

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第8期

Vol.37 No.8

**2016**

中国科学院生态环境研究中心 主办  
科学出版社 出版



目次

中国地区二次有机气溶胶的时空分布特征和来源分析 ..... 陈卓,刘峻峰,陶玮,陶澍 (2815)

中国民用煤燃烧排放细颗粒物中重金属的清单 ..... 刘海彪,孔少飞,王伟,严沁 (2823)

基于长时间序列的北京 PM<sub>2.5</sub>浓度日变化及气象条件影响分析 ..... 苗蕾,廖晓农,王迎春 (2836)

2004~2015年北京市清洁点臭氧浓度变化特征 ..... 程念亮,李云婷,张大伟,陈添,魏强,孙彤卉,王步英,富佳明,何乐为,程兵芬,皮帅,马立光,崔继宪,孟凡 (2847)

抗战胜利70周年大阅兵期间石家庄大气细颗粒物在线来源解析 ..... 周静博,李治国,路娜,徐曼,杨鹏,高康宁,王建国,靳伟 (2855)

成都平原大气颗粒物中无机水溶性离子污染特征 ..... 蒋燕,贺光艳,罗彬,陈建文,王斌,杜云松,杜明 (2863)

嘉兴市春季一次持续雾霾过程中气象条件与污染物变化特征分析 ..... 沈利娟,王红磊,李莉,吕升,袁婧,张孝寒,章国骏,王翡 (2871)

泉州市大气降尘中金属元素污染特征及来源解析 ..... 张棕巍,胡恭任,于瑞莲,刘贤荣,胡起超,王晓明 (2881)

城市室内灰尘重金属水平、影响因素及健康风险:以贵阳市为例 ..... 李晓燕,汪浪,张舒婷 (2889)

桂林市酸雨变化特征及来源分析 ..... 郭雅思,于爽,黎泳珊,孙平安,何若雪 (2897)

农田土壤施用系列新型氮肥后气态氮(NH<sub>3</sub>和N<sub>2</sub>O)减排效果比较:以夏玉米季为例 ..... 范会,姜姗姗,魏茨,蒋静艳 (2906)

青海南部高原积雪期与生长季高寒草甸土壤CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>和N<sub>2</sub>O通量的观测 ..... 吴建国,周巧富 (2914)

三峡库区香溪河秋末至中冬CO<sub>2</sub>和CH<sub>4</sub>分压特征分析 ..... 张军伟,雷丹,肖尚斌,张成,穆晓辉,刘佳,李迎晨 (2924)

气候变化对于桥水库总磷与溶解氧的潜在影响分析 ..... 张晨,刘汉安,高学平,张文娜 (2932)

三峡库区小流域土地利用结构变化及其氮素输出控制效应:以兰陵溪小流域为例 ..... 吴东,黄志霖,肖文发,曾立雄,韩黎阳 (2940)

入湖河流水质对土地利用时空格局的响应研究:以洱海北部流域为例 ..... 项颂,庞燕,储昭升,胡小贞,孙莉,薛力强 (2947)

库湾营养盐循环对三峡库区营养盐运输的影响:以草堂河为例 ..... 王晓彤,罗光富,操满,王雨春,汪福顺,邓兵 (2957)

农田溪流人工深潭地貌格局暂态存储特征分析 ..... 李如忠,黄青飞,钱靖,殷晓曦,韦林 (2964)

农田排水沟渠水体-底泥中溶质氮分布特征试验研究 ..... 李强坤,胡亚伟,宋常吉,彭聪 (2973)

三峡库区典型消落带土壤微生物生物量碳、氮的变化特征及其影响因素探讨 ..... 柴雪思,雷利国,江长胜,黄哲,范志伟,郝庆菊 (2979)

重金属在河口区潮汐界面与盐度界面响应规律研究 ..... 刘静,郑丙辉,刘录三,马迎群,林岗璇,汪星,夏阳 (2989)

深圳地区全氟辛酸磺酸的环境多介质迁移和归宿行为研究 ..... 崔晓宇,张鸿,罗骥,张若冰 (3001)

柘林湾表层沉积物中有机氯农药的分布特征及生态风险评价 ..... 卫亚宁,潘佳钊,宋玉梅,郭鹏然,王毅 (3007)

北运河水体中荧光溶解性有机物空间分布特征及来源分析 ..... 陈永娟,胡玮璇,庞树江,王晓燕 (3017)

昌邑滨海湿地沉积物的放射性核素水平与环境指示意义 ..... 王启栋,宋金明,李学刚,袁华茂,李宁,曹磊 (3026)

甬醇对南山老龙洞地下水粪便污染的指示 ..... 廖昱,孙玉川,王尊波,梁作兵,张远瞩 (3034)

漳沱河冲洪积扇地下水中酞酸酯的污染现状与分布特征 ..... 昌盛,赵兴茹,刘琰,耿梦娇,乔翠琴 (3041)

雨季不同土地利用下表层岩溶泉中脂肪酸来源分析 ..... 张媚,孙玉川,谢正兰,余琴,赵瑞一,梁作兵 (3049)

Zn系LDHs覆膜改性人工湿地沸石基质除磷机制 ..... 张翔凌,黄华玲,郭露,陈巧珍,阮聪颖,冷玉洁 (3058)

Ce<sup>3+</sup>与Cu<sup>2+</sup>协同强化芬顿体系氧化苯酚的效能与机制研究 ..... 张剑桥,迟惠中,宋阳,罗从伟,江进,马军 (3067)

Pt/生物炭电极反应器处理水中腐殖酸的研究 ..... 丁文川,向星光,曾晓岚,厉晓宇,梁国强, M. M. Mian (3073)

石墨烯-TiO<sub>2</sub>光催化剂复合板制备及其对五氯酚的催化降解 ..... 徐琪,周泽宇,王洪涛 (3079)

单偶氮染料AY17的光催化降解动力学及机制 ..... 阳海,魏宏庆,胡乐天,胡倩,阳立平,刘华杰,易翔,易兵 (3086)

硫自养反硝化处理高含氟光伏废水可行性 ..... 马航,朱强,朱亮,李祥,黄勇,魏凡凯,杨朋兵 (3094)

膜曝气-生物膜反应器生物强化处理阿特拉津废水运行性能 ..... 刘春,于长富,张静,陈晓轩,张磊,杨景亮 (3101)

ABR工艺ANAMMOX耦合短程硝化协同脱氮处理城市污水 ..... 吴鹏,张诗颖,宋吟玲,徐乐中,沈耀良,张婷 (3108)

活性污泥厌氧Fe(III)还原氨氧化现象初探 ..... 李祥,林兴,杨朋兵,黄勇,刘恒蔚 (3114)

低浓度氨氮废水单级自养脱氮EGSB反应器的快速启动 ..... 顾书军,方芳,李凯,刘勇,郭劲松,陈猷鹏,蒋甫阳 (3120)

超低溶解氧条件下的EBPR系统除磷性能 ..... 马娟,宋璐,俞小军,李璐,孙雷军,孙洪伟,李光银 (3128)

活性污泥表面性质对絮凝沉降性能与出水悬浮物的影响 ..... 何志江,赵媛,张源凯,王洪臣,齐鲁,尹训飞,张晓军 (3135)

山东省典型金矿区土壤重金属空间特征分析与环境风险评估 ..... 王菲,吴泉源,吕建树,董玉龙,曹文涛,康日斐,曹见飞 (3144)

电子垃圾拆解区土壤重金属空间异质性及分布特征 ..... 赵科理,傅伟军,叶正钱,戴巍 (3151)

我国18种不同理化性质的土壤对硒酸盐的吸附解吸作用研究 ..... 冯璞阳,李哲,者渝芸,黄杰,梁东丽 (3160)

流动搅动法研究针铁矿对亚砷酸盐的吸附特征 ..... 李鑫,杨军,饶伟,王代长,杜光辉,化党领,刘世亮,刘红恩 (3169)

聚羧基铝柱撑硅藻土的制备及其对水溶液中Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>的吸附特性 ..... 朱健,雷明婧,王平,张伟丽,陈仰 (3177)

新型污泥基吸附材料制备及其氨氮去除性能评价 ..... 王文东,刘荟,张银婷,杨生炯 (3186)

纳米复合水凝胶的制备及其对重金属离子的吸附 ..... 朱倩,李正魁,张一品,韩华杨,王浩 (3192)

鼠李糖脂与β-环糊精复合提取预测污染土壤中PAHs的生物有效性 ..... 张亚楠,杨兴伦,卞永荣,谷成刚,王芳,王代长,蒋新 (3201)

不同磷水平下丛枝菌根真菌对纳米氧化锌生物效应的影响 ..... 景新新,苏志忠,邢红恩,王发园,石兆勇,刘雪琴 (3208)

中美水生生物基准受试物种敏感性差异研究 ..... 王晓南,闫振广,余若祯,王婉华,陈丽红,刘征涛 (3216)

