

广州地区雨水化学组成与雨水酸度主控因子研究

刘君峰^{1,2}, 宋之光¹, 许涛^{1,2}

(1. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 采集了广州地区 2003-10~2004-09 的雨水样品, 通过对雨水样品的 pH 值、主要阴阳离子组成和可溶性有机碳(DOC)的测定, 分析了广州地区酸雨的现状以及影响雨水酸度的主要因素等。结果表明, 在观测期间, 广州地区酸雨频率高达 85%; 雨水的主要离子组成为 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 和 Na^+ , 而 DOC 约占总化学组成的 24.0%; 雨水酸度的主要控制离子还是 SO_4^{2-} , 但 NO_3^- 对雨水酸度的影响越来越大; 同时, 水溶性有机酸对雨水酸度的贡献也很明显。另外, 来自扬尘中高浓度的碱性含钙化合物也对雨水酸度有明显的中和作用。

关键词: 酸雨; 离子组成; 可溶性有机碳; 大气污染; 碱中和

中图分类号: X517 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)10-1998-05

Study on Ionic Composition of Rainwater at Guangzhou and the Primary Factors of Rainwater Acidity

LIU Jun-feng^{1,2}, SONG Zhi-guang¹, XU Tao^{1,2}

(1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: All rainwater samples were collected during the period Oct. 2003 to Sep. 2004 and analysed in terms of pH values, major cation, anion composition and soluble organic carbon (DOC). The measurement of pH values shows that 85% of these rain events were acid rain. The ionic composition analysis indicates that NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ and Ca^{2+} are dominant ions in the rainwater. DOC approximately consisted of 24.0% of total chemical components. Although SO_4^{2-} remains the dominant acidic ion in term of concentration, NO_3^- has become very important to the acidity of rainwater and as well as the organic acids. Furthermore, dust sourced Ca^{2+} appears to play significant role in neutralizing the acidity in rainwater.

Key words: acid rain; ionic composition; DOC; atmospheric pollution; neutralization

随着经济的快速发展和大气污染的日益严重, 近几十年来, 中国酸雨区域的面积和雨水的酸度都不断增加^[1]。高度酸化的雨水已经对生态系统、人类健康以及建筑物等造成了严重的破坏, 因此, 酸雨问题受到了越来越多的关注^[2,3]。雨水的酸度取决于雨水的化学组成, 而雨水的化学组成来源于雨滴形成过程中对云中气溶胶的溶解以及降雨过程中对低层气溶胶的洗刷。因此, 近地表的雨水化学组成与当地的大气污染组成有直接的相关性^[4~6]。过去十几年里, 研究显示广州地区酸雨污染依然严重, 雨水中 SO_4^{2-} 是主导性酸性离子; 但随着城市机动车数量的急剧增加, 机动车尾气中的 NO_x 已经成为另一个重要的大气污染源, 导致雨水中 NO_3^- 浓度有持续增加的趋势^[7~9]。另外, 二次气溶胶中的大量可溶性有机物(DO)也进入雨水, 引起雨水化学组成的相应变化。对广州地区雨水 pH 值、离子组成和 DOC 的测定能够了解现在广州地区酸雨污染的现状以及雨水中污染物质的来源和特征,

为合理控制、治理大气污染提供参考。

1 样品采集及测定分析方法

采样地点设在广州市天河区中科院地化所院内。根据广州市五山气象站的天气预报和对天气的观察, 在下雨之前架好采样装置, 每次雨停后即换干净的采样瓶, 采样瓶的材料为聚丙烯。雨水样品采集后立即用普通中速定量滤纸过滤, 用玻璃电极 pH 计(上海产 pHs-25 型)测定 pH 值, 然后密封, 在 4℃冰箱中保存。3d 内用便携式 TOC 仪(IONIC 900, 法国)测定水溶性有机碳(DOC), 2 周内用离子色谱(Metrohm 761, 瑞士)测定阴、阳离子的组成和浓度。空白试验中, 用 100mL 去离子水(Millipore 185, 法国)冲洗采样漏斗并收集到采样瓶中, 依上述实验方法保存和测定。

收稿日期: 2005-09-08; 修订日期: 2005-11-09

基金项目: 中国科学院“百人计划”项目

作者简介: 刘君峰(1981~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为大气环境化学。

所测定离子的种类和浓度是根据事先确定的标准图谱和浓度工作曲线确定,各离子工作曲线的相关系数均大于 0.999.阴、阳离子测定的重现性误差范围分别为 $\pm 3\%$ 和 $\pm 5\%$. 本研究所用 TOC 仪的精度为 10^{-3}mg/L .

