	34.4	32.67	3.44	7.14	12.1	1.233
6	378.8	5.28	2.54	16.7	0.44	19.22	1.30	56.7	35.2	26.68	3.08	4.28	15.9	0.406
7	368.9	5.74	4.08	25.9	0.55	36.3	0.03	57.7	38.8	62.42	3.59	7.77	23.4	1.203
8	234.8	4.99	3.58	17.0	1.40	21.3	1.56	55.4	23.9	58.9	3.49	5.15	9.25	1.942
9	123.6	5.42	5.55	19.4	0.22	31.0	2.44	64.2	47.9	35.4	2.09	4.86	7.18	0.150
10	53.2	4.29	6.63	26.4	0.00	48.9	0.77	83.8	74.6	15.39	1.65	3.26	16.4	1.600
11	35.6	5.51	2.18	13.8	0.00	5.21	0.22	37.8	17.5	8.32	5.34	1.69	11.2	0.573
12	45.8	5.91	2.31	40.0	0.41	2.59	1.42	71.2	51.9	45.84	0.89	3.07	14.0	0.500
春 Spring	681.3	5.07	3.19	21.4	0.23	25.66	0.51	64.6	42.3	25.81	2.81	5.45	12.2	1.061
夏 Summer	982.5	5.39	3.37	20.2	0.71	26.1	0.89	56.8	33.9	47.79	3.37	5.79	17.1	1.072
秋 Autumn	212.4	5.15	5.25	20.2	0.13	31.2	1.65	64.7	49.5	25.85	2.53	3.93	10.2	0.584
冬 Winter	207.7	5.71	5.93	42.2	0.23	13.29	1.11	84.3	66.7	21.69	1.65	5.39	17.5	0.315
年 Yearly	2083.9	5.29	3.76	22.80	0.45	25.22	0.86	62.9	41.5	35.77	2.93	5.45	14.8	0.943

各离子成分的季节变化规律和主要特征如下:

(1) H⁺ 如前所述,雨季比旱季多。但研究也发现了异常的现象出现,在7月份 pH 值相对较高(即 H⁺ 浓度相对少),这也许是由于极端天气(台风、热带气旋)所造的^[20]。据气象资料显示,研究期间(2006~2008)7月有多次台风和强热带风暴(如“KAEMI”、“Prapiroon”、“Bilis”等)过境,在台风雨、强阵性降水中的酸雨频率反而比较低,pH 值相对较高^[20]。

(2) F⁻ 雨水中 F⁻ 含量都表现出春夏季小(3.19 $\mu\text{eq L}^{-1}$ 和 3.37 $\mu\text{eq L}^{-1}$);而在秋冬季节浓度最高(5.25 $\mu\text{eq L}^{-1}$ 和 5.93 $\mu\text{eq L}^{-1}$)。

(3) Cl⁻ Cl⁻ 几乎都是冬季的含量最大。

(4) NO₂⁻ 表现出夏季最高(0.71 $\mu\text{eq L}^{-1}$)、秋季最小(0.13 $\mu\text{eq L}^{-1}$)的特点。

(5) NO₃⁻ 表现出冬季 NO₃⁻ 含量最小(13.29 $\mu\text{eq L}^{-1}$),其他季节含量较高。这可能说明流溪河的 NO₃⁻ 主要来自 NO_x 排放较大的南部珠三角地区,开春后的海洋气流(尤其台风和热带风暴)把 NO_x 传输至该地上空并经各种化学反应后随雨滴落下,使得流溪河雨水中 NO₃⁻ 含量增大。

(6) SO₄²⁻ 雨水中 SO₄²⁻ 含量表现出夏季最小(56.8 $\mu\text{eq L}^{-1}$)、冬季最大(84.3 $\mu\text{eq L}^{-1}$)的特点,说明该地雨水中 SO₄²⁻ 很大程度来自于北部工业区的 SO₂ 传输。