贫营养和痕量抗生素对质粒抗生素抗性适应度代价的影响 ..... 林文芳,陈胜,万堃,王春明,林惠荣,于鑫 (3224)

不同氨水平下间作对玉米土壤硝化势和氨氧化微生物数量的影响 ..... 吕玉,周龙,龙光强,汤利 (3229)

《环境科学》征订启事(3025) 《环境科学》征稿简则(3057) 信息(3072, 3085, 3143)

# 桂林市酸雨变化特征及来源分析

郭雅思<sup>1,2</sup>, 于爽<sup>2\*</sup>, 黎泳珊<sup>3</sup>, 孙平安<sup>2</sup>, 何若雪<sup>1,2</sup>

(1. 西南大学地理科学学院, 重庆 400715; 2. 中国地质科学院岩溶地质研究所/国土资源部、广西岩溶动力学重点实验室, 桂林 541004; 3. 桂林市环境监测中心站, 桂林 541002)

**摘要:** 对桂林市 2008~2011 年共 396 个降水样品 pH 值统计表明, 桂林市酸雨具有明显的季节性差异, 夏季酸雨污染程度较低, 冬春两季最为严重; 对其中 44 个降水样品做离子分析, 通过计算中和因子(NF)分析 2008 年酸雨程度低主要是  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{Ca}^{2+}$  等碱性离子中和所致, 相对酸度 FA 达到 0.006, 表明有 99.4% 酸性离子被中和; 通过富集因子(EF)分析降水中主要离子来源,  $\text{Cl}^-$  和  $\text{Na}^+$  主要为海洋来源,  $\text{Ca}^{2+}$  主要为地壳来源,  $\text{K}^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  主要为人为来源; 最后通过 Hysplit 后向轨迹模拟分季节对 2010 年强酸雨水汽来源进行追踪, 聚类, 分析桂林市酸雨受区域输送的影响, 确定致酸物质的 3 个主要源地: ① 东北向的江西、安徽、湖南、湖北等省份的工业集中、人口密集地区, 来源于这些地区的气团春季占到 19%, 夏季 26%, 秋季 19%, 冬季由于盛行东北风, 占到 36%; ② 东南方向的广东省尤其珠三角地区, 来源于西太平洋的气流经过此地到达桂林, 春季占到 19%, 秋季占到 33%, 冬季占到 36%; ③ 西南向的南宁、柳州等本省城市, 春季所有的强酸雨水汽团都汇合到桂林的西南侧, 经南宁、柳州抵达桂林, 夏季直接受西南季风的控制, 来自印度洋的水汽径直抵达桂林占到 75%, 秋季途经该地的西南向气流占到 14%, 冬季 63%.

**关键词:** 桂林; 岩溶; 酸雨; 水化学特征; 离子来源; 后向轨迹模拟

中图分类号: X517 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)08-2897-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.08.010

## Chemical Characteristics and Source of Acid Precipitation in Guilin

GUO Ya-si<sup>1,2</sup>, YU Shi<sup>2\*</sup>, LI Yong-shan<sup>3</sup>, SUN Ping-an<sup>2</sup>, HE Ruo-xue<sup>1,2</sup>

(1. School of Geographical Sciences, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. Key Laboratory of Karst Dynamics, Ministry of Land and Resources & Guangxi; Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Guilin 541004, China; 3. Guilin Environment Monitoring Center, Guilin 541002, China)

**Abstract:** A total of 396 rainwater samples of Guilin from 2008 to 2011 were collected and analyzed for pH, 44 of which were analyzed for major ions. The analysis of pH values showed the obvious seasonal variation of acid rain in Guilin. The pollution level of summer was lower than those in other seasons, while the pollution levels in winter and spring were the highest. The investigation of fractional acidity(AF) and neutralization factors(NF) indicated that low acid rain pollution level in 2008 was caused by alkali neutralization, especially  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{Ca}^{2+}$ . Studies of the origins of major ions showed that  $\text{Cl}^-$  and  $\text{Na}^+$  were mainly from sea,  $\text{Ca}^{2+}$  was mainly from the crustal dust while  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$  were mainly originated from anthropogenic source. Finally, the effect of regional transportation on acid rain of Guilin was analyzed and 3 originations of acid-causing substance were oriented by an air trajectory clustering methodology based on hysplit-4 and a clustering algorithm including ① Jiangxi, Anhui, Hunan and Hubei, with high population densities, these regions contributed 19% air mass in spring, 26% in summer, 19% in autumn and 36% in winter due to the northeast wind; ② Pearl River Delta, with airflow from west Pacific passing before arriving Guilin, contributing 19% in spring, 33% in autumn and 36% in winter; ③ Nanning, Liuzhou. All strong acid rain vapor air mass converged in southwest Guilin in spring, and arrived in Guilin passing Nanning and Liuzhou. In summer, under the direct control of southwest monsoon, the vapor from Indian Ocean directly arrived in Guilin, accounting for 75%. The southwest airflow passing these cities accounted for 14% in autumn and 63% in winter.

**Key words:** Guilin; karst; acid rain; hydrochemical characteristics; origin of ions; backward trajectory simulation

酸雨是指人类活动排放的  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  等酸性气体进入大气后经过各种物理化学过程, 使雨、雾、雪和雹等酸化导致的酸性湿沉降, 通常是指  $\text{pH} < 5.6$  的大气降水, 是仅考虑  $\text{CO}_2$  在蒸馏水中达到饱和的简单化学定义<sup>[1]</sup>. 大气酸化和酸雨、大气中臭氧引起的全球化学系统的变化、生态环境的不均衡性和温室气体引起的气候变化被认为是人类 21 世纪所面临的 4 个主要环境问题<sup>[2]</sup>. 根据 2014 年《中

国环境状况公报》所发布数据<sup>[3]</sup>, 当前我国酸雨区主要分布在长江以南-青藏高原以东地区, 主要包括

收稿日期: 2016-01-28; 修订日期: 2016-03-29

基金项目: 地质调查项目 (121201237000160002, 121201107000150003); 国家自然科学基金项目 (41402324, 41402238); 广西自然科学基金项目 (2014GXNSFBA118228)

作者简介: 郭雅思(1992~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为地球水文化学, E-mail: Guoyasi\_527@163.com

\* 通讯联系人, E-mail: yushi@karst.ac.cn

浙江、江西、福建、湖南、重庆的大部分地区以及长三角、珠三角地区,当前酸雨情况相对于 90 年代的大面积扩散,已呈现出很大程度地改善,但长江以南地区仍属于全球强酸雨中心<sup>[4]</sup>. 酸雨形成不但受到局地致酸物质的影响,同时高空中酸性物质还可以通过大气输送影响到数百至数千公里的酸雨形成,区域输送被认为是造成区域酸雨加重的重要原因<sup>[5,6]</sup>. Huang 等<sup>[7]</sup>利用污染物输送模式模拟了中国冬夏季硫沉降与跨地区输送特征,发现冬季在长江中下游地区有一个明显的 SO<sub>2</sub> 外来源输送辐合带. Wang 等<sup>[8,9]</sup>对中国酸雨形成机制进行了系统地研究,指出南方重污染城市酸雨主要来源于城市大气污染物的局地冲刷,而乡村清洁地区的酸性降水则来源于大气污染物的中长距离传输,在南方重酸雨区,中长距离污染物传输的叠加成为南方大部分地区酸雨的决定性来源.

桂林市位于广西东北部的湘桂走廊,当地无重工业分布,致酸物质输入量少,但毗邻华中、西南、广东珠三角等重酸雨区,受周边地区影响明显. 黄蕙青等<sup>[10]</sup>从气象学角度分析了广西主要城市酸雨变化特征下的大气环流特征, Yu 等<sup>[11]</sup>、张红波等<sup>[12]</sup>从水化学角度比较分析了桂林大气降水与非岩溶区降水的水化学特征,降水化学特征对大气中的不同污染来源起到一定的指示作用,刘超等<sup>[13]</sup>分析了桂林市区大气气溶胶组分的酸化缓冲作用,黄奇波等<sup>[14]</sup>分析了酸雨对桂林地区碳汇效应的影响,在硫酸参与下桂林地区碳汇效应将减少 13.04%,但关于桂林酸雨与周边区域的联系研究有待加强,本研究利用 2008~2011 年桂林市降水数据,分析桂林市酸雨的变化特征及其原因,并对 2010 年(研究时段中酸雨情况最为严重)桂林强酸性降水气团进行后向轨迹模拟,讨论周边区域对该地区酸雨的影响.

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区概况

桂林市位于广西壮族自治区东北部(图 1),与湖南省相邻,地理坐标为 109°36′~111°29′E 和 24°15′~26°23′N,属中亚热带季风气候,年均温 18.9℃,年均降水量 1949.5 mm. 地层为上古界中泥盆统东岗岭组至下石炭统,主要为浅海相碳酸盐岩,厚达 4622 m,岩溶地貌发育,属南岭的越城岭与海洋山之间的湘桂走廊的入口端,是北方寒冷气流进入广西境内的主要通道.



