

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第10期

Vol.38 No.10

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

中国城市热岛时空特征及其影响因子的分析 曹畅, 李旭辉, 张弥, 刘寿东, 徐家平 (3987)
卫星遥感在 NO_x 总量控制中的应用 武卫玲, 薛文博, 王燕丽, 雷宇 (3998)
京津冀城市群空气污染的模式总结与治理效果评估 王振波, 梁龙武, 林雄斌, 刘海猛 (4005)
南京北郊冬春季气溶胶数浓度变化特征分析 吴丹, 张璠, 刘刚, 吴明, 夏俊荣, 盖鑫磊, 李凤英, 杨孟 (4015)
冬季临安大气本底站气溶胶来源解析及其粒径分布特征 施双双, 王红磊, 朱彬, 林旭, 郭婷, 沙丹丹, 蒋琳, 张玉欣, 师远哲 (4024)
成都市大气颗粒物粒径分布及水溶性离子组成的季节变化特征 陶月乐, 李亲凯, 张俊, 李斯奇, 李晓东 (4034)
泉州市大气 PM_{2.5} 中水溶性离子季节变化特征及来源解析 张云峰, 于瑞莲, 胡恭任, 孙境蔚, 张棕巍, 许文质 (4044)
2011~2012 年北京大气 PM_{2.5} 中重金属的污染特征与来源分析 周雪明, 郑乃嘉, 李英红, 段菁春, 谭吉华, 张元勋, 贺克斌, 马永亮 (4054)
厦门海沧区 PM_{2.5} 中金属元素污染评价及来源分析 赵莉斯, 于瑞莲, 徐玲珍, 胡恭任, 吴鑫, 陈衍婷 (4061)
道路扬尘 PM_{2.5} 中金属元素污染特征及健康风险评价 张静, 张衍杰, 方小珍, 李风华, 吴琳, 毛洪钧 (4071)
福建九仙山大气 PM₁₀ 及部分化学组成的季节变化 魏雅, 林长城, 胡清华, 吴水平 (4077)
北京城区冬季空气污染时期 C2~C6 碳氢化合物含量特征 李月, 魏巍, 杨干, 陈东升, 程水源, 韩力慧 (4084)
2016 年北京市春节大气颗粒物污染特征激光雷达监测分析 石琳琳, 李令军, 李倩, 姜磊, 周一鸣, 李云婷, 刘保献, 张大伟 (4092)
廊坊市夏季臭氧体积分数影响因素及生成敏感性 李磊, 赵玉梅, 王旭光, 刘炜, 佟洁, 宋丽芸, 李怀瑞, 王清川 (4100)
人类活动对漓江地表水体水-岩作用的影响 李磊, 赵玉梅, 王旭光, 刘炜, 佟洁, 宋丽芸, 李怀瑞, 王清川 (4108)
岩溶区水库冬季溶解有机质组成特征及来源:以桂林五里峡水库为例 卢晓漩, 彭文杰, 李强, 房君佳, 靳振江, 宋昂, 黄炳惠, 于爽 (4120)
岩溶关键带微量元素运移的时空变化:以豫西鸡冠洞为例 梁沙, 杨琰, 张娜, 孙喆, 张萍, 田宁, 凌新有, 任小敏 (4130)
龟石水库夏季富营养化状况与蓝藻水华暴发特征 苟婷, 马千里, 王振兴, 王丽, 姚玲爱, 许振成, 赵学敏, 梁荣昌, 蓝郁 (4141)
阿哈水库叶绿素 a 时空分布特征及其与藻类、环境因子的关系 罗宜富, 李磊, 李秋华, 焦树林, 李红梅, 陈峰峰 (4151)
天目湖沙河水库浮游植物群落结构的时空异质性 孙祥, 朱广伟, 杨文斌, 朱梦圆, 许海, 国超旋, 余丽, 史浩辰, 杭心语, 徐涤非 (4160)
程海沉积物重金属时空变化及人为污染与潜在生态风险 于真真, 刘恩峰, 张恩楼, 林琪, 沈吉, 王荣, 李艳玲 (4169)
自然降雨条件下红壤坡地磷素随径流垂向分层输出特征 左继超, 郑海金, 奚同行, 王凌云, 聂小飞, 刘昭 (4178)
邻苯二甲酸酯在三峡库区消落带非淹水期土壤中污染特征及健康风险 杨婷, 何明靖, 杨志豪, 魏世强 (4187)
滦河干流水体多环芳烃与有机氯农药季节性分布、组成及源解析 王乙震, 张世禄, 孔凡青, 袁媛 (4194)
潍坊滨海经济技术开发区饮用水中有机磷酸酯的水平及人体暴露风险评估 董政, 马玉龙, 李珺琪, 袁浩东, 金军, 王英 (4212)
道路灰尘中有机磷阻燃剂污染特征及人体暴露 李静, 王俊霞, 许婉婷, 尚荣双, 顾海东, 温耀进, 张丽君 (4220)
居民经手口途径摄入含 PAHs 颗粒物的致癌风险评价 佟瑞鹏, 杨校毅, 张磊, 程蒙召 (4228)
基于空间自相关的地下水脆弱性时空演变 刘宇, 兰双双, 张永祥, 李芳春, 侯树楷 (4236)
Ag-AgI/CN/MA 复合物的制备及其可见光催化性能 张塞, 张丽丽, 胡春 (4245)
凤眼莲对富营养化水体中氨氮化和反硝化微生物的影响 李洁, 蒋丽娟, 王晓琳, 肖琳 (4253)
利用含 Cu(II) 废水强化微生物燃料电池处理含 Cr(VI) 废水 熊晓敏, 吴夏芈, 贾红华, 雍晓雨, 周俊, 韦萍 (4262)
生态高负荷土地快速渗滤系统处理猪场废水的效能及微生态 宿程远, 刘凡凡, 钟余, 黄智, 郑鹏, 农志文, 卢宇翔 (4271)
细菌对城市污水中小球藻生长和油脂积累的影响 涂仁杰, 金文标, 韩松芳, 陈洪一 (4279)
污水处理厂消毒技术对抗生素抗性菌的强化去除 刘亚兰, 马岑鑫, 丁河舟, 邱勇, 李冰, 王硕, 李激 (4286)
AnMBR-A-MBR 和 A²-MBR 工艺处理焦化废水效果与急性毒性物质特征对比 朱佳迪, 李菲菲, 陈吕军 (4293)
基于实时控制技术的 CANON 工艺稳定性运行 孙延芳, 韩晓宇, 张树军, 李星, 曹相生 (4302)
新型硫铁复合填料强化再生水深度脱氮除磷 周彦卿, 郝瑞霞, 刘思远, 王丽莎 (4309)
连续流亚硝化中试反应器的启动及其能力提升 朱强, 刘凯, 董石语, 顾澄伟, 王凡, 李祥, 黄勇 (4316)
基于不同接种污泥复合型厌氧氨氧化反应器的快速启动特征 阎刚, 李田, 徐乐中, 沈耀良, 吴鹏, 张婷, Samwine Thomas (4324)
两段式曝气对好氧颗粒污泥脱氮性能的影响 王文啸, 卞伟, 王盟, 阚睿哲, 赵青, 梁东博, 李军 (4332)
醋糟高效厌氧消化体系构建 周云龙, 许之扬, 赵明星, 施万胜, 黄振兴, 何迪, 阮文权 (4340)
基于总量及形态的土壤重金属生态风险评价对比:以龙岩市适中镇为例 王蕊, 陈明, 陈楠, 刘冠男, 张二喜, 刘晓端, 张佳文 (4348)
锌冶炼区耕地土壤和农作物重金属污染状况及风险评价 陈凤, 董泽琴, 王程程, 韦雪花, 胡宇, 张丽娟 (4360)
三峡库区典型消落带 CH₄ 排放的变化特征及影响因素 柴雪思, 郝庆菊, 黄哲, 范志伟, 江长胜 (4370)
地膜覆盖对菜地生态系统 N₂O 排放的影响 冯迪, 郝庆菊, 张凯莉, 石将来, 石孝均, 江长胜 (4380)
不同用量竹炭对污泥堆肥过程温室气体排放的影响 向秋洁, 杨雨洽, 张成, 相欣奕, 木志坚 (4390)
半固态培养条件下烟曲霉去除土壤中镉 陈耀宁, 汪元南, 黎媛萍, 李辉, 陈艳容, 伍艳馨, 苟宇, 朱福造, 张道利, 刘耀, 曾光明 (4398)
猪粪堆肥过程中金霉素去除及重金属形态变化 温沁雪, 曹永森, 陈志强 (4405)
堆肥-生物强化对重度石油污染土壤的修复作用 吴蔓莉, 陈凯丽, 叶茜琼, 祁燕云, 徐会宁, 王卓, 薛鹏飞, 朱常琳 (4412)
微生物多样性对土壤碳代谢特征的影响 安丽芸, 李君剑, 严俊霞, 李洪建 (4420)
冬小麦田 O₃ 气孔与非气孔沉降及风险评估 徐静馨, 郑有飞, 赵辉, 储仲芳, 黄积庆, 袁月 (4427)
中国西南酸雨区降水化学特征研究进展 周晓得, 徐志方, 刘文景, 武瑶, 赵童, 蒋浩 (4438)
《环境科学》征稿简则(4261) 《环境科学》征订启事(4270) 信息(4186, 4404, 4446)