(7) NH₄⁺ 雨水中含量最大出现在冬季(66.7 $\mu\text{eq L}^{-1}$),最小出现在夏季(33.9 $\mu\text{eq L}^{-1}$)。

(8) Ca²⁺ 与 NO₃⁻ 规律相似,雨水中夏季和秋季 Ca²⁺ 含量高,冬季的含量最小,这可能是因为流溪河夏季和秋季雨水中 NO₃⁻ 含量大,Ca²⁺ 与 NO₃⁻ 间耦合连接更紧密,在夏秋季节依靠风的作用(偏南风为主),将南部污染区的 NO_x 带入该区域上空的同时,也把更多的 Ca 带来的原故。

(9) Mg²⁺ 和 Al³⁺ 春夏季比秋冬季含量高。

(10) K⁺ 和 Na⁺ 和表现为秋季最小。

(11) PO₄³⁻ 含量春夏季小、秋冬季大的特点。

3.5 降水化学成分的海洋源分析

本文使用的海水中离子组成参照相关文献报道的数据^[33,34],用于相关计算的海水中 Na⁺、Cl⁻、F⁻、

SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Ca^{2+} 离子浓度分别为 456.5、536.0、0.068、56.2、0.011、111.1、10.0、20.5 meq L^{-1} , 海洋源对研究点雨水成分的月贡献率如表 4 所示。 Mg^{2+} 主要来源于海洋源; 其它离子除 80.07% 的 Cl^- 、6.19% 的 K^+ 、2.91% 的 SO_4^{2-} 、1.86% 的 Ca^{2+} 来自海洋外, F^- 、 NO_3^- 、 Al^{3+} 来自海洋的贡献率很小, 几乎都 < 0.1%; 而且贡献率大的物质富集因子小, 反之亦然。该结果(除 Mg^{2+} 外)与德国 Solling 地区研究结果相似, 即在假设全部 Na 来源海洋时, Solling 地区降水沉降中 Cl、Mg、K、S、Ca 的海洋来源比例分别为 81%、47%、8%、8% 和 3%^[42]。除海洋源外, 陆地源和人为排放是雨水中物质的主要来源, 包括化石燃料燃烧排放的 SO_2 和 NO_x , 来自土壤、燃烧、水泥制造、垃圾焚烧及建筑活动的灰尘等。由于缺乏有关土壤、煤炭、水泥等物质的组成成分数据, 在本次研究中, 像海洋源那样量化估算其贡献率大小目前还比较困难。

表 4 流溪河雨水中主要离子海洋月贡献率及年富集因子

Table 4 The percent of monthly marine contribution to the composition of rainwater and yearly enrichment factors (EFs) of major ions with respect to seawater at Liuxihe

月份 Month	F^- (%)	Cl^- (%)	NO_3^- (%)	SO_4^{2-} (%)	Ca^{2+} (%)	Mg^{2+} (%)	K^+ (%)	Al^{3+} (%)
1	14×10^{-3}	24.41	1.9×10^{-3}	1.12	5.38	100	2.98	4.6×10^{-3}
2	103×10^{-3}	77.21	8.4×10^{-3}	4.47	5.66	100	11.2	1.4×10^{-3}
3	152×10^{-3}	86.09	4.0×10^{-3}	2.65	5.92	100	10.3	1.0×10^{-3}
4	45×10^{-3}	62.34	3.4×10^{-3}	1.71	2.27	100	6.18	0.2×10^{-3}
5	54×10^{-3}	78.09	3.8×10^{-3}	2.84	1.67	86	3.76	0.2×10^{-3}
6	94×10^{-3}	100	7.2×10^{-3}	3.45	2.68	100	10.6	1.0×10^{-3}
7	86×10^{-3}	100	2.7×10^{-3}	4.99	1.68	100	6.61	0.5×10^{-3}
8	39×10^{-3}	64.15	1.0×10^{-3}	2.05	0.71	65	3.97	0.1×10^{-3}
9	19×10^{-3}	43.23	0.6×10^{-3}	1.38	0.91	84	3.24	1.2×10^{-3}
10	37×10^{-3}	72.66	3.6×10^{-3}	2.41	4.78	100	11.0	0.2×10^{-3}
11	76×10^{-3}	94.61	9.4×10^{-3}	3.63	6.02	100	14.5	0.5×10^{-3}
12	90×10^{-3}	50.43	13×10^{-3}	2.42	1.37	100	10.0	0.7×10^{-3}
年 Year	59×10^{-3}	80.07	2.8×10^{-3}	2.91	1.86	100	6.19	0.4×10^{-3}
富集因子 EFs	1691	1.25	35609	34.4	53.7	0.81	16.2	261425