图 1 桂林研究区

Fig. 1 Research area of Guilin

### 1.2 采样方法

采样点设置于桂林市七星区龙隐小学,水样采集从每天 09:00 到次日 09:00,周期为 2008 年 1 月 1 日至 2011 年 12 月 31 日,共 396 个样品,春季 178 个,夏季 115 个,秋季 55 个,冬季 48 个. 降水以及降雨量通过 APS-3A 型降水降尘自动采样器收集和监测,仪器配置有标准雨量筒和降水自动采集器,自动监测降雨量和采集降水. 降水停止后,通过德国 WTW 公司生产的水化学自动监测仪(pH/cond340i 测试仪)对降水的 pH 值、电导率(EC)等水化学参数进行现场测定,分辨率分别为 0.01pH 单位、0.01  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . 同时对大于 5 mm 降雨进行采样分析(频率每月 1~2 次),共 44 个简分析样品,其中 2008 年 9 个,2009 年 12 个,2010 年 12 个,2011 年 11 个. 将采集的水样用 0.45  $\mu\text{m}$  醋酸纤维滤膜过滤,然后用处理过的聚乙烯瓶分装,样品测试前放置于 4℃ 的冰箱中冷藏保存. 阳离子(K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)用戴安 ICS1500 离子色谱仪分析,阴离子(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、F<sup>-</sup>和 Cl<sup>-</sup>)用万通 MIC 离子色谱仪分析.

### 1.3 气流轨迹分析与聚类方法

使用混合单粒子拉格朗日积分传输、扩散模式(Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory, HYSPLIT),版本为 4.8,数据来源为美国国家环境预报中心(NCEP)全球数据同化系统(GDAS),分季节模拟桂林 2010 年的强酸雨(pH < 4.5)日的气流轨迹,设定轨迹起始点为桂林市中心(E110.17°, N25.16°),设定起始高度为 1500 m,采雨时段为北京时间 09:00 到次日 09:00,选取一个降雨日中的 4 个时刻(北京时间 09:00、17:00、次日 01:00、次日 07:00,对应的 UTC 时间为 01:00、09:00、17:00、23:00)进行后向轨迹的模拟.

### 1.4 数据处理

酸雨的年、月平均 pH 值采用氢离子浓度雨量

加权法,各离子平均值同样为雨量加权平均值 VWM:

$$[\text{H}^+]_{\text{VMW}} = \frac{\sum_{i=1}^n [\text{H}^+] \times V_i}{\sum_{i=1}^n V_i}$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$$

式中,  $[\text{H}^+]$  为第  $i$  次降水  $\text{H}^+$  浓度, 单位为  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $V_i$  为第  $i$  次降水的降雨量, 单位为 mm.

酸雨:  $\text{pH} < 5.6$ , 强酸雨:  $\text{pH} < 4.5$ .

文中的季节划分为春季(3、4、5月), 夏季(6、7、8月), 秋季(9、10、11月), 冬季(12、1、2月).

根据自然水体为电中性原理, 常用阴阳离子电荷平衡来评价样品数据的可靠性. 此次采集的 44 个雨水筒分析样品阴离子的总电荷数 ( $\text{TZ}^- = 2\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{Cl}^- + \text{F}^-$ ) 为  $197.6 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ , 与阳离子电荷总数 ( $\text{TZ}^+ = 5\text{Ca}^{2+} + \text{NH}_4^+ + \text{Na}^+ + 2\text{Mg}^{2+} + \text{K}^+$ )  $183.14 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$  的比值为 1.08, 基本达到电荷平衡, 阴阳离子线性相关见图 2.

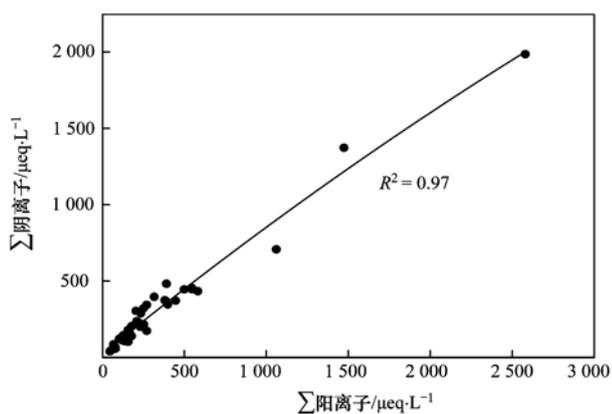


图2 阴阳离子相关性

Fig. 2 Linear regression of sum of cation vs. sum of anions

## 2 结果与讨论

### 2.1 时间变化

有研究表明, 在没有人干预的情况下, 由于溶解了天然的  $\text{CO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  和  $\text{SO}_2$ , 大气降水的 pH 也会呈现酸性, 数值范围表现为  $5.0 \sim 5.6$ <sup>[15,16]</sup>. 2008 ~ 2010 年酸雨呈加重趋势, 2011 年出现好转, 2008 年酸雨程度低, pH 均值为 5.27, 酸雨频率和强酸雨频率分别为 48.5%、14.9%, 2010 年酸雨情况最严重, pH 均值达到 4.53, 接近强酸雨值, 酸雨频率为 94.9%, 将近为 2008 年的两倍, 强酸雨频率为 55.9%. 图 3 为桂林市 2008 ~ 2011 年降水 pH 值、酸雨频率、强酸雨频率平均值的逐月分布情况, 从中数

据可以看出, 桂林酸雨具有明显的季节性差异, 夏季相对于冬春季酸雨污染程度低, 这也是我国大部分地区尤其是南方地区普遍存在的酸雨时间分布特征<sup>[17]</sup>, 与夏季降水量增多起到的稀释作用有很大关系, 谢志清等<sup>[18]</sup>认为中国南方强酸雨时空变化与该区域季节降水量显著增减存在很好的对应关系. 强酸雨频率和酸雨频率的变化趋势大体一致, 两者与 pH 值的变化趋势基本相反. 酸雨频率在夏秋季节变化幅度剧烈, 除 7、8 月以外, 全年酸雨频率偏高, 酸性降水均占到七成以上. 春季酸雨频率与强酸雨频率持续下降, 对应的 pH 值持续上升, 7、8 月的酸雨频率和强酸雨频率均呈现最低值, 分别为 51.28%、35%、5.13%、5%, 与此对应的 pH 值出现峰值, 为 5.24、5.41, 9 月酸雨频率和强酸雨频率急剧上升, pH 最低值、酸雨频率与强酸雨频率的峰值均出现在冬春季, pH 在 12 月最低, 为 4.26, 3 月酸雨频率最高, 为 87.79%, 1 月强酸雨频率最高, 74.07%, 与广州的酸雨季节性变化特征基本一致<sup>[19]</sup>.

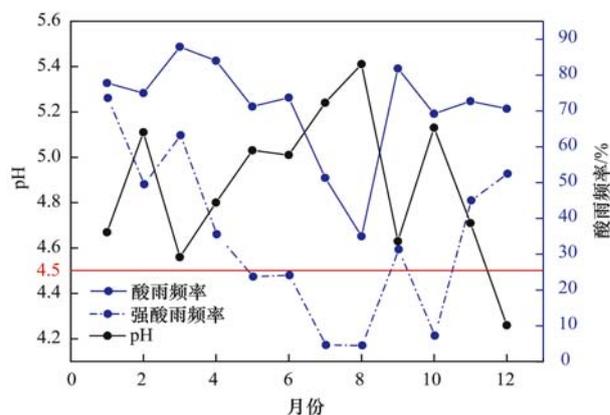


图3 酸雨程度逐月变化情况

Fig. 3 Monthly variation of intensity and frequency of acid rain, serious acid rain in Guilin

### 2.2 酸雨频率分布

4 年中 2008 年酸雨程度最低, pH 均值达到 5.27, 故选取 2008 年降水进行中和分析. 通常降水值偏高可归结为两种可能: ①酸性离子缺乏, 降水中缺乏  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  等酸性离子; ②大气中碱性物质的输入中和了酸性离子, 由于大气中碱性悬浮颗粒物的大量削减使酸雨成因研究更为复杂<sup>[20]</sup>. 假定降水中所有的  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  是以  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{HNO}_3$  的形式存在, 在被大气中的其它碱性物质中和之前, 计算得 2008 ~ 2011 年降水的 pH 值应为 3.78, 而实际测算的结果为 4.91, 说明部分酸被中和掉. 选择对 2008 年共 101 场降水的 pH 值分布进行统计, 如图 4 所示, 54% 的降水为非酸性降水, 全年降水的加权平