为了考虑离子价态对电荷平衡的影响,国际惯用的雨水离子浓度单位为 $\mu\text{eq/L}$ (等当量浓度),该单位与 $\mu\text{mol/L}$ 的换算公式为: $1\ \mu\text{mol/L} = \text{离子价态} \times 1\ \mu\text{eq/L}$,如 $1\ \mu\text{mol/L}\ \text{SO}_4^{2-} = 2\ \mu\text{eq/L}\ \text{SO}_4^{2-}$,本文也采用 $\mu\text{eq/L}$ 作为离子浓度单位. DOC 浓度单位为 mg/L . 平均浓度为降雨量加权平均浓度,计算公式如下:

$$\bar{c} = \frac{\sum_{i=1}^n c_i q_i}{\sum_{i=1}^n q_i}$$

式中, c_i : 雨水样品 i 中目标离子的浓度 ($\mu\text{eq/L}$);
 q_i : 雨水样品 i 的降雨量 (mm).

2 结果与讨论

2.1 采样期间降雨量及雨水 pH 值分析

采样期间逢雨必采,共采集雨水样品 90 个. 因为假期原因,2004-01 的 2 次雨水样品没能采集,根据气象资料,这 2 次降雨的总降雨量为 8.9mm. 采集到的雨水样品总降雨量为 1 449.7mm,其中各月的降雨量列于图 1. 从图 1 看出,采样期间广州

地区降雨量有明显的分布规律: 93.8% 的雨水集中在 2004-04~ 2004-09(湿季),只有 6.2% 的雨水分布在 2003-10~ 2004-03(干季).

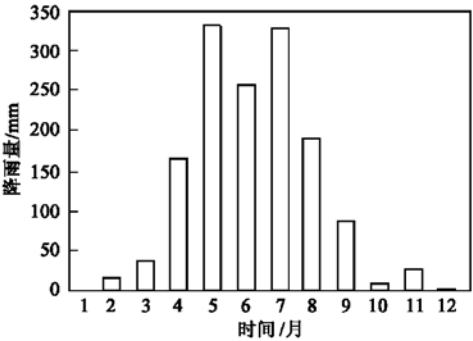


图 1 月降雨量分布

Fig. 1 Distribution of monthly rainfall

90 次降雨的 pH 值分布列于表 1. 采样期间,90 次雨水样品的 pH 值变化范围为 3.29~ 7.75,平均为 4.37. 其中 pH 值低于 4.0 的强酸性降雨 17 次,占总降雨次数的 19%; pH 值低于 5.6 的降雨(酸雨)76 次,占总降雨次数的 85%. 虽然采样期间也监测到 3 次 pH 值高于 7.0 的碱性降雨,但总体而言,广州地区酸雨频率仍然较高,广州依然是酸雨影响的重灾区. 这与近年来一些研究报道的酸雨频率在 90 年代后期有所降低的趋势正好相反^[10,11].

表 1 雨水样品 pH 值分布

Table 1 Distribution of the pH values in rainwater samples

pH 值	3.0~ 4.0	4.0~ 5.6	5.6~ 7.0	7.0 以上	平均 pH 值	最低 pH 值	最高 pH 值
样品个数	17	59	11	3	4.86	3.29	7.75
所占频率/%	19	66	12	3	—	—	—

2.2 广州地区雨水化学组成及其来源分析

图 2 列出了雨水样品中各离子组成的最低离子浓度、最高离子浓度和年均离子浓度. 从图 2 可以看出,各离子浓度的变化范围较大,各离子在采样期间平均浓度的顺序为: $\text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$. 在阴离子中, SO_4^{2-} 的最高浓度和平均浓度都是最高,分别达到 1 755.2 $\mu\text{eq/L}$ 和 125.5 $\mu\text{eq/L}$,这表明 SO_4^{2-} 是雨水中主导性的酸性离子. 而另一种主要的酸性离子 NO_3^- 在雨水中的浓度也较高,其平均浓度为 41.4 $\mu\text{eq/L}$. SO_4^{2-} 和 NO_3^- 占总阴离子的比例分别为 68.7%, 22.6%. 在阳离子中,平均浓度最高的为 Ca^{2+} 浓度 69.8 $\mu\text{eq/L}$,其次为 NH_4^+ 浓度 61.3 $\mu\text{eq/L}$, Ca^{2+} 和 NH_4^+ 占总阳离子的比例分别为