中国西南酸雨区降水化学特征研究进展

周晓得^{1,2}, 徐志方^{1,2*}, 刘文景^{1,2}, 武瑶^{1,2}, 赵童^{1,2}, 蒋浩^{1,2}

(1. 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 西南酸雨区为我国主要酸雨沉降区, 且是全球三大喀斯特集中分布区之一。本文将该区 9 个地点的降雨资料进行了总结、整理和分析, 数据包括 pH 值和主离子成分 (Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+)。该地区降雨中的主要阴离子为 SO_4^{2-} 和 NO_3^- , 主要阳离子为 Ca^{2+} 和 NH_4^+ 。与我国其它地区相比, 其酸性离子、碱性离子和总离子浓度均普遍高于东南地区、而低于我国北方地区。西南酸雨区主要以 pH 值为 4.5 ~ 5.6 的弱酸性降雨为主, 占总降雨频次的 58% 左右。根据酸、碱性离子的相关性、中和因子等分析结果, 该区雨水中的酸性物质可能受到了碱性离子的中和作用, 其中起主要中和作用的离子为 Ca^{2+} 和 NH_4^+ 。将该区雨水 pH 值和酸、碱性离子浓度与我国其它地区进行对比研究发现, 西南酸雨区降雨受到的中和作用要强于东南地区, 但弱于北方地区的降雨。通过对西南酸雨区降雨中主要离子来源的分析和估算, 降雨中的酸性离子 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 主要来自于人为污染; 99.7% 的 Ca^{2+} 和 84.0% 的 Mg^{2+} 为陆源贡献, 这可能与西南地区碳酸盐岩广泛分布有关。

关键词: 西南酸雨区; 降雨; pH; 中和作用; 离子来源

中图分类号: X517 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)10-4438-09 DOI: 10.13227/j.hjx.201702069

Progress in the Studies of Precipitation Chemistry in Acid Rain Areas of Southwest China

ZHOU Xiao-de^{1,2}, XU Zhi-fang^{1,2*}, LIU Wen-jing^{1,2}, WU Yao^{1,2}, ZHAO Tong^{1,2}, JIANG Hao^{1,2}

(1. Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The precipitation data for nine sites in the acid rain area of southwest China were analyzed. The data included pH and the concentrations of major ions (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Ca^{2+} , NH_4^+ , Mg^{2+} , K^+ , and Na^+). SO_4^{2-} and NO_3^- were the main anions, whereas Ca^{2+} and NH_4^+ were the main cations in the precipitation. The concentrations of acidic ions, alkaline ions, and total ions in this area were significantly higher than those reported in southeast China, but much lower than those in northern China. About 58% of the total precipitation has a pH value ranging from 4.5 to 5.6. According to the correlation of acidic and alkaline ions as well as the results of the neutralization factor, the rainwater in this area has been neutralized. Ca^{2+} and NH_4^+ are the dominant neutralization substances in rainwater. Comparisons of pH and the main ion components with other areas showed that rainfall neutralization in this area was stronger than that in southeast China but poorer than that in northern China. Calculation of enrichment factors for rainwater components relative to soil and seawater indicated that Ca^{2+} and Mg^{2+} mainly originated from terrestrial sources and SO_4^{2-} and NO_3^- were mostly attributed to the anthropogenic activities in this area. In addition, approximately 99.7% of Ca^{2+} and 84.0% of Mg^{2+} were attributed to terrestrial sources and were closely related to the widespread distribution of carbonate rocks in the southwest of China.

Key words: acid rain area of southwest China; precipitation; pH; neutralization; ions source

随着我国经济的快速发展, 化石燃料使用的急剧增加, 我国大气环境问题日趋严重, 人为排放的酸性物质进入到降水中, 导致了严重的酸雨环境问题^[1, 2]。酸雨对生态系统和人类的危害十分显著, 不仅会使地表水体酸化, 导致鱼类等水生生物死亡, 还会使土壤物理化学性质恶化, 导致农业生产力和森林衰退^[3~5]。同时, 酸雨使建筑物和文物古迹腐蚀加快, 造成物质、文化和经济上的损失^[6], 并对人类健康造成危害^[7~9]。据近几年的中国国家环境公报, 如今我国的酸雨主要分布在长江以南, 青藏高原以东地区, 其中西南酸雨区是我国传统酸雨沉降区, 是我国 4 个主要酸雨分布区之一。

西南酸雨区地形复杂, 主要以高原、山地为主, 包括云贵高原和四川盆地, 该区同时也是全球三大喀斯特集中分布区之一, 碳酸盐岩出露面积大。由于其突出的酸雨问题以及特殊的喀斯特地质背景, 吸引了学者们对该区降水进行了较多研究, 对该区多个地点的降水酸度^[10~12]、降水化学成分和物质来源^[13~16]都进行了探讨, 发现该区降雨酸雨频率较高, 多地的 pH 加权均值都低于 5.6, 酸雨

收稿日期: 2017-02-15; 修订日期: 2017-04-28

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2013CB956401)

作者简介: 周晓得(1993~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为环境水文地质, E-mail: xdzhou@mail.iggcas.ac.cn

* 通信作者, E-mail: zfxu@mail.iggcas.ac.cn

问题突出。但目前对该地区降水化学成分和物质来源的研究多针对某一特定地点展开, 对整个酸雨区降水的化学特征进行的研究较少, 对全区降水特征缺乏整体认识, 且缺少对全区降水酸度、化学组成、离子来源与该区特殊的喀斯特地质背景之间相互关系的深入分析。另外, 以往的研究对该区降雨中碱性离子的中和作用研究报道较少, 尚缺乏对其与降雨酸度相互关系的认识。本文针对以上问题, 将前人关于西南酸雨区各个地点的研究工作进行了总结概括, 以整个西南酸雨区为研究对象, 对该区的降水化学特征进行较为系统的总结, 以期对我国西南酸雨区雨水化学组成和酸度变化形成较为系统的认识, 对该区雨水的物质来源做出整体的判断和估算, 并对碱性离子的中和能力以及陆地来源物质对雨水组成的影响进行探讨。

1 研究区域与数据资料

本文选择了四川、重庆、贵州、云南、广西五省市自治区共 9 个地点(普定、贵阳、茂兰、重庆、成都、雅安、桂林、丽江、昆明) 的降雨数据资料, 包括 pH 值和主要离子含量。

研究区域如图 1 所示, 为了具有更好的代表性, 数据点的选取力求均匀地分布于整个研究区。其中, 贵州有 3 个数据点, 四川、云南各有 2 个数据点, 重庆、广西各 1 个数据点。