均值为 5.27。桂林属于酸雨控制区,其大气降水的大背景为酸性,选取重庆、长沙、贵阳、南宁等西南、华南重酸雨区以及丽江玉龙雪山全球内降水背景点与桂林 2008 年降水数值进行对比(表 1),桂林的 pH 值最高,但同时  $\text{SO}_4^{2-}$  与  $\text{NO}_3^-$  等致酸离子的含量与  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  等中和离子的含量都很高,将酸性离子与中和离子进行相关性分析,如图 5 所示,相关系数达到 0.94,因而初步推测 2008 年桂林降水值偏高不是因为酸性离子缺乏而是碱性物质的中和效应。

进一步,通过计算相对酸度 FA (fractional

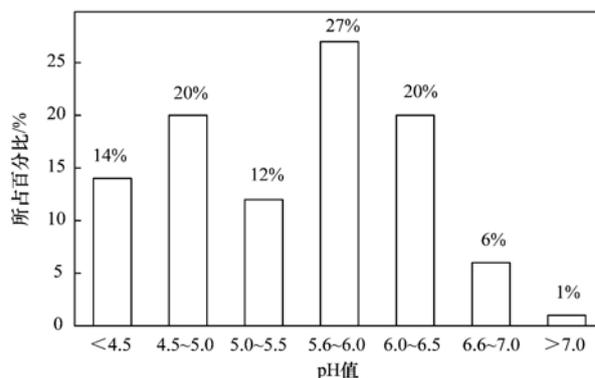


图 4 2008 年降水 pH 频率分布

Fig. 4 Frequency distribution of pH (2008)

表 1 2008 年桂林同其它城市降水化学成分比较/ $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 1 Comparison of the major ions concentration in Guilin with other sites/ $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$

地区	pH	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NH}_4^+$	$\text{K}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$
桂林	5.27	36.44	55	257	120.46	9.2	8.58	186.76	18.64
丽江 <sup>[21]</sup>	4.99	0.13	2.3	9.0	6.8	1.6	0.9	4.6	1.8
重庆 <sup>[22]</sup>	4.6	40.3	43.2	210.9	386.6	15.2	69.8	103.6	6.6
长沙 <sup>[23]</sup>	3.78	18.03	27.74	215	76.67	9.72	18.26	139.72	13.16
贵阳 <sup>[24]</sup>	4.5	21.2	48.2	198	—	11	4	114	26
南宁 <sup>[25]</sup>	4.91	19.09	15.32	213.4	60.18	7.79	12.67	111.78	10.46

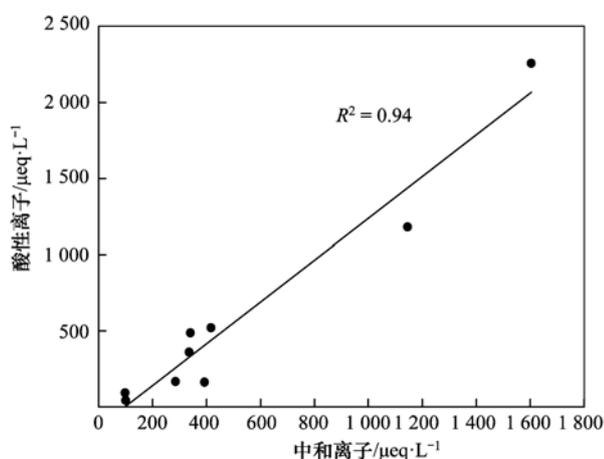


图 5 致酸离子、中和离子相关性

Fig. 5 Linear regression of acidic ions vs. neutralized ions

acidity)<sup>[26]</sup> 即  $[\text{H}^+]/[\text{NO}_3^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}]$  的值来评价降水中酸性离子的中和状况,式中各离子浓度单位为  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,当比值等于 1 时,表明所有的  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  没有发生中和。本次研究中,  $\text{FA} = 0.006$ ,表明降水中的  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  产生的酸度有 99.4% 被碱性离子中和掉,据之前研究,通常将其归因于  $\text{NH}_3$  和  $\text{CaCO}_3$  的作用<sup>[27]</sup>。计算中和因子 NF (neutralization factor)<sup>[28]</sup> 即  $X_i/[\text{NO}_3^- + 2\text{SO}_4^{2-}]$ ,可进一步评价降水中各碱性离子在中和作用中的贡献,式中  $X_i$  表示降

水中各碱性离子浓度,单位为  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,计算显示  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  的中和因子分别为 0.386、0.299、0.029 5 和 0.029 9,说明  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{Ca}^{2+}$  是最主要的中和离子, $\text{NH}_4^+$  除了禽畜养殖、农业耕作等生产生活来源外,喀斯特碱性土壤也可能是大气  $\text{NH}_3$  的一个重要来源<sup>[29]</sup>,与桂林的岩溶背景相一致。

### 2.3 离子来源

富集因子 (EF) 常用于分析降水中离子的来源<sup>[30]</sup>,该手段是基于比较大气气溶胶或降水中离子浓度比率与参照物中相同离子的比率来判断离子来源。通常,由于将 Na 默认为纯海洋来源,将其作为海洋来源的参照物<sup>[31]</sup>,Ca 与 Al 作为典型的亲石元素,土壤是其主要的自然来源,在土壤中的组成也几乎不发生变化,因此常用来作为陆源参照物<sup>[32]</sup>,海水富集系数 ( $\text{EF}_{\text{seawater}}$ ) 和土壤富集系数 ( $\text{EF}_{\text{soil}}$ ) 的计算公式分别如下:

$$\text{EF}_{\text{seawater}} = [X/\text{Na}^+]_{\text{rainwater}}/[X/\text{Na}^+]_{\text{seawater}}$$

$$\text{EF}_{\text{soil}} = [X/\text{Ca}^{2+}]_{\text{rainwater}}/[X/\text{Ca}^{2+}]_{\text{soil}}$$

式中,  $X$  代表需要进行比对的不同离子浓度,单位为  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[X/\text{Na}^+]_{\text{seawater}}$  为海洋中各离子浓度与  $\text{Na}^+$  的比值,数据见文献<sup>[31]</sup>,  $[X/\text{Ca}^{2+}]_{\text{soil}}$  为土壤中各离子浓度与  $\text{Ca}^{2+}$  的比值,数据见文献<sup>[33]</sup>,桂林降水计算结果如表 2 所示。

表 2 桂林降水中各离子富集系数计算结果

Table 2 Enrichment coefficient of ion components of atmospheric precipitation relative to the sea water and soil

项目	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
[X/Na <sup>+</sup> ] <sub>seawater</sub>	—	0.021 8	0.043 9	0.227	1.16	0.125	—
[X/Na <sup>+</sup> ] <sub>rainwater</sub>	—	0.44	6.19	0.70	1.52	9.45	—
EF <sub>seawater</sub>	—	20.18	141	3.08	1.31	75.6	—
[X/Ca <sup>2+</sup> ] <sub>soil</sub>	0.569	0.504	—	0.561	0.003 1	0.018 8	0.002 1
[X/Ca <sup>2+</sup> ] <sub>rainwater</sub>	0.16	0.07	—	0.11	0.25	1.53	0.47
EF <sub>soil</sub>	131.84	0.14	—	0.2	80.65	81.38	223.81

海源的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 可以忽略不计,因此,对 Cl<sup>-</sup>、Mg<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 进行了海源的 EF 值计算,对 K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 进行陆源的 EF 值计算,当 EF 值远大于 1 的时候,则认为该离子相对于参考离子被富集,当 EF 值远小于 1,表明降水的离子组成相对于参考离子被稀释. Cl<sup>-</sup> 的 EF<sub>seawater</sub> 值是 1.31,EF<sub>soil</sub> 值是 80.65,这表明 Cl<sup>-</sup> 的主要来源为海洋. Ca<sup>2+</sup> 的 EF<sub>seawater</sub> 是 141,表明其主要来源为陆源. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的 EF<sub>seawater</sub> 和 EF<sub>soil</sub> 分别为 75.6 和 81.38,两者均远大于 1,表明土壤来源和海洋来源基本都可以忽略,所以 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 主要是人为来源. 通常,NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的海洋来源非常少,基本忽略,EF<sub>soil</sub> 为 223.81,据此判断 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 主要也是人为来源. Mg<sup>2+</sup> 和 K<sup>+</sup> 的计算结果显示可能被海水稀释,被土壤富集,Mg<sup>2+</sup> 部分来源于海洋,土壤来源也相当可观,但仅通过富集系数来判断来源,难以进行深入讨论. 通过计算雨水中各离子的海盐部分(SSF)和地壳部分(CF)来进一步判断各离子海洋来源和地壳源以及人为来源(AF = 1 - SSF - CF)所占的比重,公式如下:

$$SSF(\%) = 100(X/Na^+)_{seawater} / (X/Na^+)_{rainwater}$$

$$CF(\%) = 100(X/Ca^{2+})_{soil} / (X/Ca^{2+})_{rainwater}$$

根据各离子雨量加权均值得到的计算结果如表 3 所示,通常,将 K<sup>+</sup> 视为生物燃料燃烧所得<sup>[34,35]</sup>,常存在于土壤的粗颗粒物以及木料燃烧所释放的细颗粒物中,主要来源于居民取暖做饭以及农业活动,在本次计算中,显示地壳来源占到 92.55%,但事实上,很难将地壳来源中的土壤来源和木质燃烧来源进行区分,对 Ca<sup>2+</sup> 和 K<sup>+</sup> 进行相关性分析,相关系数 R<sup>2</sup> = 0.084,相关性极差,表明 92.55% 中绝大多数为木质燃烧等人为活动释放所得. 44 场降水中 Cl<sup>-</sup> 的各来源比例如图 6 所示,有 14 场降水中的 Cl<sup>-</sup> 主要为人为来源,采样点位于市区,人为来源的 Cl<sup>-</sup> 主要包括如垃圾焚烧,有机化合物的燃烧分解产生 HCl 气体<sup>[36]</sup>,汽车尾气排放(汽油中含有溴氯化物作为添加剂). 观察各场降水中 Cl<sup>-</sup> 的来源比例,一