42.0%, 36.8%. 表明这 4 种离子是影响广州地区雨水化学性质的主导性离子. 雨水中的 DOC 主要是一些小分子的有机酸和醇类,在本次研究中,雨水 DOC 的最高浓度和平均浓度分别为 27.0 mg/L 和 3.9 mg/L . 如果把离子浓度单位也换算成 mg/L ,雨水中 DOC 占总化学组分的 24.0% [$\text{DOC}\% = 100\% \times \text{DOC} / (\text{DOC} + \text{总离子浓度})$]. 在大气气溶胶中,通常假设对应于 1g 有机碳含有 0.2~ 0.4g 其它元素(如 H、O、N 等),即 1g 有机碳代表 1.2~ 1.4g 有机物, Turpin 等认为在城市气溶胶中取 1.4 较为合适^[12]. 如果按 1.4 计算,雨水化学组分中水溶性有机物(DO)比例为 30.6% [$\text{DO}\% = 100\% \times 1.4 \times \text{DOC} / (1.4 \times \text{DOC} + \text{总离子浓度})$],这表明,雨水中的有机物也是雨水化学组分的重要组成部分.

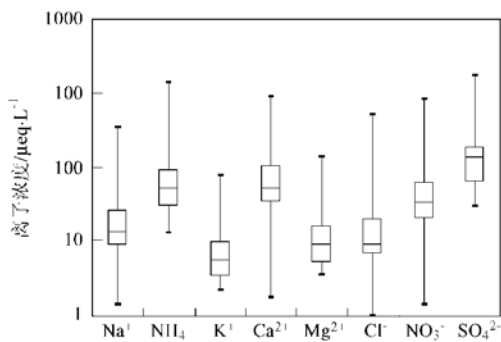


图 2 主要离子分布

Fig. 2 Concentration distribution of main ions

为了更好地揭示雨水中各离子的相互关系和可能来源, 将各离子之间的皮尔森相关系数矩阵列于表 2. 从表 2 看出, 主要酸性离子 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的相关系数为 0.76, 这可能是因为它们的前驱物 SO_2 和 NO_x 有一定的共同来源以及它们在光化学反应中有相似的化学途径. 在主导性离子中, NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 的相关性最好, 其相关系数为 0.91, 这说明雨水中的 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 主要来源于气溶胶中 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. NH_4^+ 和 NO_3^- 之间的相关性不如 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} , 这可能是因为任何环境的 $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ 系统中, 可利用的 NH_3 都会优先和 H_2SO_4 反应生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4HSO_4 , 剩余的才会和 HNO_3 反应生成 NH_4NO_3 ^[13]. 但所有雨水样品中的 $[\text{NH}_4^+]/([\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-])$ 比值都小于 1, 这表明雨水中 NH_4^+ 不足以平衡 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的浓度, SO_4^{2-} 和 NO_3^- 还有其它的来源. 因为一般扬尘中都含有丰富的 CaCO_3 、 CaO 等碱性物质, 这些剩余的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 可能来源于在降雨过程中部分自由酸 H_2SO_4 、 HNO_3 与碱性扬尘反应后的产物. 表 2 显示, 雨水中 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的相关系数分别是 0.69 和 0.57, 它们之间的相关性也支持了上述假设. 而 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的相关性不是很高可能是因为广州地区植被覆盖率高, 并且降雨充沛, 大气中的扬尘浓度一般较低的缘故. 与扬尘反应后剩余的自由酸 H_2SO_4 和 HNO_3 以及雨水中溶入的一些有机酸最终导致了酸雨的形成.

其它离子中, $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ 是相关性最好的离子对, 一般雨水中的 Na^+ 都被认为是来源于海盐气溶胶, 这说明广州地区雨水中的 Na^+ 和 Cl^- 主要由海盐气溶胶提供, 但雨水中 Na^+ 和 Cl^- 的浓度并不

高. 因此, 海盐粒子不是广州地区气溶胶的主要来源. K^+ 一般被认为来源于植物燃烧, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 主要来源于植物排放, 广州地区雨水中 K^+ 和 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 浓度都比较低, 这说明广州地区大气中植物来源的气溶胶也很少.