4 讨论

4.1 雨水的酸度中和

由于低碱度测量有误差^[24,35], 雨水中净酸度可由阴离子之和(ΣAn)与除 H^+ 外的阳离子之和(ΣCat)的差(μeq)来计算^[36]。即, 净酸度 = $\Sigma \text{An} - \Sigma \text{Cat}$, 或者

$$\text{净酸度} = \{[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] + [\text{Cl}^-]\} - \{[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + [\text{NH}_4^+]\}$$

也有研究指出^[37]真酸度(pAi)由 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的含量所决定, $\text{pAi} = -\text{Log}([\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-])$ 。由实际测量 pH 值经计算得出的酸度, 与由上式获得的原始净酸度或真酸度有差距, 因此, 测量得出的 H^+ 浓度非原始雨水酸度, 其经过了大气中碱性离子的中和缓冲作用^[38,39], 每种碱基离子对酸度的缓冲作用也可以通过中和因子指标进行评价^[40]。考虑到研究点离海近的特殊情况, Cl^- 离子在酸雨中的重要性, 中和因子(neutralization factor, NF_x)用如下公式计算(X 为感兴趣的阳离子化学成分):

$$\text{NF}_x = \frac{X}{\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{Cl}^-}$$

从表 5 可看出: NH_4^+ 、 Na^+ 和 Ca^{2+} 的中和因子较大, 而 Mg^{2+} 较小, 这种差异也说明 Ca^{2+} 、 Na^+ 和 NH_4^+ 的缓冲作用要远强于其它阳离子。在不同城市, 各离子的中和因子也不同, 如北京, Tang 等指出^[41]: 北京雨水中除 Ca^{2+} 和 NH_4^+ 含量高外, Mg^{2+} 也占有很高比重。

另有研究指出: 海水来源部分是作为中性盐进入大气的, 不会对大气降水的酸度作出贡献, 根据降水沉降中由人为污染而产生的主要强酸酸根的组成比例, 可以计算出降水中由强酸输入的酸量(即强酸酸根的数

量),强酸酸根数量与实际量测的 H^+ 数量的差,认为是由于形成 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 等阳离子而被缓冲,并由此可定量评价各种阳离子在缓冲中所做的贡献^[42];从降水中的 Cl/Na 比例高于海水的对应值可知,降水中的 Cl 元素含量中包含有污染来源成分,所以这里只假设降水沉降中的 Na 都是来自海水;根据此方法和表 3 的年平均实测数据,得出流溪河降水沉降中的强酸酸量及其被不同离子缓冲的数量(表 6)。流溪河降水沉降中的强酸酸量为 $2.053\text{ keq hm}^{-2}\text{ a}^{-1}$, NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 在流溪河酸雨的缓冲中起重要作用,其缓冲量分别为 0.865 、 0.745 、 0.114 、 0.061 、 $0.020\text{ keq hm}^{-2}\text{ a}^{-1}$ 。但是,随不同地区降水中颗粒的数量和比例的变化,这些阳离子的缓冲作用贡献和比例是变化的,如在酸雨严重的广州黄埔石化厂后山测定的数据,其强酸酸量是流溪河的 4 倍多,各阳离子的缓冲作用贡献和比例也发生较大变化,又如德国 Solling 地区降水沉降中的强酸酸量为 $1.9\text{ keq hm}^{-2}\text{ a}^{-1}$,分别被 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 和其他缓冲物质中和^[42],这些阳离子的缓冲量分别是 0.50 、 0.35 、 0.12 、 0.08 、 0.03 和 $0.02\text{ keq hm}^{-2}\text{ a}^{-1}$ 。