年内变化幅度大且极不规律,由于 HCl 气体是 Cl<sup>-</sup> 进入大气的主要形式,极易溶于水,难以实现远距离运移,所以影响 Cl<sup>-</sup> 的人为因素主要来自当地排放,年际之间呈现出人为来源逐渐降低的趋势,对当地 Cl<sup>-</sup> 的排放量起到一定指示作用. 通常认为雨水中的 Na<sup>+</sup> 和 Cl<sup>-</sup> 来自于海洋,如图 7 所示,将雨水中的 Cl<sup>-</sup> 与 Na<sup>+</sup> 的比值与海洋中的(Cl<sup>-</sup>/Na<sup>+</sup> = 1.17<sup>[37]</sup>) 进行比较,44 场降水中 33 场降水的比值大于 1.17,这表明除去海洋来源,有相当一部分的 Cl<sup>-</sup> 来源于人为排放,少数较低比值(最低为 0.2)有可能是人为来源的 Na<sup>+</sup> 的参与或者 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 对 Cl<sup>-</sup> 的替换. 事实上,由于桂林降水中高浓度的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (VWM = 126.55) 并且来自陆源的气溶胶中的 Na<sup>+</sup> 极易被雨水冲刷,导致上述两种机制都极有可能发生从而导致较低的比值. Ca<sup>2+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup> 主要为土壤来源,这与桂林的岩溶区背景相一致. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的主要来源为人为来源,占到 96.9%,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 主要源于煤炭燃烧释放的 SO<sub>2</sub> 气体氧化所得. 由于假定 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 不存在海洋来源,所以扣除土壤来源剩余算作人为来源,占到 99.5%,NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的人为来源主要包括燃料燃烧、大气中的化学反应以及汽车尾气排放等,对 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的人为来源进行相关性分析,如图 8 所示,R<sup>2</sup> = 0.86,相关性良好,降水中相关性较好的离子通常有共同的物质来源或经过了相同的化学反应过程<sup>[38]</sup>,可能是由它们相似的化学特性以及 SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>x</sub> 的联合排放所致.

表 3 桂林降水中各离子来源所占比例

Table 3 Source contributions for different ionic constituents in rain water

离子	海洋来源%	地壳来源	人为来源
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.29	1.8	96.9
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	—	0.5	99.5
Cl <sup>-</sup>	82	1.4	16.5
K <sup>+</sup>	7.44	92.55	—
Ca <sup>2+</sup>	1.2	98.8	—

## 2.4 后向轨迹模拟

2010 年是 4 年中酸雨程度最为严重的一年,选

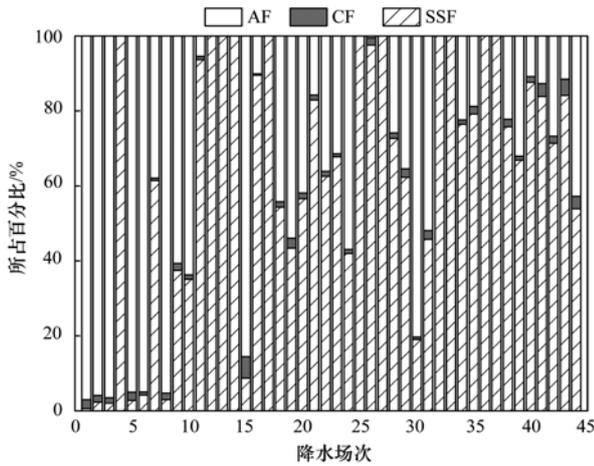


图 6 单次降水中 Cl<sup>-</sup> 来源比例

Fig. 6 Source proportion of Cl<sup>-</sup> in an individual precipitation event

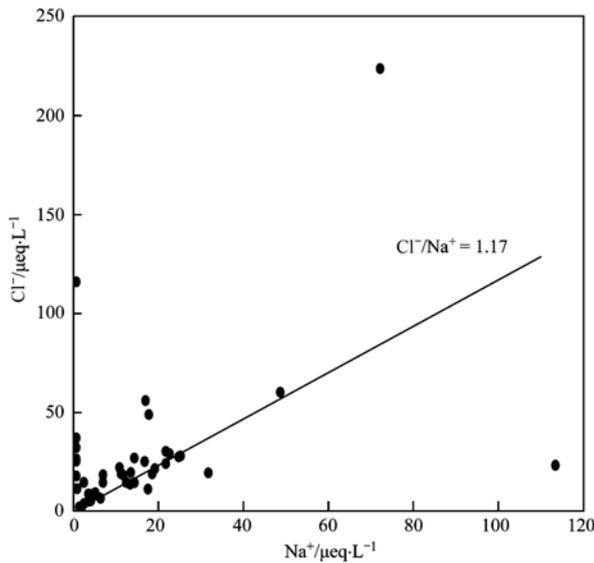


图 7 Cl<sup>-</sup> 与 Na<sup>+</sup> 浓度比率

Fig. 7 Equivalent concentration ratio (Cl<sup>-</sup>/Na<sup>+</sup>)<sub>sea</sub> = 1.17

取对 2010 年强酸雨进行后向轨迹模拟(图 9)确定各季节主要路径如下。

(1) 春季

西南:印度洋→中南半岛→入境广西→南宁→柳州→桂林; 东北-西南:江西九江、南昌→入境广东→珠三角→南宁、柳州等城市→桂林; 东南-西南:北部湾登陆广西→柳州→桂林。

(2) 夏季

西南:中南半岛→入境广西→柳州→桂林; 东北:南昌→长沙→桂林。

(3) 秋季

西南:中南半岛→柳州→桂林; 东北:长沙→桂林; 东南:珠三角→桂林。

(4) 冬季

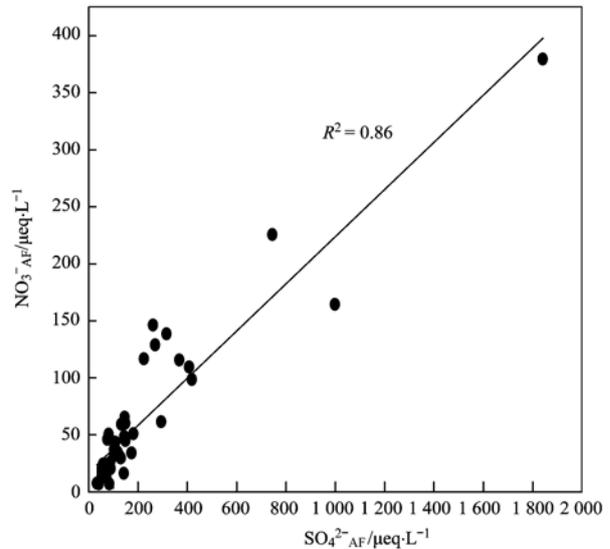


图 8 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 相关性

Fig. 8 Linear regression of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> vs. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

西南:中南半岛→柳州→桂林; 东北-西南:安庆→江西→珠三角→桂林; 东南-西南:海南→北部湾→南宁、柳州→桂林。

观察造成桂林强酸雨的气团运移轨迹及聚类后各簇轨迹 pH 值分布情况(表 4), pH 值低、酸雨频率高的水汽来源往往运移速度较慢、运移高度在 1 500 m 左右或以下, 1 500 m 是 SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>x</sub> 等致酸物质运移的主要高度<sup>[39,40]</sup>, 受近地面影响大, 易于吸收大气污染物。广西为中高纬度环流和低纬度环流、西太平洋和印度洋水汽输送、东南季风和西南季风交汇的过渡区<sup>[10]</sup>, 观察 4 个季节的强酸雨水汽来源轨迹图发现, 有 3 个较为稳定的水汽来源。

(1) 柳州、南宁等地, 位于桂林的西南侧, 工业发达人口稠密, 西南方向的气流绝大部分都路经此地, 尤其其夏半年受西南季风影响大, 如图 9 所示, 春季所有的强酸雨水汽气团都汇合到桂林的西南侧, 经南宁、柳州, 再抵达桂林。夏季直接受西南季风的控制, 来自印度洋的水汽径直抵达桂林占到 75%, 秋季途经该地的西南向气流占到 14%, 冬季 63%。