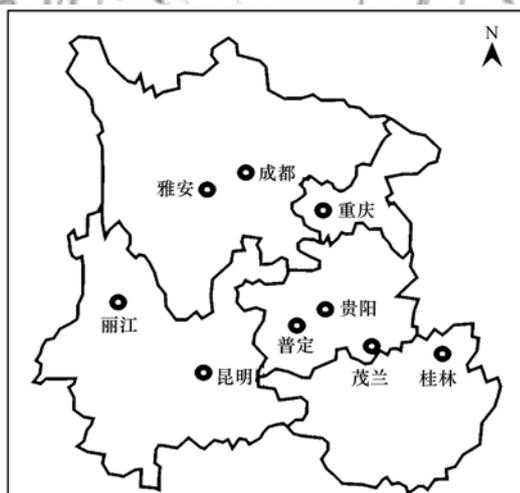


图 1 研究区域及数据点位置示意

Fig. 1 Study area and data point locations

2 结果与讨论

2.1 降水 pH 值分布和主离子成分分析

2.1.1 西南酸雨区雨水 pH 特征

西南酸雨区降雨化学组分与 pH 值数据见表 1。

降雨 pH 值范围为 4.4 ~ 6.1, 平均 pH 值为 4.9。一般而言, 降雨由于 CO_2 的溶解具有弱酸性, 自然降水 pH 值一般为 5.6^[17], 一般认为由于人为排放酸性物质使 pH 小于 5.6 的降雨为酸雨。如表 1 所示, 除丽江以外, 其余地点降雨的 pH 值都小于 5.6。根据前人对西南酸雨区的研究, 绘制出该区降雨 pH 值频率分布范围图(图 2), 并将西南酸雨区降雨 pH 分布与我国西北地区的西安、华北地区的北京、东南地区的金华的降雨 pH 分布进行对比。西南酸雨区降雨主要以 pH 为 4.5 ~ 5.6 的弱酸性降雨为主, 占据了总降雨次数的 58%, 其中 pH 为 5.0 ~ 5.6 的降雨最多, 占总降雨次数的 38%; pH 小于 4.5 的强酸性降雨只占了 17%; pH 大于 5.6 的碱性降水占据了 23%。

在与其它 3 个地区对比中, 发现西南酸雨区与其它地区的 pH 分布具有两个明显的差异: 降雨频率峰值所对应的 pH 区间不一致。东南地区的金华降雨频率最高所对应的 pH 区间为 $\text{pH} < 4.5$, 频率达到了 43%, 该区的强酸性降雨特别频繁, 酸雨问题比较严重。西北地区的西安降雨频率最高时的 pH 区间为 6.5 ~ 7, 频率为 44%, 该区的降水受到碱性离子的中和作用很强烈。华北地区的北京降雨频率最高时的 pH 区间为 6.0 ~ 6.5, 频率为 26%, 相对于西安和金华, 峰值频率较低, 说明北京降雨 pH 变化较大。西南酸雨区降雨频率峰值时 pH 区间为 5.6 ~ 6.0, 频率为 38%, 峰值频率高于北京而低于金华和西安。综上, 金华、西南、北京、西安四个地区的降雨频率峰值区间依次升高, 分别为强酸性区间、弱酸性区间、弱碱性区间、强碱性区间。西南地区居中的弱酸性峰值区间是由其中度的空气污染程度和独特的碱性离子浓度特征所共同决定的。

降雨的 pH 分布范围不一致。东南金华地区降雨的 pH 分布较为集中, 降雨 pH 主要集中在 $\text{pH} < 5.0$, 占有所有降雨的 69%, 且 pH 大于 7 的降雨频率为 0。这可能与该区酸性污染严重, 碱性离子浓度较低, 中和能力弱有关。西安的 pH 分布最集中且 pH 小于 5.0 的降雨频率为 0。这可能与当地及周边的黄土、沙漠环境有关, 有大量的碱性离子发生中和作用。北京降雨 pH 分布最为分散, 且峰值不明显, 强酸性和强碱性雨水出现频率相当。西南地区降雨 pH 主要分布在 4.5 ~ 5.6 之间, 弱酸性降雨为主是西南地区雨水 pH 独特的分布特征。同时, 西南地区分布相对于西安和金华较为分散, 强酸性和碱性区间都有分布, 频率相差不大。

表 1 西南酸雨区代表性地点大气降水化学组成¹⁾/μeq·L⁻¹Table 1 Chemical composition of wet precipitation at different sites in the acid rain area of the southwest China/μeq·L⁻¹

地点	pH	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺
普定 ^[14]	5.4	281.2	69.9	54.5	30.8	303.2	17.0	21.4	20.3
茂兰 ^[18]	5.5	40.6	3.1	5.2	30.3	21.1	3.1	2.4	3.6
重庆 ^[19]	4.6	210.9	43.2	40.3	386.6	103.6	6.6	69.8	15.2
贵阳 ^[20]	4.5	198.0	48.2	21.2	—	114.0	26.0	4.0	11.0
贵阳 ^[21]	4.9	237.8	39.6	9.8	77.0	217.6	18.6	1.8	11.1
成都 ^[19]	4.4	431.5	30.4	42.3	250.7	192.0	33.2	22.6	20.8
成都 ^[22]	5.1	212.8	156.2	8.9	150.5	196.6	16.2	1.4	6.6
雅安 ^[23]	4.0	212.3	84.4	37.5	203.7	98.4	13.2	24.2	30.1
桂林 ^[24]	5.0	126.6	38.8	20.4	71.6	83.0	9.4	13.4	5.9
丽江 ^[25]	6.1	32.6	3.6	11.6	11.4	50.2	7.7	2.5	—
昆明 ^[25]	4.8	448.2	47.1	52.9	170.0	358.6	43.5	24.4	—
平均值	4.9	221.1	51.3	27.7	138.3	158.0	17.7	17.1	13.8

1) 除文献[20]中贵阳数据为算术平均值,其它均为雨量加权平均值

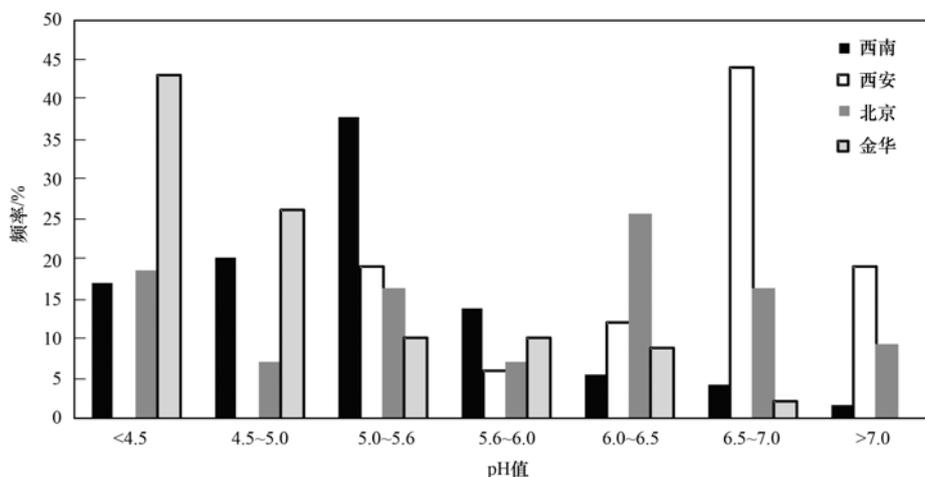


图 2 西南酸雨区、北京、西安、金华等地降水样品 pH 值频率分布

Fig. 2 Frequency distribution of the pH values of rainwater samples from southwest China, Beijing, Xi'an, and Jinhua

2.1.2 西南酸雨区雨水主离子成分分析

西南酸雨区各个地点的主要离子组成相似, Ca²⁺和 NH₄⁺是含量最高的阳离子. 昆明雨水中 Ca²⁺的浓度最高, 为 358.6 μeq·L⁻¹, 占该地降水中全部阳离子的 60% 左右; 茂兰雨水 Ca²⁺浓度最低, 为 21.1 μeq·L⁻¹, 约占该阳离子总量的 35%. NH₄⁺是另一个含量高的阳离子, 在重庆雨水中, NH₄⁺达到了 386.6 μeq·L⁻¹, 占总阳离子含量的 66% 左右. 茂兰雨水中的 NH₄⁺浓度为 30.3 μeq·L⁻¹, 约占总阳离子的 50%. 如图 3 所示, 我国西南酸雨区雨水中 Ca²⁺和 NH₄⁺分别占总离子含量的 24.50% 和 21.43%, 二者之和约占总阳离子含量的 86%.