表 2 雨水中各离子的相关性

Table 2 Corefficiency among the major ions in rainwater

	Na^+	NH_4^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
Na^+	1							
NH_4^+	0.76	1						
K^+	0.77	0.65	1					
Ca^{2+}	0.59	0.47	0.62	1				
Mg^{2+}	0.77	0.65	0.55	0.73	1			
Cl^-	0.92	0.87	0.69	0.61	0.79	1		
NO_3^-	0.61	0.80	0.75	0.57	0.60	0.68	1	
SO_4^{2-}	0.80	0.91	0.70	0.69	0.78	0.86	0.76	1

2.3 广州地区雨水 pH 值及主要化学组成的时间变化

图 3 列出了采样期间广州地区雨水的 pH 值、4 种主导性离子浓度和 DOC 浓度的各月平均值. 图 3 显示, 采样期间干季的月平均 pH 值高于湿季, 这说明广州地区湿季的酸雨污染比干季更为严重. 最高月平均 pH 值为 5.47, 出现在 2004-02, 该月对应的主导性离子浓度总和最小, 为 201.37 $\mu\text{eq/L}$. 最低月平均 pH 值为 3.90, 出现在 2004-09, 该月的 NO_3^- 月平均浓度为全年最高, 并且 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 仅为 1.14, 这说明高浓度 NO_3^- 可能是导致该月雨水酸度很高的重要原因.

图 3 显示, 除 2004-02, 干季各主导性离子的月平均浓度普遍大于湿季, 这主要是因为广州地区干湿季分明, 湿季丰沛雨水对雨水化学组成的稀释作用. 在各主导性离子之间, 月平均浓度的变化趋势也有所不同, NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 的最高月平均浓度出现在 2004-03, 而 Ca^{2+} 和 NO_3^- 的最高月平均浓度分别发生在 2003-12 和 2004-09. Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 的最低月平均浓度都出现在 2004-02, NO_3^- 和 NH_4^+ 的最低月平均浓度则是出现在 2004-07. 此外, 干湿季离子浓度的分布情况也有所不同, 干季 SO_4^{2-} 浓度变化趋势与 Ca^{2+} 浓度曲线相似; 但在湿季, SO_4^{2-} 浓度曲线更为接近 NH_4^+ 浓度曲线, 这说明干湿季雨水中主导性酸性离子 SO_4^{2-} 的来源有所不同. 这可能是因为干季时, 地面比较干燥, 导致含 Ca^{2+} 的扬尘更容易扬起而进入大气气溶胶中, 最终与自由酸反应进入雨水, 而在湿季, 气溶胶中的扬

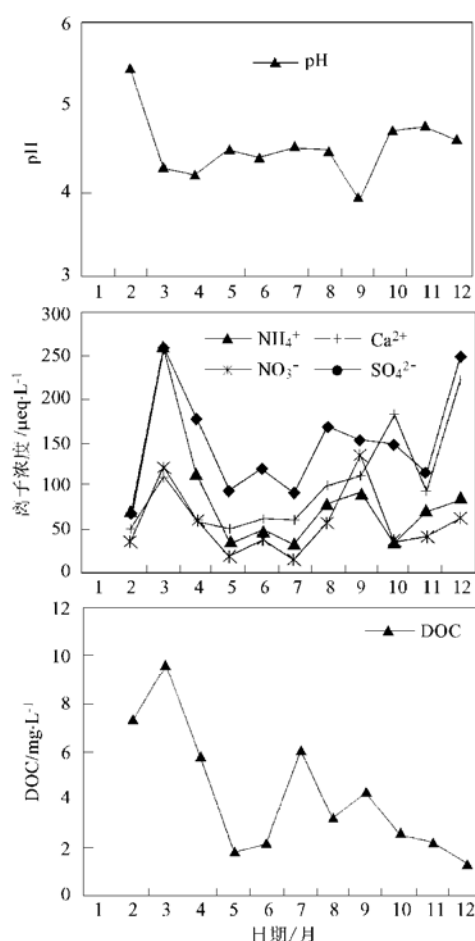


图3 雨水样品月平均 pH 值、主要离子、DOC 月平均浓度分布

Fig. 3 Variation of monthly mean pH value, dominant ionic concentrations and DOC

尘较少, 与自由酸反应的主要是 NH_3 。

雨水中 DOC 的月平均浓度分布与主导性离子并不一致。虽然 DOC 的最高月平均浓度与离子浓

度一样出现在 2004-03, 但其它月份的浓度分布差别很大, 尤其是在下半年, 雨水中 DOC 值逐渐走低并且在 2003-12 达到最低值, 但离子浓度在下半年有走高的趋势, 并且在 2003-12 达到下半年的最高值。雨水中的 DOC 主要来源于植物排放和光化学反应产物, 其中光化学反应产物与离子浓度有很大关系, 但 DOC 月平均浓度的变化趋势和 1a 中植物生命活动趋势更为相似, 这说明雨水中 DOC 可能更多的来源于植物排放。