表 5 流溪河每月雨水的 H^+ 和主要阳离子的中和因子
Table 5 Monthly H^+ in rainwater and neutralization factors of main cations at Liuxihe

月份 Month	H^+ μeqL^{-1}	中和因子 Neutralization factor				
		NH_4^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+
1	2.29	0.50	0.05	0.002	0.04	0.06
2	2.19	0.46	0.16	0.024	0.04	0.20
3	3.09	0.50	0.09	0.014	0.03	0.12
4	5.62	0.36	0.18	0.019	0.03	0.09
5	14.79	0.27	0.26	0.027	0.06	0.10
6	5.25	0.40	0.30	0.035	0.05	0.18
7	1.82	0.33	0.52	0.030	0.07	0.20
8	10.23	0.25	0.61	0.036	0.05	0.10
9	3.80	0.45	0.33	0.020	0.05	0.07
10	51.29	0.54	0.11	0.012	0.02	0.12
11	3.09	0.17	0.08	0.052	0.02	0.11
12	1.23	0.64	0.57	0.011	0.04	0.17
年 Year	5.13	0.37	0.32	0.026	0.05	0.13

表 6 进入雨水中的强酸酸量及其被不同离子缓冲的数量 ($\text{keq hm}^{-2}\text{ a}^{-1}$)
Table 6 Amount of strong acid entering rainwater and neutralized by different cations ($\text{keq hm}^{-2}\text{ a}^{-1}$)

项目 Item	流溪河 Liuxihe	黄埔 Huangpu *
雨水中强酸产生的酸量 Amount of strong acid entering rainwater.	$1.052SO_4^{2-} + 0.526NO_3^- + 0.475Cl^- = 2.053$	$7.126SO_4^{2-} + 1.168NO_3^- + 0.678Cl^- = 8.972$
雨水中沉降的 H^+ 数量 Amount of H^+ in rainwater	0.107	0.342
雨水中的缓冲阳离子数量 Amount of cations for neutralization in rainwater	1.946	8.630
NH_4^+	0.865	1.124
Ca^{2+}	0.745	5.232
K^+	0.114	0.263
Mg^{2+}	0.061	0.912
Al^{3+}	0.020	0.511
其余 Others	0.141	0.588

* 通讯作者未发表的资料 Non-published data from corresponding author

4.2 化学组分与降水量的关系

研究指出^[43]:40% ~80% 的湿沉降离子出现在最先的 2mm 降雨;据美国酸雨监测研究,大多数按周采样的降水化学数据,除了 H^+ 浓度外,其他化学组分与降水量的关系是负相关^[44]。本研究得出相同的结果(图

3),表现出:降水量越大,离子浓度越小,反之亦然;降水量和降水中离子浓度呈幂函数关系。次雨量较大的降水事件与雨量较小的降水事件相比,雨滴大,但小雨量的小雨滴在空中停留时间较长,可以溶解和合并较多的气溶胶及气态物质,而且随着降水量的增加,雨水中离子浓度也会被稀释。因此,普遍表现出旱季降水中离子浓度要比雨季高。