SO₄²⁻和 NO₃⁻是西南雨水中主要的阴离子, 两者共占总离子含量的 42.24%, 约占总阴离子含量的 91%. 尤其是 SO₄²⁻占很大比重, 占总离子含量

的 34.28%, 占总阴离子含量的 74% 左右. SO₄²⁻、NO₃⁻的浓度比值是反映阴离子含量变化的重要指标, 同时也是分析、衡量酸雨类型的一个重要依据, 能够反映雨水酸度的主控因子^[26]. 如表 2 所示, 西南大部分地区降水的 SO₄²⁻与 NO₃⁻的浓度比值都大于 3, 说明该区降水中阴离子的主要成分是 SO₄²⁻, 属于硫酸型降水. 这与西南酸雨区主要污染源来自燃煤有关, 整体以硫酸型酸雨为主的特征相一致. 成都的 SO₄²⁻与 NO₃⁻的浓度比值从 1989 年的 14.2 减小为 2008 年的 1.4, 这表明成都市酸雨由原来的完全硫酸型转变为硫酸型和硝酸型并重, 大气中 NO_x对酸雨成因的贡献率升高. 成都是西南地区最发达的城市之一, 社会经济发展迅速, 机动车数量迅速增长, 机动车尾气释放的 NO_x可能已经成为成都市酸雨的主要因素之一.

将西南酸雨区雨水离子组成与其它地点的相比

较, 如表 3 所示, 西南酸雨区的酸性离子、碱性离子、总离子浓度均大于东南地区而低于北方地区. 这可能是由于北方黄土沙漠分布较广, 植被覆盖差, 沙尘易于进入大气, 且北方重工业较为发达, 较多的空气污染物排入大气. 另外, 北方降雨频率较低且降雨量较少, 稀释作用较弱. 而东南地区植被覆盖好, 土壤沙尘进入空气较少, 且东南地区降雨场次多、降雨量大, 稀释作用强. 西南酸雨区化石能源使用量较大且碳酸盐岩分布广, 降雨相对较多, 其各离子浓度总体而言介于北方和东南地区之间.

从降雨离子组成三角图(图 4)也能看出, 西南雨水的阴离子主要以 SO_4^{2-} 为主, 阳离子主要以 Ca^{2+} 和 NH_4^+ 为主. 结合表 1 中的数据, 昆明、成都和重庆总离子浓度较高, 说明三地的空气污染较严

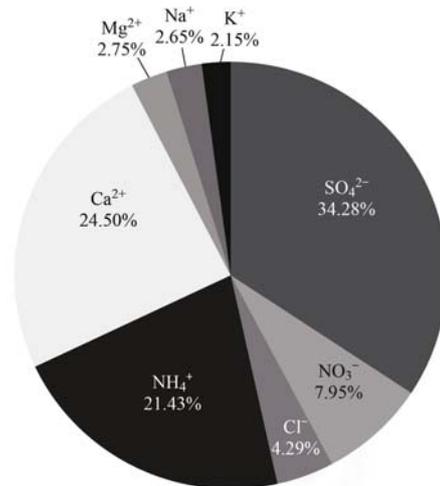


图 3 西南酸雨区雨水化学组成百分数

Fig. 3 Chemical composition of rainwater in the acid rain area of southwest China

表 2 西南酸雨区代表性地点 SO_4^{2-} 与 NO_3^- 浓度比

Table 2 Ratios of SO_4^{2-} and NO_3^- in rainwater in typical samples from the acid rain area of southwest China

项目	普定	贵阳	茂兰	重庆	贵阳	成都	成都	雅安	桂林	丽江	昆明
年份	2008	2004	2010	1997	2007 ~ 2008	2008	1989	2010 ~ 2011	2008 ~ 2011	1989 ~ 2006	1991 ~ 2000
$\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$	4.0	4.1	13.1	4.9	6.0	1.4	14.2	2.5	3.3	9.0	9.5

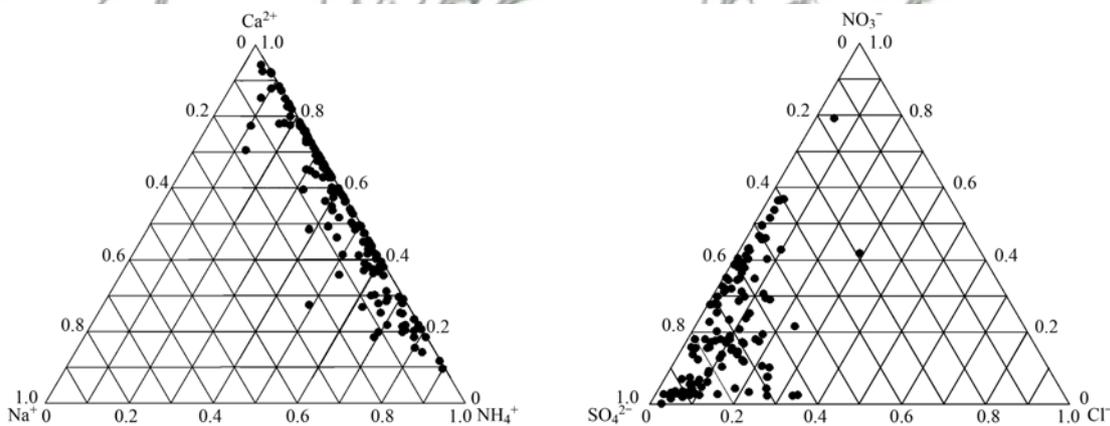


图 4 西南酸雨区雨水阴、阳离子三角图

Fig. 4 Ternary diagram showing the composition cations and anions

重, 茂兰的离子浓度最低, 这与当地的森林环境和污染较轻相一致.

2.2 西南酸雨区碱性离子中和能力

雨水酸性主要由 H_2SO_4 、 HNO_3 和有机酸含量^[27], 以及碱性成分对酸性物质的中和程度共同决定^[28]. 西南酸雨区是我国主要酸雨沉降区之一, 该区降雨多为弱酸性降雨. 将该区雨水主离子成分和 pH 值与其它地区的数据相对比, 如表 3 所示, 西南酸雨区酸性离子浓度比东南地区要高, 比北方城市的酸性离子浓度要低, 但西南酸雨区的 pH 值

要高于东南地区而低于北方地区, 见图 5. 这可能是由于西南酸雨区的降雨相对于东南地区受到了碱性离子的中和作用, 但比北方的中和作用小.

西南酸雨区降雨的酸性离子浓度相对较高, 较高浓度的 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 反映出该区的空气污染比较严重, 但是由于碱性离子的中和作用, 该区降水的 pH 值又较高. 碱性离子 (Ca^{2+} 、 NH_4^+) 含量较高, 可能主要与该地区是喀斯特集中分布区, 裸露碳酸盐岩面积较大, 且西南地区农业活动较强等因素有关.

碱性离子的中和能力可以由中和因子进行评价, 公式如下:

$$NF(X_i) = [X_i] / ([NO_3^-] + [SO_4^{2-}])$$

式中, $[X_i]$ 是碱性离子 X_i 的浓度, 单位是 $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$. 中和因子计算结果见表 4, Ca^{2+} 和 NH_4^+ 是西南酸雨区主要的中和离子. 在普定 Ca^{2+} 的中和因子最高, 为 0.86, 在昆明地区 Ca^{2+} 的中和因子达到 0.72, 贵阳地区的 Ca^{2+} 中和因子由 2004 年的 0.46^[20] 上升到 2008 年的 0.78^[21]. NH_4^+ 中和因子

在茂兰和雅安达到了 0.69, 除了普定最低值的 0.09 外, 其余点的中和因子都在 0.28 以上. Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 的中和因子相对较小, 基本可以忽略.