2.4 雨水酸度的主控因子

一般认为, 雨水化学组成中的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 是主要的酸性离子, 它们的前驱物主要是人为排放的 SO_2 和 NO_x 污染, 雨水中 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 的比值反映了大气中 SO_2 和 NO_x 污染的特征。以往的研究表明广州市雨水中的主导性酸性离子是 SO_4^{2-} 。在本次研究中, SO_4^{2-} 与 NO_3^- 平均浓度的比值为 3.04, 其中有 7 次降雨中的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 比值小于 1, 最小比值为 0.64, 这说明采样期间广州市雨水中的主导性酸性离子仍是 SO_4^{2-} , 但少数情况下, NO_3^- 离子也会成为主导性的酸性离子。Thomas 曾指出雨水中的 NO_3^- 浓度与大气中的 NO_x 浓度成正相关^[14]。显然, 在一些情况下, NO_x 污染已经成为大气污染中的主要物质。表 3 列出了近 20a 来广州市雨水中 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 比值的变化情况^[11]。表 3 显示, 近 20a 广州市中雨水 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 的比值一直保持下降的趋势, 其比值已经从 1985~1989 年的平均值 8.62 下降到 2003~2004 年的 3.04, 这说明近年来广州市大气中的 NO_x 污染相对于 SO_2 污染越来越严重。

表 3 采样期间广州雨水 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 比值与历史记录比较/ $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$
Table 3 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ values of rainwater samples and former records/ $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$

年份	1985~1990	1991~1995	1996	1997	1998	1999	2003-10~2004-09
$\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$	8.62	7.66	5.48	3.56	4.13	3.55	3.04

雨水中的 DOC 主要来源于一些小分子醇和有机酸等, 在雨水化学组分中的含量也比较高, 在本次研究中达到 24.0%。这些水溶性有机质对雨水酸度的影响不可忽略, 图 4 是 90 次雨水样品的 DOC 值与 pH 值的散点图。图 4 显示, 在雨水 pH 值低于 5 时, 雨水中的 DOC 值与 pH 值有明显的负相关趋势, 这表明雨水中的有机物对低 pH 值雨水的酸度有较大贡献。

2.5 碱性扬尘对雨水酸度中和作用

在中国北方降雨中, 雨水酸度被碱性扬尘中的 CaCO_3 和 CaO 中和的现象非常普遍^[6, 15]。在本次对南方城市广州降雨的研究过程中, 也同样观察到了雨水中高浓度的碱性钙离子对雨水酸度的明显中和作用。图 2 显示, 雨水中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 平均浓度之和为 $166.8 \mu\text{eq/L}$, 如果所有这些 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 都来自自由酸, 那么雨水的平均 pH 值为 3.78, 不考虑有机酸的贡献, 也比实际平均 pH 值 4.37 低 0.59 个 pH 单位, 这表明雨水中存在碱中和作用。

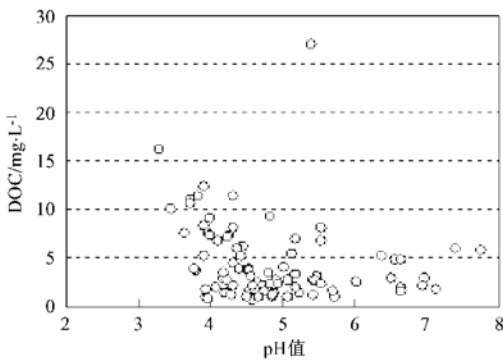


图 4 雨水样品 DOC 与 pH 值关系

Fig. 4 DOC and pH values in rainwater samples

一般报道都认为 NH_3 和(或) CaCO_3 、 CaO 是主要碱性物质. 为了评价各碱性物质对雨水酸度的中和作用, Possanzini 提出的中和因子算法被广泛接受^[16].

$$\text{NF } X_i = \frac{[X_i]}{[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]}$$

式中, NF 为中和因子, X_i 为需要评价的离子, 各离子单位为 $\mu\text{eq/L}$.

各主要碱性物质的中和因子列于表 4. 表 4 显示 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 和 Mg^{2+} 的中和因子分别为 0.42、0.37 和 0.06, 这表明广州雨水中, 起主要中和作用的是碱性扬尘, 其次是人类排放的 NH_3 . 同时扬尘中的碱性物质主要是含 Ca 化合物, 含 Mg 化合物的碱性作用很小.