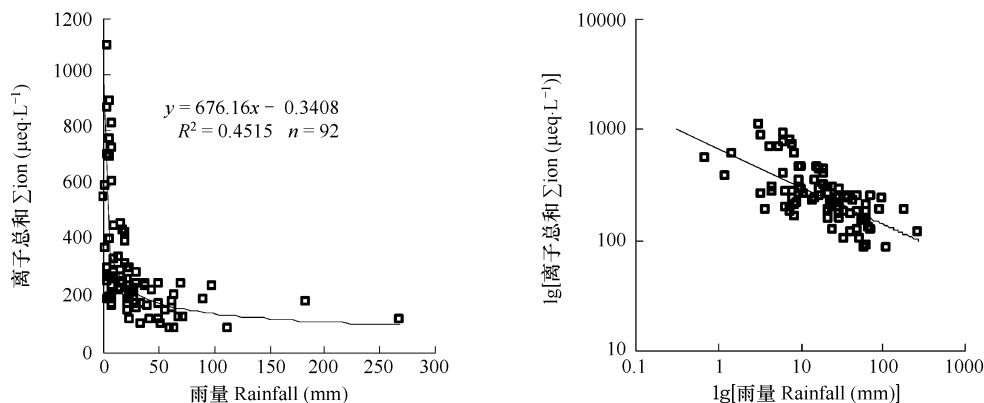


图3 流溪河降雨量与离子总浓度之间的幂函数关系

Fig. 3 The power function correlation between rainfall and sum of ion concentration at Liuxihe

5 结论

(1) 流溪河降水主要以 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 Cl^- 和 Ca^{2+} 离子含量高为主要特征。降水年平均 pH 值为 5.29; 酸雨降水量占总降水量的 69.5%, 因此该地区酸雨问题仍然严重。离子浓度大小与降水量呈幂函数关系, 降水量小则离子含量高, 反之, 含量低。

(2) 降雨中的年平均 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 和 Al^{3+} 离子浓度分别为 3.76、22.80、0.45、25.22、0.86、62.9、41.5、35.77、2.93、5.45、14.8 $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 0.943 $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

(3) 降水中的酸度主要来自 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Cl^- 离子, 雨水酸度主要靠 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 等起中和缓冲作用, 其中和因子较大。流溪河降水沉降中的强酸酸量为 2.053 $\text{keq}\cdot\text{hm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$, NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 的冲量分别为 0.865、0.745、0.114、0.061、0.020 $\text{keq}\cdot\text{hm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ 。

(4) 流溪河降水化学的月和季节波动明显, 酸雨主要集中于雨季, 而旱季雨水酸度较低, 这和重庆及北京的情况相反。 SO_4^{2-} 几乎在冬季雨水中的含量是最大的, 很大程度上来自于北部燃煤工业区的 SO_2 中远距离的传输; 雨水中 NO_3^- 含量表现夏季和秋季含量最大(台风等海洋气流把 NO_x 传输至北部)的特征。

(5) 雨水中化学成分的海洋源分析显示: 绝大部分 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 和部分 SO_4^{2-} (2.91%)、 Ca^{2+} (1.86%)、 K^+ (6.19%) 来自于海洋, 而 F^- 、 NO_3^- 、 Al^{3+} 来自海洋的贡献率非常小, 可以忽略不计。

References:

- [1] Ulrich B. Chemical changes due to acid precipitation in a loss-derived soil in central Europe. *Soil Science*, 1980, 14:193–199.
- [2] Feng Z W. Impacts of Acid Rain on Ecology System. Beijing: Chinese Science and Technology Press, 1993.
- [3] Wang Y H Tran. Manual on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests. Beijing: Chinese Science and Technology Press, 2002.
- [4] Fan H B. A Review of Research on Interactions Between Acid Rain and Forest Decline. *Journal of Fujian College of Forestry*, 2003, 23(1):88–92.
- [5] Menz F C, Seip H M. Acid rain in Europe and the United States: an update. *Environmental Science & Policy*, 2004, 7: 253–265.
- [6] Larssen T, Lydersen E, Tang D, He Y, Gao J, Liu H, Duan L, Seip H M, Vogt R D, Mulder J, Shao M, Wang Y H, Shang H, Zhang X S, Solberg S, Aas W C, Okland T, Eilertsen O, Angell V, Li Q R, Zhao D W, Xiang R J, Xiao J S, Luo J H. Acid rain in China. *Environmental Science & Technology*, 2006, 15: 428–425.