对主要酸性离子 (SO_4^{2-} 、 NO_3^-) 和主要碱性离子 (Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+) 作相关性分析, 结果如图 6 所示, 发现酸性离子总浓度和碱性离子总浓度具有很好的相关性 ($R^2 = 0.99$), 说明西南酸雨区降水酸度受碱离子中和作用的影响, 喀斯特环境可能对雨水的酸度产生较大的影响.

表 3 西南酸雨区大气降水与各地区降水中 pH 值和主离子成分/ $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 3 Comparison of the pH values and major ion concentrations in southwest China with other sites in China/ $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$

地点	pH	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	NH_4^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	总离子浓度
西南地区	4.9	221.1	51.3	27.7	138.3	158.0	17.7	17.1	13.8	645.0
上海 ^[29]	4.5	200.0	49.8	58.3	80.7	204.0	29.6	50.1	14.9	687.4
金华 ^[30]	4.5	95.2	31.2	8.5	81.1	47.9	3.5	6.3	4.7	278.4
临安 ^[31]	4.3	80.7	44.6	10.9	63.2	71.1	46.0	10.3	8.9	335.7
池州 ^[32]	4.6	178.0	10.3	14.1	38.2	189.0	5.7	3.1	3.3	441.7
厦门 ^[33]	4.6	62.5	22.1	23.7	37.7	42.9	9.9	36.1	3.6	238.5
广州 ^[34]	4.5	202.0	52.0	21.0	66.0	131.0	9.0	18.0	9.0	508.0
北京 ^[35]	5.1	315.8	109.0	104.0	185.6	607.2	40.4	25.0	17.7	1404.6
兰州 ^[36]	7.7	208.0	74.4	27.9	57.2	886.0	46.5	12.3	7.3	1319.6
西安 ^[37]	6.6	489.7	128.8	38.7	229.8	425.6	36.6	31.1	13.8	1394.1
河北 ^[38]	5.3	230.0	130.0	67.6	88.1	273.0	84.7	18.2	14.9	906.5

表 4 西南酸雨区代表性地点雨水碱性离子中和因子

Table 4 Values of NF for Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , Na^+ , and K^+ at some representative sites from the acid rain area of southwest China

项目	普定	贵阳	茂兰	贵阳	成都	成都	雅安	桂林	昆明
NF(Ca^{2+})	0.86	0.46	0.48	0.78	0.53	0.42	0.33	0.50	0.72
NF(NH_4^+)	0.09	—	0.69	0.28	0.41	0.54	0.69	0.43	0.34
NF(Mg^{2+})	0.05	0.11	0.07	0.07	0.04	0.07	0.04	0.06	0.09
NF(K^+)	0.06	0.04	0.08	0.04	0.02	0.05	0.1	0.04	—
NF(Na^+)	0.06	0.02	0.05	0.01	0.004	0.05	0.08	0.08	0.05

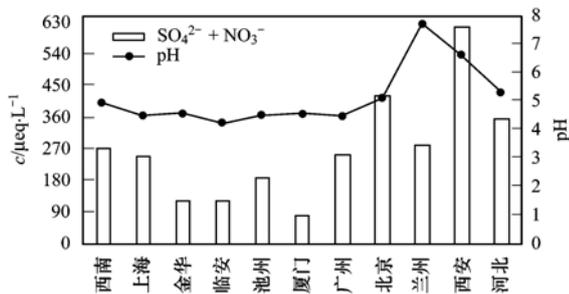


图 5 西南酸雨区与其它地区 pH、离子浓度对比

Fig. 5 Variations in the pH values and VWM concentrations of the major anions in the rainwater from Southwest China and other areas of China

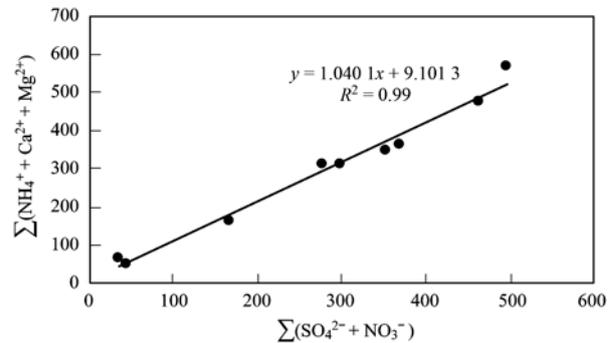


图 6 西南酸雨区酸性离子、中和离子相关性

Fig. 6 Correlation coefficients between the sum of anions (SO_4^{2-} and NO_3^-) and the sum of cations (Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+) for samples from southwest China

2.3 降水主要离子来源

2.3.1 离子相关性分析

为了探究各离子之间的相互关系, 对离子来源进行初步的判断, 本文将西南各个地区降雨的离子

数据做相关性分析, 结果如表 5. 西南酸雨区 SO_4^{2-} 与 NO_3^- 具有很好的相关性, 相关系数为 0.72, 表

明两者具有共同的来源, 因为两者的前体物质硫和氮氧化物(SO_2 和 NO_x) 主要来自于化石燃料的燃烧, 并经历了相似的化学过程转变为 SO_4^{2-} 与 NO_3^- [39]. 另外, Na^+ 和 Cl^- 相关性显著, 表明西南地区雨水的这两种离子可能来自于海洋气溶胶或者

人类活动释放. Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 相关性显著, 说明两种离子具有共同的来源, 主要是陆源物质的输入. 酸性离子 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和碱性离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 的显著相关性则意味着当地雨水受到了碱性离子的中和作用.

表 5 降水中各离子间的相关系数¹⁾

Table 5 Spearman correlation matrix for rainwater from the acid rain area of southwest China

	pH	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	NH_4^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+
pH	1								
Cl^-	0.22**	1							
NO_3^-	0.08	0.40**	1						
SO_4^{2-}	0.09	0.66**	0.72**	1					
NH_4^+	0.03	0.32**	0.85**	0.72**	1				
Ca^{2+}	0.20*	0.61**	0.78**	0.93**	0.70**	1			
Mg^{2+}	0.15	0.54**	0.70**	0.94**	0.66**	0.95**	1		
K^+	0.08	0.90**	0.37**	0.65**	0.36**	0.58**	0.54**	1	
Na^+	0.25**	0.95**	0.24**	0.53**	0.14	0.46**	0.41**	0.79**	1

1) ** 表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关, * 表示在 0.05 水平(双侧)上显著相关

2.3.2 离子来源分析

富集因子(EFs)可用于雨水中离子组分的来源分析, 一般认为雨水中的 Na^+ 主要来自于海洋, 因此将 Na^+ 作为海洋来源的参照[40~42]. 各离子的富集因子由以下公式计算:

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

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

式中, X 为需计算的离子. 海水的 X/Na^+ 来自海洋主离子成分组成[40], 土壤的 X/Ca^{2+} 来自于地壳平均组成[43]. 结果如表 6 所示. Cl^- 相对于海洋的富集因子(EF_{seawater} 值)为 1.40, 相对于土壤的富集因子(EF_{soil} 值)为 103, 说明 Cl^- 海洋来源比重较大. 雨水中的 K^+ 和 Mg^{2+} 相对于海洋富集, 而相对于土壤则被稀释, 两者大部分来源于陆源, 但海洋来源也有一定的贡献. SO_4^{2-} 的 EF_{seawater} 值和 EF_{soil} 值都相当高, 分别为 108 和 179, 说明 SO_4^{2-} 的海源和陆源都可以忽略, 主要来自于人为来源. NO_3^- 的 EF_{soil} 值为 477, EF_{seawater} 为 150 000, NO_3^- 基本不受陆源影响[44], 且来自海洋的 NO_3^- 非常少, 所以人为活动

也是 NO_3^- 的主要来源.