(2) 江西、湖北、湖南、安徽等省份的工业发达人口稠密地区, 如长沙、武汉、南昌、九江、新余等地, 位于桂林东北向, 较强冷空气南下到达华南地区与暖湿气流交汇时出现降雨天气, 由于大气环流中低层东北气流的作用使降雨区域自北向南移动并伴随着上游的污染物向下游地区输送, 湘桂走廊是冷空气侵入广西的主要通道, 来源于这些地区的气团春季占到 19%, 夏季 26%, 秋季 19%, 冬季由于盛行东北风, 占到 36%。

(3) 广东省尤其珠三角地区,位于桂林东南侧,来源于西太平洋的气流经过此地到达桂林,春季占到 19%,秋季占到 33%,冬季占到 36%,这与之前

董蕙清等<sup>[10]</sup>所研究的热带辐合带、热带气旋带来的降水(一般地面和高空为东南风)出现酸雨的频率较小、pH 值较大并不一致。

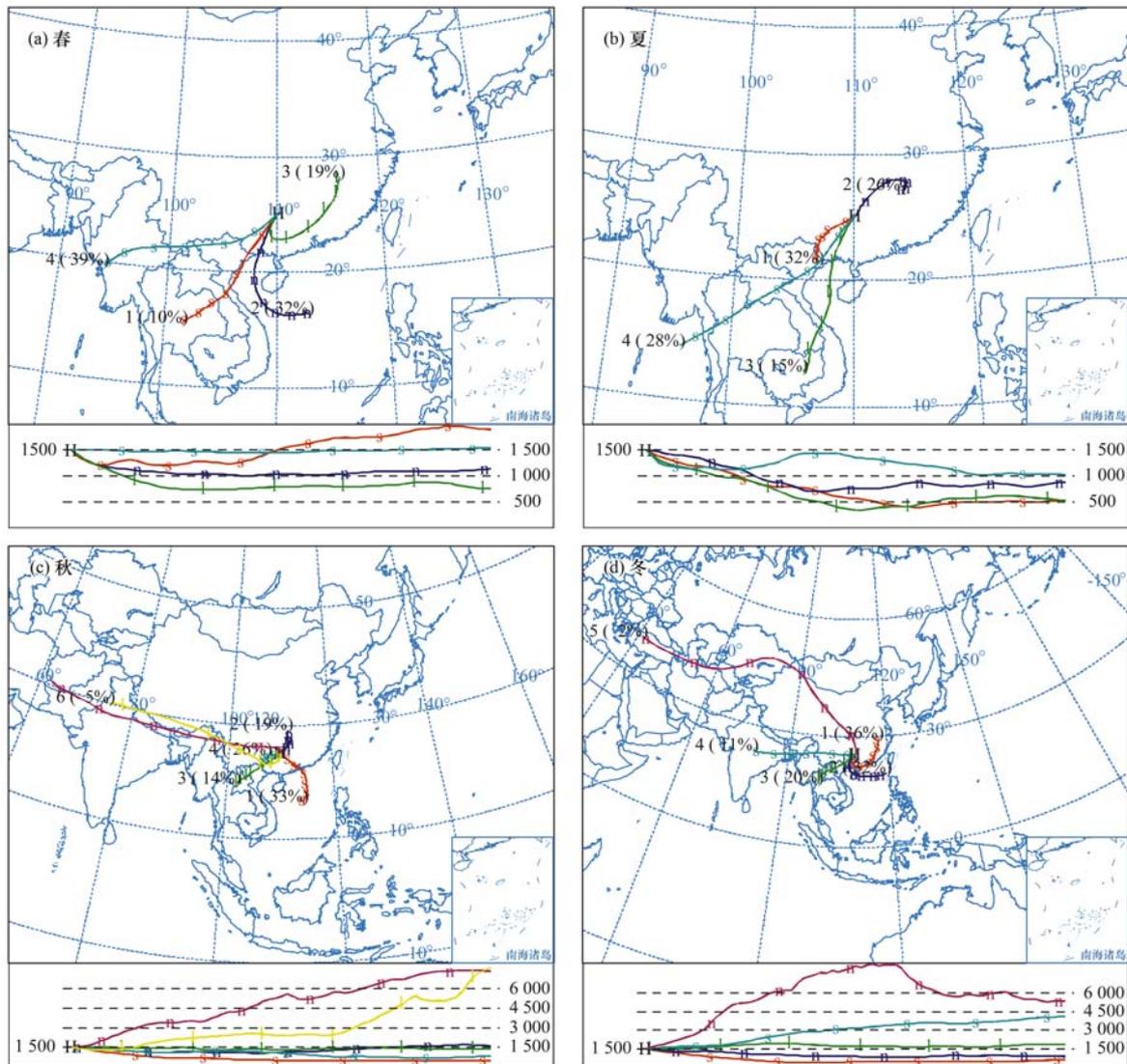


图 9 2010 年强酸雨水汽后向轨迹模拟图(春、夏、秋、冬)

Fig. 9 Clustering graph of the air mass trajectory (spring, summer, autumn, winter)

表 4 聚类轨迹 pH 值季节分布统计

Table 4 Seasonal statistics of the pH of clustering

季节	cluster1		cluster2		cluster3		cluster4		cluster5		cluster6	
	条数及所占比重%	pH 均值										
春	7,10	4.37	23,32	4.11	14,19	3.87	28,39	4.23				
夏	15,32	4.34	12,26	4.32	10,15	4.27	13,28	4.31				
秋	14,33	4.4	8,19	3.82	6,14	4.16	11,26	3.65	2,5	3.89	2,5	4
冬	20,36	4	18,32	3.98	11,20	3.97	6,11	3.61	1,2	4.09		

### 3 结论

(1) 2008 ~ 2011 年桂林市酸雨分布具有明显的季节性特征,夏季尤其 7、8 月酸雨污染程度最

低,冬春两季污染严重,1、3 月酸雨污染程度最重,从 2008 ~ 2010 年酸雨污染逐渐加重,2011 年酸雨程度出现缓和。

(2) 计算结果显示,2008 年降水 pH 值偏高,

99.4%的酸性离子被中和掉,其中 $\text{NH}_4^+$ 和 $\text{Ca}^{2+}$ 中和作用最为明显,中和系数分别为0.386、0.299,所以,研究区2008年酸雨污染程度低主要归因于碱性离子的中和作用。

(3) 2008~2011年桂林市降水中的致酸离子 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{NO}_3^-$ 主要为人为来源, $\text{Ca}^{2+}$ 与 $\text{Mg}^{2+}$ 主要为地壳来源, $\text{Cl}^-$ 有16.5%为人为来源,各场降水之间 $\text{Cl}^-$ 浓度变化幅度较大,但呈现逐年下降的趋势,分析其原因,由于HCl气体极易溶于水,离子浓度与当地人为来源关系密切,逐年下降主要是由于近些年桂林市大气污染防治的力度加大。

(4) 通过分季节对2010年强酸雨水汽来源追踪,观察得出3个较为稳定的致酸物质源地,东北方向主要受江西、安徽、湖北、湖南的工业城市及人口密集区影响,桂林作为桂湘走廊的一部分,是北方冷气流进入广西的主要通道;西南方向主要受柳州、南宁等城市影响,由于夏半年盛行西南季风,西南方向酸雨频率最大;东南方向主要受广东尤其珠三角地区影响。酸雨率高酸雨程度重的水汽轨迹主要分布在1500m以下,易接受地面污染物质。