- [7] Fu X P, Tian D L. Research Progress of the Effect of Acid Rain on Plant. *Journal of Northwest Forestry University*, 2006, 21(4):23—27.
- [8] Sheng P X, Qi L W. The Physical and Chemical Characters of Acid Rain in Spring in Guangzhou Area. *Research of Environmental Sciences*, 1989,2(1):31—37.
- [9] Quan W Z, Li Y Q. Study on the status of Acid Rain in Guang Zhou Region, China. *Environmental Sciences*, 1989, 9(2):123—128.
- [10] Zhou X P, Qin W J. Sensitivity of the Soil in South China to Acid Deposition. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1992, 12(1):78—83.
- [11] Quan W Z, Feng S Y, Lu X A. Study on the status quo and trend of Acid Rain in Guangzhou. *Shanghai Environmental Sciences*, 1992, 11(1):20—23.
- [12] Wang W, Jiang Z Y, Zhang M H, Wang W X. Pollution characteristic of atmospheric aerosol and relationship between aerosol and acid precipitation in South China. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1992, 12(1):7—15.
- [13] Zhang Y D. Simple analysis of acid rain pollution in the Pearl River Delta Region. *Research of Environmental Sciences*, 1999, 12(3):31—34.
- [14] Wen D Z, Zhou G Y, Kong G H, Yu M D. A status report on the effects involved with acid rain on plants, soils and surface waters of three selected terrestrial ecosystems in Lower Subtropical China. *Chinese Journal of Ecology*, 2000, 19(5):11—18.
- [15] Zhou G Y, Xu Y G, Wu Z M, Luo T S, Li B Q, He Z C. Influences of acid rain on crown leaching of chemical ions in different forest ecosystem in Guangzhou. *Forest Research*, 2000, 13(6):598—607.
- [16] Xu Y G, Zhou G Y, Wu Z M, Luo T S, He Z C. Chemical composition, seasonal variation and origin of acid precipitation in typical forest areas in Guangzhou. *Acta Ecologica Sinica*, 2001, 21(11):1775—1781.
- [17] Xu Y G, Zhou G Y, Wu Z M, Luo T S, He Z C. Chemical composition of precipitation, throughfall and solution at two forested sites in Guangzhou, South China. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2001, 130:1079—1084.
- [18] Liu J X, Zhang D Q, Zhou G Y, Wen D Z, Zhang Q M. A preliminary study on the chemical properties of precipitation, throughfall, stemflow and surface run-off in major forest types at Dinghushan under acid deposition. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2003, 14(8):1223~1228.
- [19] Yang L S, Zhou G Y, Yu B, Wang Z X. Acid rain composition and its correlation analysis at Guangzhou. *Ecologic Science*, 2005, 24(3):254~257.
- [20] Qin P, Du Y D, Liu J H, Song L L, Liu A J, Wang Q Q. Distributional characteristics of acid rain and its affecting factors in Guangdong Province. *Journal of Tropical Meteorology*, 2006, 22(3):297—300.
- [21] Zhang J P, Hu Y M, Wang C W, Liu S P. Analysis of characteristics and sources of acid rain in Shenzhen City. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2007, 21(2):166—169.
- [22] Huang Y L, Wang Y L, Zhang L P, Zeng X K, Zhu W B, Fu G P. Chemical composition characteristic of atmospheric precipitation in Shenzhen from 1980 to 2004. *Ecology and Environment*, 2008, 17(1):147—152.
- [23] Rahn K A. Chemical composition of the atmospheric aerosol. A compilation. I Extern 4. 1975, 286—313.
- [24] Kulshrestha U C, Sarkar A K, Srivastava S S, Parashar D C. Investigation into atmosphere deposition through precipitation studies at New Delhi (India). *Atmospheric Environment*, 1996, 30(24):4149—4154.
- [25] Das R, Das S N, Misra V N. Chemical composition of rainwater and dustfall at Bhubaneswar in the east coast of India. *Atmospheric Environment*, 2005,39(32), 5908—5916.
- [26] Balasubramanian R, Victor T, Chun N. Chemical and statistical analysis of precipitation in Singapore. *Water Air and Soil Pollution*, 2001, 130(1):451—460.
- [27] Jiang Y M, Zeng G M, Zhang G, Liu H L. Atmospheric Acid Deposition Chemistry and the Variational Characteristics in Changsha City. *Urban Environment & Urban Ecology*, 2003, 16(supp.):23—25.
- [28] Keene W C, Pszenny A P, Galloway J N. Sea-salt correction of constituent rations in marine precipitation. *Geophysical Research*, 1986, 91(D6):6647—6658.
- [29] Zhang F Z, Zhang J Y, Zhang H R, Norio Ogura and Akikuni Ushikubo. Chemical composition of precipitation in a forest area of Chongqing, Southwest China. *Water, Air and Soil Pollution*, 1996, 90:407—415.
- [30] Feng Y W, Ogura N, Feng Z W, Zhang F Z, Shimizu H. The concentrations and sources of fluoride in atmospheric depositions in Beijing, China. *Water Air and Soil Pollution*, 2003, 145(1):95—107.
- [31] Yang F M, He K B, Lei Y. Chemical characters of atmospheric precipitation in Beijing in years of 2001—2003. *China Environmental Science*, 2004,24(5):538—541.
- [32] Mei Z L, Liu Z Q, Liu L, Wang B. Analysis on the variation of acidity and chemical compositions of rainwater in Chengdu Urban Area. *Sichuan Environment*, 2005, 24(3):52—55.
- [33] Millero F J. The physical chemistry of seawater. *Annual review of earth and planetary Sciences* 2, 1970, 101—150.
- [34] Goldberg E D, Broecker W S, Gross M G, Turenkian K K. Marine chemistry, in *Radioactivity in the marine enviroment*. Washington D. C.,