雨水中的化学组成成分主要来自于海洋、陆壳风化和人为排放[45]. 为了估算各端元对雨水中不同离子的贡献量, 各离子的海源(SSF)、陆源(CF)和人为源(ASF)用以下公式进行计算:

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

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

$$\% \text{ASF} = 100 - \% \text{SSF} - \% \text{CF}$$

各离子不同来源贡献量计算结果如表 7 所示, 结果表明 Cl^- (54.5%) 和 Mg^{2+} (16.0%) 有一部分是海洋来源, 而 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 K^+ 基本都为非海洋来源, SO_4^{2-} 和 NO_3^- 几乎全来自于人为排放. 在中国西南地区, 煤炭是当地工业和民用的主要能源, 煤炭燃烧产生的大量 SO_2 进入到大气中, 是雨水中 SO_4^{2-} 的主要来源, 这与西南地区酸雨以硫酸型为主的结果相一致. Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 主要来自于陆源, 99.7% 的 Ca^{2+} 和 84.0% 的 Mg^{2+} 为陆源贡献, 与西南地区广泛分布的碳酸盐岩有关. 雨水中非海洋源的 K^+ 有多种来源, 生物质燃烧可能是其重要来源之一[46,47].

表 6 西南酸雨区大气降水中离子组成相对海水和土壤的富集系数

Table 6 Comparisons of seawater ratios and soil ratios with rainwater components

项目	Cl^-/Na^+	$\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$	$\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$	K^+/Na^+	$\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$
海水	1.16	0.12	0.000 02	0.022	0.23
海水富集因子	1.40	108	150 000	36.7	4.50
项目	$\text{K}^+/\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$	$\text{Cl}^-/\text{Ca}^{2+}$	$\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}^{2+}$	$\text{NO}_3^-/\text{Ca}^{2+}$
土壤	0.26	0.94	0.0017	0.007 8	0.000 68
土壤富集因子	0.34	0.12	103	179	477

表 7 西南酸雨区大气降水中各离子不同来源的贡献组成/%

Table 7 Source contributions for different ions in rainwater from the acid rain area of southwest China/%

项目	SSF	NSFF	
		CF	ASF
SO ₄ ²⁻	0.7	1.4	97.9
NO ₃ ⁻	—	0.7	99.3
Cl ⁻	54.5	1.9	43.6
Ca ²⁺	0.3	99.7	
Mg ²⁺	16.0	84.0	
K ⁺	2.0	98.0	

3 结论

(1)西南酸雨区降雨酸度低于东南地区、高于华北和西北地区,其 pH 范围为 4.9~6.1,主要以 pH 为 4.5~5.6 的弱酸性降雨为主,占总降雨频次的 58%;pH 大于 5.6 的碱性降水占据了 23%。说明该区的降雨受到了一定的碱性离子的中和作用。

(2)Ca²⁺和 NH₄⁺是该区降雨中含量最高的阳离子,这与西南独特的喀斯特地质背景和农业活动有关。SO₄²⁻和 NO₃⁻是西南雨水中最主要的阴离子,占阴离子总量的 91%左右,主要来自于人为活动排放。SO₄²⁻和 NO₃⁻与 Ca²⁺、Mg²⁺、NH₄⁺的显著相关性则意味着降雨中碱性离子的中和作用,且中和因子分析结果表明主要中和离子是 Ca²⁺和 NH₄⁺。

(3)与我国其它地区相比,西南酸雨区降水中酸性离子、碱性离子、总离子浓度都普遍大于东南地区而低于北方地区。西南酸雨区降水中酸性离子浓度高于东南地区、远低于北方城市,但西南酸雨区降水 pH 值要高于东南地区而低于北方地区。说明西南酸雨区的降雨酸度相对于东南地区可能更多地受到了碱性离子的中和作用,但比北方降雨的中和作用要小。

(4)西南酸雨区是我国酸雨研究较早且集中的地区,本文以我国西南酸雨区为研究对象,对降水酸度、离子组成、物质来源、碱性离子中和作用等方面进行了较为系统的总结。由于其突出的酸雨问题和喀斯特地质背景,是研究酸雨物质来源和中和作用的理想场所。本文利用该地区已有文献报道的降雨酸度及离子浓度数据,利用水化学分析对降水中不同物质来源的贡献和碱性离子的中和作用进行初步估算。随着同位素地球化学手段和研究的不断发展,在今后对该区降水物质来源研究中应充分利用多同位素示踪方法对降雨中不同物质来源及其物质贡献量进行更加准确地定量化研究,加强不同物

质来源端元样品的采集分析,开展降雨中酸、碱性离子的定量源解析研究;同时应开展该地区的大气气溶胶、大气降尘以及碳酸盐岩和土壤组成的分析,从而对碱性离子中和作用进行更加深入的研究。

参考文献:

- [1] Larssen T, Seip H M, Semb A, *et al.* Acid deposition and its effects in China: an overview [J]. *Environmental Science & Policy*, 1999, **2**(1): 9-24.
- [2] Larssen T, Lydersen E, Tang D G, *et al.* Acid rain in China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(2): 418-425.
- [3] 李维长. 酸雨对森林的危害[J]. *新疆环境保护*, 1984, (1): 51.
- [4] 吴丹, 王式功, 尚可政. 中国酸雨研究综述[J]. *干旱气象*, 2006, **24**(2): 70-77.
Wu D, Wang S G, Shang K Z. Progress in research of acid rain in China[J]. *Arid Meteorology*, 2006, **24**(2): 70-77.
- [5] Gorham E. Scientific understanding of ecosystem acidification: a historical review[J]. *Ambio*, 1989, **18**(3): 150-154.
- [6] 黄鹏程. 酸雨对建筑物的危害及防治[J]. *柳钢科技*, 2005, (3): 32-34.
Huang P C. Harm of acid rain to constructions and its prevention [J]. *Liugang Science and Technology*, 2005, (3): 32-34.
- [7] 高云. 酸雨[J]. *新疆大学学报(自然科学版)*, 1981, (2): 121-126.
- [8] 牛建刚, 牛获涛, 周浩爽. 酸雨的危害及其防治综述[J]. *灾害学*, 2008, **23**(4): 110-116.
Niu J G, Niu D T, Zhou H S. Review on damage and control measures of acid rain[J]. *Journal of Catastrophology*, 2008, **23**(4): 110-116.
- [9] Rice K C, Herman J S. Acidification of Earth: an assessment across mechanisms and scales[J]. *Applied Geochemistry*, 2012, **27**(1): 1-14.
- [10] 唐信英, 罗磊, 张虹娇. 西南地区酸雨时空分布特征研究[J]. *高原山地气象研究*, 2009, **29**(2): 33-36.
Tang X Y, Luo L, Zhang H J. The study on the space-time distribution characteristics of acid rain in Southwest[J]. *Plateau and Mountain Meteorology Research*, 2009, **29**(2): 33-36.
- [11] 巴金, 汤洁, 王淑凤, 等. 重庆地区近 10 年酸雨时空分布和季节变化特征分析[J]. *气象*, 2008, **34**(9): 81-88.
Ba J, Tang J, Wang S F, *et al.* Analysis of spatio-temporal distribution and seasonality of acid rain in Chongqing from 1997 to 2006[J]. *Meteorological Monthly*, 2008, **34**(9): 81-88.
- [12] 肖红伟, 肖化云, 王燕丽. 贵阳大气降水化学特征及来源分析[J]. *中国环境科学*, 2010, **30**(12): 1590-1596.
Xiao H W, Xiao H Y, Wang Y L. Chemical characteristics and source apportionment of precipitation in Guiyang [J]. *China Environmental Science*, 2010, **30**(12): 1590-1596.
- [13] 沈济, 汪安璞, 陈宗良, 等. 西南地区酸雨形成大气化学过程[J]. *环境科学*, 1991, **12**(4): 24-28, 9.
Shen J, Wang A P, Chen Z L, *et al.* Atmospheric chemical process for the formation of acid precipitation in southwestern China[J]. *Environmental Science*, 1991, **12**(4): 24-28, 9.
- [14] 吴起鑫, 韩贵琳, 陶发祥, 等. 西南喀斯特农村降水化学研