#### 参考文献:

- [1] 中国气象局. 酸雨观测业务规范[M]. 北京: 气象出版社, 2005.
- [2] Lei X E, Han Z W, Zhang M G, *et al.* Physical, chemical, biological processes and mathematical model on air pollution [M]. Beijing: China Meteorological Press, 1998.
- [3] 中华人民共和国环境保护部. 2014 中国环境状况公报站 [EB/OL]. (2015-05-19) [2015-06-04]. <http://www.mep.gov.cn/gkml/hbb/qt/201506/W020150605383406308836.pdf>.
- [4] 张新民, 柴发合, 王淑兰, 等. 中国酸雨研究现状[J]. 环境科学研究, 2010, **23**(5): 527-532.
- [5] 张志刚, 高庆先, 韩雪琴, 等. 中国华北区域城市间污染物输送研究[J]. 环境科学研究, 2004, **17**(1): 14-20.
- [6] Nagase Y, Silva E C D. Acid rain in China and Japan: a game-theoretic analysis[J]. Regional Science and Urban Economics, 2007, **37**(1): 100-120.
- [7] Huang M Y, Wang Z F, Huang D Y. Modeling studies on sulfur deposition and transport among different areas in China in summer and winter [J]. Chinese Science Bulletin, 1996, **41**(11): 1013-1016.
- [8] 王文兴, 岳燕珍. 影响我国降水酸性因素的研究[J]. 中国环境科学, 1993, **13**(6): 401-407.
- [9] 王文兴. 中国酸雨成因研究[J]. 中国环境科学, 1994, **14**(5): 323-329.
- [10] 董蕙青, 黄海洪, 高安宁, 等. 影响广西酸雨的大气环流特征分析[J]. 气象, 2005, **31**(10): 51-55.
- [11] Yu S, Kuo Y M, Du W Y, *et al.* The hydrochemistry properties of precipitation in karst tourism city (Guilin), Southwest China [J]. Environmental Earth Sciences, 2015, **74**(2): 1061-1069.
- [12] 张红波, 于爽, 何师意, 等. 桂林岩溶区大气降水的化学特征分析[J]. 中国岩溶, 2012, **31**(3): 289-295.
- [13] 刘超, 廖雷, 罗恢泓, 等. 桂林市区大气气溶胶离子组成分布及酸化缓冲能力[J]. 工业安全与环保, 2015, **41**(3): 10-13.
- [14] 黄奇波, 覃小群, 刘朋雨, 等. 酸雨对桂林枯水期岩溶地下水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 及碳汇效应的影响[J]. 地球科学——中国地质大学学报, 2015, **40**(7): 1237-1247.
- [15] Charlson R J, Rodhe H. Factors controlling the acidity of natural rainwater [J]. Nature, 1982, **295**(5851): 683-685.
- [16] Galloway J N, Savoie D L, Keene W C, *et al.* The temporal and spatial variability of scavenging ratios for NSS sulfate, nitrate, methanesulfonate and sodium in the atmosphere over the North Atlantic Ocean [J]. Atmospheric Environment. Part A. General Topics, 1993, **27**(2): 235-250.
- [17] 张燕, 刘立进. 我国酸雨分布特征及控制对策[J]. 陕西环境, 1998, **5**(4): 39-40.
- [18] 谢志清, 杜银, 曾燕, 等. 降水时空变化对中国南方强酸雨分布的影响[J]. 地理学报, 2008, **63**(9): 913-923.
- [19] 杨慧燕, 王志春, 成明, 等. 广州酸雨观测站2008年-2012年酸雨资料分析[J]. 气象研究与应用, 2014, **35**(2): 52-56.
- [20] 王自发, 高超, 谢付莹. 中国酸雨模式研究回顾与所面临的挑战[J]. 自然杂志, 2007, **29**(2): 78-82.
- [21] 刘嘉麒. 降水背景值与酸雨定义研究[J]. 中国环境监测, 1996, **12**(5): 5-9.
- [22] Lei H C, Tanner P A, Huang M Y, *et al.* The acidification process under the cloud in southwest China: observation results and simulation [J]. Atmospheric Environment, 1997, **31**(6): 851-861.
- [23] 吴甫成, 吴君维, 王晓燕, 等. 湖南酸雨污染特征[J]. 环境科学学报, 2000, **20**(6): 807-809.
- [24] Han G L, Liu C Q. Strontium isotope and chemical compositions of rainwaters from Guiyang, Guizhou Province, China [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2004, **68**(11): A461.
- [25] 郑凤琴, 孙崇智, 谢宏斌. 1991~2004年不同环流背景下南宁市降水化学成分变化特征的研究[J]. 热带气象学报, 2007, **23**(6): 664-668.
- [26] Balasubramanian R, Victor T, Chun N. Chemical and statistical analysis of precipitation in Singapore [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2001, **130**(1-4): 451-456.
- [27] Al-Momani I F, Aygun S, Tuncel G. Wet deposition of major ions and trace elements in the eastern Mediterranean basin [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 1998, **103**(D7): 8287-8299.
- [28] Possanzini M, Buttini P, Di Palo V. Characterization of a rural area in terms of dry and wet deposition [J]. Science of the Total Environment, 1988, **74**: 111-120.
- [29] Han G L, Tang Y, Wu Q X, *et al.* Chemical and strontium isotope characterization of rainwater in karst virgin forest, Southwest China [J]. Atmospheric Environment, 2010, **44**(2):

- 174-181.
- [30] Rahn K A. Silicon and aluminum in atmospheric aerosols; crust-air fractionation? [J]. *Atmospheric Environment*, 1976, **10**(8): 597-601.
- [31] Keene W C, Pszenny A A P, Galloway J N, *et al.* Sea-salt corrections and interpretation of constituent ratios in marine precipitation [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1986, **91**(D6): 6647-6658.
- [32] Xu Z F, Han G L. Chemical and strontium isotope characterization of rainwater in Beijing, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43**(12): 1954-1961.
- [33] Taylor S R. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1964, **28**(8): 1273-1285.
- [34] Dibb J E, Talbot R W, Whitlow S I, *et al.* Biomass burning signatures in the atmosphere and snow at Summit, Greenland: an event on 5 August 1994 [J]. *Atmospheric Environment*, 1996, **30**(4): 553-561.
- [35] Das R, Das S N, Misra V N. Chemical composition of rainwater and dustfall at Bhubaneswar in the east coast of India [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(32): 5908-5916.
- [36] Sigg L, Stumm W, Zobrist J, *et al.* The chemistry of fog: factors of regulating its composition[J]. *Chimia International Journal for Chemistry*, 1987, **41**(41): 159-165.
- [37] Négrel P, Roy S. Chemistry of rainwater in the Massif Central (France): a strontium isotope and major element study [J]. *Applied Geochemistry*, 1998, **13**(8): 941-952.
- [38] Başak B, Alagha O. The chemical composition of rainwater over Büyükçekmece Lake, Istanbul [J]. *Atmospheric Research*, 2004, **71**(4): 275-288.
- [39] 张铮, 孟广礼. 1988 年两广地区春季酸雨观测和天气形势分析[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 1992, **28**(1): 86-95.
- [40] 钱昊钟, 钱培东, 苏艳, 等. 无锡市酸雨变化特征及气象条件影响研究[J]. *长江流域资源与环境*, 2014, **23**(1): 89-94.