表 4 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 中和因子 NF

Table 4 NF for Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+

日期	NF(Ca^{2+})	NF(Mg^{2+})	NF(NH_4^+)
2003-10	0.97	0.06	0.20
2003-11	0.59	0.02	0.47
2003-12	0.71	0.03	0.27
2004-01	—	—	—
2004-02	0.48	0.01	0.46
2004-03	0.29	0.03	0.65
2004-04	0.26	0.05	0.48
2004-05	0.45	0.05	0.28
2004-06	0.39	0.09	0.31
2004-07	0.59	0.09	0.31
2004-08	0.45	0.07	0.36
2004-09	0.38	0.05	0.32
加权平均	0.42	0.06	0.37

3 结论

(1) 采样期间广州地区雨水 pH 值在 3.29~7.75 之间, 酸雨频率高达 85%, 近年来文献所报道的广州地区酸雨频率降低的趋势有所改变.

(2) 雨水中各离子浓度顺序为: $\text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$, 其中 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 和 Ca^{2+} 是雨水中的主导性离子. 另外, 雨水中的有机物约占总化学组分的 30.6%.

(3) 雨水中各化学组分浓度变化范围都较大, 各离子浓度月平均值变化明显; 主要酸性离子 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的平均比值为 3.04, 保持了近年来的递减趋势; 值得注意的是少数样品中出现了 NO_3^- 浓度高于 SO_4^{2-} 离子的现象.

(4) 雨水酸度的主控因子还是 SO_4^{2-} , 但 NO_3^- 和水溶性有机物对酸度的影响不可忽略. 对雨水酸度起主要中和作用的是扬尘中高浓度碱性含钙化合物, 其次是自然源和人为排放的 NH_3 .

参考文献:

[1] Terada H, Ueda H, Wang Z F. Trend of acid rain and neutralization by yellow sand in east Asia—a numerical study [J]. Atmospheric Environment, 2002, 36: 503~509.

[2] Wang W X. Short communication on acid rain formation in China[J]. Atmospheric Environment, 1996, 30(23): 4091~4093.

[3] 沈志来, 吴玉霞, 黄美元, 等. 我国重酸雨地区云水化学观测研究[J]. 科学通报, 1996, 41(4): 338~340.

[4] Lee B K, Hong S H, Lee D S. Chemical composition of precipitation and wet deposition of major ions on the Korean peninsula[J]. Atmospheric Environment, 2000, 34: 563~575.

[5] Hu G P, Balasubramanian R, Wu C D. Chemical characterization of rainwater at Singapore[J]. Chemosphere, 2003, 51: 747~755.

[6] 王明星. 大气化学[M]. (第二版). 北京: 气象出版社, 1999. 393~422.

[7] 盛斐君, 齐立文. 广州春季降雨的物理化学特征[J]. 环境科学研究, 1989, 2(1): 31~37.

[8] 毕木天, 陈旦华, 栗欣, 等. 广州市白云山、电视塔春季酸性降水的研究[J]. 环境化学, 1992, 11(6): 26~34.

[9] 谢媚. “九五”广州地区酸雨污染基本特征研究[J]. 环境科学研究, 2002, 15(1): 31~33.

[10] 金腊华. 广州地区酸雨特征及其对植物的影响研究[J]. 城市环境与城市生态, 2002, 15(6): 11~13.

[11] 曾燕君, 陈泽雄. 广州地区 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 比值的变化[J]. 广州环境科学, 2001, 16(3): 18~20.

[12] Turpin B J, Lim H J. Species Contribution to $\text{PM}_{2.5}$ Concentrations: Revising Common Assumptions for Estimating Organic Mass [J]. Aerosol Sci. Technol., 2001, 35: 602~610.

[13] Seinfeld J H. Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution[M]. New York: John Wiley and Sons, 1986. 219.

[14] Thomas J B, Gene L, Francoise M, et al. The relation between NO_x emissions and precipitation NO_3^- in the eastern USA[J]. Atmospheric Environment, 2003, 37: 2093~2104.

[15] Larssen T, Carmichael G R. Acid rain and acidification in China: importance of base cation deposition[J]. Environmental Pollution, 2000, 110: 89~102.

[16] Possanzini M, Buttini P, Dipalo V. Characterization of a rural area in terms of dry and wet deposition[J]. Science of Total Environment 1988, 74: 111~120.