National Academy of Science, 1971, 137—146.

- [35] Marchetto H, Mosello R, Psenner R. Evaluation of the level of acidification and the critical loads for Alpine lakes. *Ambio*, 1994, 23(3):150—154.
- [36] Rosario Mosello, Aldo Marchetto. The atmospheric deposition chemistry in Italy: a five-year researched achievement. *Ambio*, 1996, 25(1):21—25.
- [37] Yanagisawa Fumitaka. Dynamic change of chemical composition of rain in 1998 on Mt. Emei. *Sichuan Environment*, 2004, 23(1):59—61.
- [38] Galloway J N, Zhao D W, Xiong J L and Gene E. Likens. Acid Rain: China, United States, and a remote area. *Science*, 1987, 236:1559~1562.
- [39] Larssen T, Carmichael G R. Acid rain and acidification in China: the important of base cation deposition. *Environmental Pollution*, 2000, 110: 89—102.
- [40] Kulshrestha U C, Sarkar A K, Srivastava S S, Parashar D C. Wet-only and bulk deposition studies at New Delhi (India). *Water, Air and Soil Pollution*, 1995, 85: 2137—2142.
- [41] Tang A H, Zhuang G S, Wang Y, Yuan H, Sun Y L. The chemistry of precipitation and its relation to aerosol in Beijing. *Atmosphere Environment*, 2005, 39: 3397—3406.
- [42] Wang Y H. The response of acidified forest ecosystems on environment change. Beijing: the Publishing House of Huawen, 2001
- [43] Andre' S Alastuey, Xavier Querol, Aura Chaves, Angel Lopez - Soper and Carmen R Ruiz. Wet-only sequential deposition in a rural area in north-eastern Spain. *Tellus*, 2001, 53B: 40—52.
- [44] Shen X C. Natural Water Chemistry. Beijing: Chinese Environmental Science Press, 1994.