## CONTENTS

Spatiotemporal Distribution and Source Attribution of SOA in China .....	CHEN Zhuo, LIU Jun-feng, TAO Wei, <i>et al.</i> (2815)
Emission Inventory of Heavy Metals in Fine Particles Emitted from Residential Coal Burning in China .....	LIU Hai-biao, KONG Shao-fei, WANG Wei, <i>et al.</i> (2823)
Diurnal Variation of PM <sub>2.5</sub> Mass Concentration in Beijing and Influence of Meteorological Factors Based on Long Term Date .....	MIAO Lei, LIAO Xiao-nong, WANG Ying-chun (2836)
Characteristics of Ozone Background Concentration in Beijing from 2004 to 2015 .....	CHENG Nian-liang, LI Yun-ting, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> (2847)
Online Sources about Atmospheric Fine Particles During the 70th Anniversary of Victory Parade in Shijiazhuang .....	ZHOU Jing-bo, LI Zhi-guo, LU Na, <i>et al.</i> (2855)
Pollution Characteristics of Inorganic Water-soluble Ions in Atmospheric Particulate Matter in Chengdu Plain .....	JIANG Yan, HE Guang-yan, LUO Bin, <i>et al.</i> (2863)
Observation Analysis on the Characteristics of Meteorological Elements and Pollutants During a Continuous Fog and Haze Episode in Spring in Jiaying City .....	..... SHEN Li-juan, WANG Hong-lei, LI Li, <i>et al.</i> (2871)
Characteristics and Source Apportionment of Metals in the Dustfall of Quanzhou City .....	ZHANG Zong-wei, HU Gong-ren, YU Rui-lian, <i>et al.</i> (2881)
Level and the Courses of Heavy Metals and Its Risk Assessment in Indoor Dust of City: Take Guiyang as a Case .....	LI Xiao-yan, WANG Lang, ZHANG Shu-ting (2889)
Chemical Characteristics and Source of Acid Precipitation in Guilin .....	GUO Ya-si, YU Shi, LI Yong-shan, <i>et al.</i> (2897)
Assessment of Gaseous Nitrogen (NH <sub>3</sub> and N <sub>2</sub> O) Mitigation After the Application of a Range of New Nitrogen Fertilizers in Summer Maize Cultivation .....	..... FAN Hui, JIANG Shan-shan, WEI Ying, <i>et al.</i> (2906)
Soil CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> and N <sub>2</sub> O Fluxes from Alpine Meadows on the Plateau of Southern Qinghai Province During Snow Cover Period and Growing Seasons .....	WU Jian-guo, ZHOU Qiao-fu (2914)
Partial Pressure of Carbon Dioxide and Methane from Autumn to Winter in Xiangxi Bay of the Three Gorges Reservoir .....	ZHANG Jun-wei, LEI Dan, XIAO Shang-bin, <i>et al.</i> (2924)
Potential Impacts of Climate Change on Phosphorus and DO in Yuqiao Reservoir .....	ZHANG Chen, LIU Han-an, GAO Xue-ping, <i>et al.</i> (2932)
Land Use Structure Change and Its Control Effect of Nitrogen Output in a Small Watershed of Three Gorges Reservoir Area: A Case Study of Lanlingxi Watershed .....	..... WU Dong, HUANG Zhi-lin, XIAO Wen-fa, <i>et al.</i> (2940)
Response of Inflow Water Quality to Land Use Pattern in Northern Watershed of Lake Erhai .....	XIANG Song, PANG Yan, CHU Zhao-sheng, <i>et al.</i> (2947)
Effect of Nutrient Cycles in Tributaries on the Transport of Nutrient in the Three Gorge Reservoirs: A Case Study of Caotang River .....	WANG Xiao-tong, LUO Guang-fu, CAO Man, <i>et al.</i> (2957)
Transient Storage Characteristics of Artificial Pool Geomorphic Structure in an Agricultural Headwater Stream .....	LI Ru-zhong, HUANG Qing-fei, QIAN Jing, <i>et al.</i> (2964)
Distribution Characteristics of Solute Nitrogen in the Water-Sediment of Farmland Drainage Ditch .....	LI Qiang-kun, HU Ya-wei, SONG Chang-ji, <i>et al.</i> (2973)
Characteristics and Influencing Factors of Soil Microbial Biomass Carbon and Nitrogen in Drawdown Area in the Three Gorges Reservoir .....	..... CHAI Xue-si, LEI Li-guo, JIANG Chang-sheng, <i>et al.</i> (2979)
Response Behaviors of Heavy Metals at Tidal Currents Interface and Salinity Interface in the Estuary Area .....	LIU Jing, ZHENG Bing-hui, LIU Lu-san, <i>et al.</i> (2989)
Simulation of Multimedia Transfer and Fate of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) in Shenzhen Region .....	CUI Xiao-yu, ZHANG Hong, LUO Ji, <i>et al.</i> (3001)
Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Surface Sediments of Zhelin Bay in Guangdong Province, China .....	..... WEI Ya-ning, PAN Jia-chuan, SONG Yu-mei, <i>et al.</i> (3007)
Spatial Distribution Characteristics and Source Analysis of Dissolved Organic Matter in Beiyun River .....	CHEN Yong-juan, HU Wei-xuan, PANG Shu-jiang, <i>et al.</i> (3017)
Distribution and Environmental Significances of Radionuclides in the Sediment of the Changyi Coastal Wetland .....	WANG Qi-dong, SONG Jin-ming, LI Xue-gang, <i>et al.</i> (3026)
Fecal Contamination in Laolongdong Underground River as Measured by the Sterol Biomarkers .....	LIAO Yu, SUN Yu-chuan, WANG Zun-bo, <i>et al.</i> (3034)
Distribution Characteristics and Pollution Status of Phthalate Esters in the Groundwater of Hutuo River Pluvial Fan .....	CHANG Sheng, ZHAO Xing-ru, LIU Yan, <i>et al.</i> (3041)
Impacts of Land Use on the Source of Dissolved Fatty Acids in Epikarst Spring During Rainy Season .....	ZHANG Mei, SUN Yu-chuan, XIE Zheng-lan, <i>et al.</i> (3049)
Mechanisms of Phosphorus Removal by Modified Zeolites Substrates Coated with Zn-LDHs in Laboratory-scale Vertical-flow Constructed Wetlands .....	..... ZHANG Xiang-ling, HUANG Hua-ling, GUO Lu, <i>et al.</i> (3058)
Synergistic Enhancement on Oxidation of Phenol by Fenton Processes by Adding Ce <sup>3+</sup> and Cu <sup>2+</sup> Ions .....	ZHANG Jian-qiao, CHI Hui-zhong, SONG Yang, <i>et al.</i> (3067)
Removal of Humic Acid from Water Using Pt/biochar Electrode Reactor .....	DING Wen-chuan, XIANG Xing-guang, ZENG Xiao-lan, <i>et al.</i> (3073)
Generation of Graphene-titanium Dioxide Nanotubes Catalytic Board and Its Photocatalysis Capability to Degrade Pentachlorophenol .....	XU Qi, ZHOU Ze-yu, WANG Hong-tao (3079)
Photocatalytic Degradation Kinetics and Mechanism of Monoazo Dye Acid Yellow 17 by UV/TiO <sub>2</sub> in Aqueous Solution .....	YANG Hai, WEI Hong-qin, HU Le-tian, <i>et al.</i> (3086)
Feasibility of Sulfur-based Autotrophic Denitrification of Photovoltaic Wastewater Containing High Fluorine .....	MA Hang, ZHU Qiang, ZHU Liang, <i>et al.</i> (3094)
Operation Performance of a Bioaugmented Membrane-aerated Biofilm Reactor Treating Atrazine Wastewater .....	LIU Chun, YU Chang-fu, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (3101)
Nitrogen Removal of Municipal Wastewater by ANAMMOX Coupled Shortcut Nitrification in Anaerobic Baffled Reactor .....	WU Peng, ZHANG Shi-ying, SONG Yin-ling, <i>et al.</i> (3108)
Simultaneous Ferric Reduction with Ammonia Oxidation Phenomena in Activated Sludge in Anaerobic Environment .....	LI Xiang, LIN Xing, YANG Peng-bing, <i>et al.</i> (3114)
Rapid Start-up of One-stage Autotrophic Nitrogen Removal Process in EGSB Reactor for Wastewater with Low Concentration of Ammonia .....	GU Shu-jun, FANG Fang, LI Kai, <i>et al.</i> (3120)
Phosphorus Removal Performance in EBPR System under Extra-low Dissolved Oxygen Condition .....	MA Juan, SONG Lu, YU Xiao-jun, <i>et al.</i> (3128)
Influence of Activated Sludge Surface Properties on Flocculating Settling and Effluent Suspend Solid .....	HE Zhi-jiang, ZHAO Yuan, ZHANG Yuan-kai, <i>et al.</i> (3135)
Spatial Characteristics and Environmental Risk of Heavy Metals in Typical Gold Mining Area of Shandong Province .....	WANG Fei, WU Quan-yuan, LÜ Jian-shu, <i>et al.</i> (3144)
Spatial Variation of Soil Heavy Metals in an E-waste Dismantling Area and Their Distribution Characteristics .....	ZHAO Ke-li, FU Wei-jun, YE Zheng-qian, <i>et al.</i> (3151)
Selenate Adsorption and Desorption in 18 Kinds of Chinese Soil with Their Physicochemical Properties .....	FENG Pu-yang, LI Zhe, ZHE Yu-yun, <i>et al.</i> (3160)
Adsorption Characteristics of Arsenite on Goethite by Flow Stirring Method .....	LI Xin, YANG Jun, RAO Wei, <i>et al.</i> (3169)
Preparation of Poly-hydroxy-aluminum Pillared Diatomite and Characteristics of Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> Adsorption on the Pillar in Aqueous Solutions .....	..... ZHU Jian, LEI Ming-jing, WANG Ping, <i>et al.</i> (3177)
Preparation and NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N Removal Performance of a Novel Filter Substrate Made from Sludges .....	WANG Wen-dong, LIU Hui, ZHANG Yin-ting, <i>et al.</i> (3186)
Preparation of Nanocomposite Hydrogel and Its Adsorption of Heavy Metal Ions .....	ZHU Qian, LI Zheng-kui, ZHANG Yi-pin, <i>et al.</i> (3192)
Prediction of PAHs Bioavailability in Spiked Soil by Composite Extraction with Hydroxypropyl-β-cyclodextrin and Rhamnolipid .....	ZHANG Ya-nan, YANG Xing-lun, BIAN Yong-rong, <i>et al.</i> (3201)
Biological Effects of ZnO Nanoparticles as Influenced by Arbuscular Mycorrhizal Inoculation and Phosphorus Fertilization .....	JING Xin-xin, SU Zhi-zhong, XING Hong-en, <i>et al.</i> (3208)
Difference of Species Sensitivities for Aquatic Life Criteria in China and the USA .....	WANG Xiao-nan, YAN Zhen-guang, YU Ruo-zhen, <i>et al.</i> (3216)
Effects of Low-level Nutrition and Trace Antibiotics on the Fitness Cost of Plasmids Bearing Antibiotic Resistance .....	LIN Wen-fang, CHEN Sheng, WAN Kun, <i>et al.</i> (3224)
Effect of Different Nitrogen Rates on the Nitrification Potential and Abundance of Ammonia-oxidizer in Intercropping Maize Soils .....	LÜ Yu, ZHOU Long, LONG Guang-qiang, <i>et al.</i> (3229)

# 《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军  
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明  
赵进才 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞  
黄耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2016年8月15日 第37卷 第8期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 8 Aug. 15, 2016

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science ( HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易集团有限公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301  
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行