- 究: 以贵州普定为例[J]. 环境科学, 2011, **32**(1): 26-32.
- Wu Q X, Han G L, Tao F X, *et al.* Chemical characterization of rainwater in a karst rural site: a case study of Puding, China [J]. *Environmental Science*, 2011, **32**(1): 26-32.
- [15] 肖化云, 刘从强, 李思亮. 贵阳地区夏季雨水硫和氮同位素地球化学特征[J]. 地球化学, 2003, **32**(3): 248-254.
- Xiao H Y, Liu C Q, Li S L. Geochemical characteristics of sulfur and nitrogen isotopic compositions in rains of Guiyang in summer[J]. *Geochimica*, 2003, **32**(3): 248-254.
- [16] 韩贵琳, 刘从强. 贵阳地区雨水化学与 Sr 同位素地球化学[J]. 环境化学, 2005, **24**(2): 213-218.
- Han G L, Liu C Q. Strontium isotope and major ion chemistry of the rainwaters from Guiyang, Guizhou Province, China [J]. *Environmental Chemistry*, 2005, **24**(2): 213-218.
- [17] Charlson R J, Rodhe H. Factors controlling the acidity of natural rainwater[J]. *Nature*, 1982, **295**(5851): 683-685.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] Han G, Liu C Q. Strontium isotope and major ion chemistry of the rainwaters from Guiyang, Guizhou Province, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, **364**(1-3): 165-174.
- [21] Han G L, Wu Q X, Tang Y. Acid rain and alkalization in southwestern China: chemical and strontium isotope evidence in rainwater from Guiyang[J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2011, **68**(2): 139-155.
- [22] Wang H, Han G L. Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in Chengdu, Southwest China [J]. *Atmospheric Research*, 2011, **99**(2): 190-196.
- [23] Zhao M, Li L, Liu Z L, *et al.* Chemical composition and sources of rainwater collected at a semi-rural site in Ya'an, Southwestern China[J]. *Atmospheric and Climate Sciences*, 2013, **3**(4): 486-496.
- [24] 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.
- [25] 王红梅. 浅析昆明市酸雨污染状况及变化[J]. 云南环境科学, 2005, **24**(3): 51-54.
- Wang H M. Brief talk on development trend and situations of acid rain pollution in Kunming[J]. *Yunnan Environmental Science*, 2005, **24**(3): 51-54.
- [26] 刘君峰, 宋之光, 许涛. 广州地区雨水化学组成与雨水酸度主控因子研究[J]. 环境科学, 2006, **27**(10): 1998-2002.
- Liu J F, Song Z G, Xu T. Study on ionic composition of rainwater at Guangzhou and the primary factors of rainwater acidity [J]. *Environmental Science*, 2006, **27**(10): 1998-2002.
- [27] Kaya G, Tuncel G. Trace element and major ion composition of wet and dry deposition in Ankara, Turkey [J]. *Atmospheric Environment*, 1997, **31**(23): 3985-3998.
- [28] Rastogi N, Sarin M M. Chemical characteristics of individual rain events from a semi-arid region in India: three-year study [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **39**(18): 3313-3323.
- [29] Huang K, Zhuang G S, Xu C, *et al.* The chemistry of the severe acidic precipitation in Shanghai, China [J]. *Atmospheric Research*, 2008, **89**(1-2): 149-160.
- [30] Zhang M Y, Wang S J, Wu F C, *et al.* Chemical compositions of wet precipitation and anthropogenic influences at a developing urban site in southeastern China [J]. *Atmospheric Research*, 2007, **84**(4): 311-322.
- [31] Li Y, Yu X L, Cheng H B, *et al.* Chemical characteristics of precipitation at three Chinese regional background stations from 2006 to 2007 [J]. *Atmospheric Research*, 2010, **96**(1): 173-183.
- [32] Xu Z F, Wu Y, Liu W J, *et al.* Chemical composition of rainwater and the acid neutralizing effect at Beijing and Chizhou city, China [J]. *Atmospheric Research*, 2015, **164-165**: 278-285.
- [33] 赵卫红. 福建省酸雨变化趋势及成因[J]. 福建地理, 2004, **19**(4): 1-5, 10.
- Zhao W H. An analysis on the changing trend of acid rain and its causes in Fujian province [J]. *Fujian Geography*, 2004, **19**(4): 1-5, 10.
- [34] Huang D Y, Xu Y G, Peng P A, *et al.* Chemical composition and seasonal variation of acid deposition in Guangzhou, South China: comparison with precipitation in other major Chinese cities. [J]. *Environmental Pollution*, 2009, **157**(1): 35-41.
- [35] Xu Z F, Han G L. Chemical and strontium isotope characterization of rainwater in Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43**(12): 1954-1961.
- [36] Xu Z F, Li Y S, Tang Y, *et al.* Chemical and strontium isotope characterization of rainwater at an urban site in Loess Plateau, northwest China [J]. *Atmospheric Research*, 2009, **94**(3): 481-490.
- [37] Lu X W, Li L Y, Li N, *et al.* Chemical characteristics of spring rainwater of Xi'an city, NW China [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(28): 5058-5063.
- [38] Wu Y, Xu Z F, Liu W J, *et al.* Chemical compositions of precipitation at three non-urban sites of Hebei Province, North China: influence of terrestrial sources on ionic composition [J]. *Atmospheric Research*, 2016, **181**: 115-123.
- [39] Al-Khashman O A. Ionic composition of wet precipitation in the Petra Region, Jordan [J]. *Atmospheric Research*, 2005, **78**(1-2): 1-12.
- [40] 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.
- [41] Kulshrestha U C, Sarkar A K, Srivastava S S, *et al.* Investigation into atmospheric deposition through precipitation studies at New Delhi (India) [J]. *Atmospheric Environment*, 1996, **30**(24): 4149-4154.
- [42] Kulshrestha U C, Kulshrestha M J, Sekar R, *et al.* Chemical characteristics of rainwater at an urban site of south-central India [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, **37**(21): 3019-3026.
- [43] Taylor S R. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1964, **28**(8): 1273-1285.

- [44] 李宗杰, 李宗省, 田青, 等. 祁连山中段降水化学的环境意义研究[J]. 环境科学, 2014, **35**(12): 4465-4474.
Li Z J, Li Z X, Tian Q, *et al.* Environmental significance of wet deposition composition in the Central Qilian Mountains, China [J]. Environmental Science, 2014, **35**(12): 4465-4474.
- [45] Négrel P, Guerrot C, Millot R. Chemical and strontium isotope characterization of rainwater in France: influence of sources and hydrogeochemical implications [J]. Isotopes in Environmental and Health Studies, 2007, **43**(3): 179-196.
- [46] Jalali M, Kolahchi Z. Ability of sorption-desorption experiments to predict potassium leaching from calcareous soils[J]. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 2008, **171**(5): 785-794.
- [47] Rao W B, Han G L, Tan H B, *et al.* Chemical and Sr isotopic compositions of rainwater on the Ordos Desert Plateau, Northwest China[J]. Environmental Earth Sciences, 2015, **74**(7): 5759-5771.

《环境科学》连续 5 次荣获 “中国最具国际影响力学术期刊”称号

2016 年 11 月 22 日,中国学术期刊(光盘版)电子杂志社(CNKI)等机构发布“2016 中国最具国际影响力学术期刊”评选结果.《环境科学》再获“2016 中国最具国际影响力学术期刊”称号,是唯一入选的环境科学与资源科学类中文期刊,也是自首次评选以来连续 5 次获此殊荣. 评选以期刊国际影响力指数进行排序,遴选出排名前 5% (Top5%) 的期刊获评“中国最具国际影响力学术期刊”.