参考文献:

- [2] 冯宗炜. 酸沉降对生态系统的影响. 北京:中国科学技术出版社,1993.
- [3] 王彦辉译. 空气污染对森林影响的统一采样、评价、监测和分析的方法与标准手册. 北京:中国科学技术出版社, 2002.
- [4] 樊后保. 酸雨与森林衰退关系研究综述. 福建林学院学报, 2003, 23(1):88~92.
- [7] 付晓萍, 田大伦. 酸雨对植物的影响研究进展. 西北林学院学报, 2006, 21(4): 23~27.
- [8] 盛裴轩, 齐立文. 广州地区春季酸雨的物理和化学特征. 环境科学研究, 1989, 2(1):31~37.
- [9] 全文哲, 李友琼. 广州地区酸雨现状的研究. 中国环境科学, 1989, 9(2):123~128.
- [10] 周修萍, 秦文娟. 华南三省(区)土壤对酸雨的敏感性及其分区图. 环境科学学报, 1992, 12(1):78~83.
- [11] 全文哲, 冯少英, 陆小安. 广州市酸雨现状与发展趋势研究. 上海环境科学, 1992, 11(1):20~23.
- [12] 王伟, 姜振远, 张孟衡, 王文兴. 华南大气气溶胶的污染特征及其与酸性降水的关系. 环境科学学报, 1992, 12(1):7~15.
- [13] 张远东. 珠江三角洲酸雨污染简析. 环境科学研究, 1999, 12(3):31~34.
- [14] 温达志, 周国逸, 孔国辉, 郁梦德. 南亚热带酸雨地区陆地生态系统植被、土壤与地表水现状的研究. 生态学杂志, 2000, 19(5):11~18.
- [15] 周光益, 徐义刚, 吴仲民, 骆土寿, 李炳球, 何在成. 广州市酸雨对不同森林冠层淋溶规律的影响. 林业科学研究, 2000, 13(6):598~607.
- [16] 徐义刚, 周光益, 吴仲民, 骆土寿, 何在成. 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. 生态学报, 2001, 21(11):1775~1781.
- [18] 刘菊秀, 周国逸, 张德强. 鼎湖山酸沉降背景下主要森林类型水化学特征初步研究. 应用生态学报, 2003, 14(8):1223~1228.
- [19] 杨乐苏, 周光益, 于彬, 王志香. 广州龙洞酸雨成分及相关分析. 生态科学, 2005, 24(3): 254~257.
- [20] 秦鹏, 杜尧东, 刘锦鑫, 宋丽莉, 刘爱君, 王谦谦. 广东省酸雨分布特征及其影响因素. 热带气象学报, 2006, 22(3): 297~300.
- [21] 张俊平, 胡月明, 王长委, 刘素萍. 深圳市酸雨特征及其成因分析. 水土保持学报, 2007, 21(2):166~169.
- [22] 黄奕龙, 王仰麟, 张利萍, 曾祥坤, 朱闻博, 付贵萍. 深圳市大气降水化学组成演化特征分析:1980—2004 年. 生态环境, 2008, 17(1): 147~152.
- [27] 蒋益民, 曾光明, 张龚, 刘鸿亮. 长沙市大气湿沉降化学及变化特征. 城市环境与城市生态, 2003, 16(增刊):23~25.
- [31] 杨复沫, 贺克斌, 雷宇, 马永亮, 余学春, 田中茂, 奥田知明, 岩濂珠实. 2001~2003 年间北京大气降水的化学特征. 中国环境科学, 2004, 24(5):538~541.
- [32] 梅自良, 刘仲秋, 刘丽, 王斌. 成都市区酸雨变化及降雨化学组成分析. 四川环境, 2005, 24(3):52~55.
- [37] 柳泽文孝, 益田晴惠, 中屋真司, 北田奈绪子, 伊藤浩子. 峨眉山 1998 年雨水化学组成的动态变化. 四川环境, 2004, 23(1):59~61.
- [42] 王彦辉. 酸化森林生态系统对环境变化的响应. 北京: 华文出版社, 2001.
- [44] 申献辰. 天然水化学. 北京:中国环境科学出版社, 1994.