环 境 科 学

CONTENTS

Correlation Analysis of the Urban Heat Island Effect and Its Impact Factors in China	CAO Chang, LI Xu-hui, ZHANG Mi, <i>et al.</i> (3987)
Application of Satellite Remote Sensing in NO _x Emission Control	WU Wei-ling, XUE Wen-bo, WANG Yan-li, <i>et al.</i> (3998)
Control Models and Effect Evaluation of Air Pollution in Jing-Jin-Ji Urban Agglomeration	WANG Zhen-bo, LIANG Long-wu, LIN Xiong-bin, <i>et al.</i> (4005)
Pollution Characteristics of Aerosol Number Concentration in Winter and Spring in a Northern Suburb of Nanjing	WU Dan, ZHANG Fan, LIU Gang, <i>et al.</i> (4015)
Source Apportionment and Size Distribution of Aerosols at Lin'an Atmosphere Regional Background Station During Winter	SHI Shuang-shuang, WANG Hong-lei, ZHU Bin, <i>et al.</i> (4024)
Seasonal Variations in Particle Size Distribution and Water-soluble Ion Composition of Atmospheric Particles in Chengdu	TAO Yue-le, LI Qin-kai, ZHANG Jun, <i>et al.</i> (4034)
Seasonal Variation and Source Apportionment of Water-Soluble Ions in PM _{2.5} in Quanzhou City	ZHANG Yun-feng, YU Rui-lian, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (4044)
Chemical Characteristics and Sources of Heavy Metals in Fine Particles in Beijing in 2011-2012	ZHOU Xue-ming, ZHENG Nai-jia, LI Ying-hong, <i>et al.</i> (4054)
Pollution Assessment and Source Analysis of Metals in PM _{2.5} in Haicang District, Xiamen City, China	ZHAO Li-si, YU Rui-lian, XU Ling-ling, <i>et al.</i> (4061)
Characteristics and Health Risk Assessment of Metallic Elements in PM _{2.5} Fraction of Road Dust	ZHANG Jing, ZHANG Yan-jie, FANG Xiao-zhen, <i>et al.</i> (4071)
Seasonal Variations in PM ₁₀ and Associated Chemical Species in Jiuxian Mountain in Fujian Province	WEI Ya, LIN Chang-cheng, HU Qiong-hua, <i>et al.</i> (4077)
Characteristics of C2-C6 Hydrocarbons During the Winter Air Pollution Period in Beijing Urban Area	LI Yue, WEI Wei, YANG Gan, <i>et al.</i> (4084)
Analysis of Atmospheric Particulate Matter Pollution Characteristics by LIDAR in Beijing During Spring Festival, 2016	SHI Lin-lin, LI Ling-jun, LI Qian, <i>et al.</i> (4092)
Influence Factors and Sensitivity of Ozone Formation in Langfang in the Summer	LI Lei, ZHAO Yu-mei, WANG Xu-guang, <i>et al.</i> (4100)
Impact of Human Activities on Water-Rock Interactions in Surface Water of Lijiang River	ZHAO Hai-juan, XIAO Qiong, WU Xia, <i>et al.</i> (4108)
Distinguishing the Properties and Sources of the Dissolved Organic Matter in Karst Reservoir Water During Winter Using Three-Dimensional Fluorescence Spectrum Technology: A Case Study in Wulixia Reservoir of Guangxi Province	LU Xiao-xuan, PENG Wen-jie, LI Qiang, <i>et al.</i> (4120)
Analysis of Temporal and Spatial Variations in Trace Element Migration in Karst Critical Zone: An Example of Jiguan Cave, Henan	LIANG Sha, YANG Yan, ZHANG Na, <i>et al.</i> (4130)
Eutrophication and Characteristics of Cyanobacteria Bloom in the Summer in Guishi Reservoir	GOU Ting, MA Qian-li, WANG Zhen-xing, <i>et al.</i> (4141)
Spatial and Temporal Distribution of Chlorophyll a and Its Relationship to Algae and Environmental Factors in Aha Reservoir	LUO Yi-fu, LI Lei, LI Qiu-hua, <i>et al.</i> (4151)
Spatio-temporal Variations in Phytoplankton Community in Shahe Reservoir, Tianmuhu, China	SUN Xiang, ZHU Guang-wei, YANG Wen-bin, <i>et al.</i> (4160)
Spatio-temporal Variations, Contamination and Potential Ecological Risk of Heavy Metals in the Sediments of Chenghai Lake	YU Zhen-zhen, LIU En-feng, ZHANG En-lou, <i>et al.</i> (4169)
Characteristics of Phosphorus Output Through Runoff on a Red Soil Slope Under Natural Rainfall Conditions	ZUO Ji-chao, ZHENG Hai-jin, XI Tong-hang, <i>et al.</i> (4178)
Occurrence, Distribution and Health Risk of the Phthalate Esters in Riparian Soil in the Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir	YANG Ting, HE Ming-jing, YANG Zhi-hao, <i>et al.</i> (4187)
Seasonal Distribution, Composition, and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Organochlorine Pesticides in the Main Stream of the Luanhe River	WANG Yi-zhen, ZHANG Shi-lu, KONG Fan-qing, <i>et al.</i> (4194)
Occurrence and Human Exposure Risk Assessment of Organophosphate Esters in Drinking Water in the Weifang Binhai Economic-Technological Development Area	DONG Zheng, MA Yu-long, LI Jun-qi, <i>et al.</i> (4212)
Contamination Characteristics and Human Exposure to Organophosphate Flame Retardants in Road Dust from Suzhou City	LI Jing, WANG Jun-xia, XU Wan-ting, <i>et al.</i> (4220)
Cancer Risk of Human Intake of PAH-Contaminated Particles Based on Hand-to-Mouth Activities	TONG Rui-peng, YANG Xiao-yi, ZHANG Lei, <i>et al.</i> (4228)
Spatio-temporal Evolution of Groundwater Vulnerability Based on Spatial Autocorrelation	LIU Yu, LAN Shuang-shuang, ZHANG Yong-xiang, <i>et al.</i> (4236)
Preparation of Ag-AgI/CN/MA Composites and Their Visible-light Photocatalytic Performance	ZHANG Sai, ZHANG Li-li, HU Chun (4245)
Effect of <i>Eichhornia crassipes</i> on Ammonification and Denitrification Microorganisms in Eutrophic Freshwaters	LI Jie, JIANG Li-juan, WANG Xiao-lin, <i>et al.</i> (4253)
Utilization of Copper (II) Wastewater for Enhancing the Treatment of Chromium (VI) Wastewater in Microbial Fuel Cells	XIONG Xiao-min, WU Xia-yuan, JIA Hong-hua, <i>et al.</i> (4262)
Efficiency and Microecology of a Soil Infiltration System with High Hydraulic Loading for the Treatment of Swine Wastewater	SU Cheng-yuan, LIU Fan-fan, ZHONG Yu, <i>et al.</i> (4271)
Effects of Bacteria on the Growth of and Lipid Accumulation in <i>Chlorella pyrenoidosa</i> Cultivated in Municipal Wastewater	TU Ren-jie, JIN Wen-biao, HAN Song-fang, <i>et al.</i> (4279)
Enhanced Antibiotic Resistant Bacteria Removal from Wastewater Treatment Plant by Different Disinfection Technologies	LIU Ya-lan, MA Cen-xin, DING He-zhou, <i>et al.</i> (4286)
Coking Wastewater Treatment Efficiency and Comparison of Acute Toxicity Characteristics of the AnMBR-A-MBR and A ² -MBR Processes	ZHU Jia-di, LI Fei-fei, CHEN Li-jun (4293)
Stability of the CANON Process Based on Real-Time Control Technologies	SUN Yan-fang, HAN Xiao-yu, ZHANG Shun-jun, <i>et al.</i> (4302)
Improving Nitrogen and Phosphorus Removal from Reclaimed Water Using a Novel Sulfur/Iron Composite Filler	ZHOU Yan-qing, HAO Rui-xia, LIU Si-yuan, <i>et al.</i> (4309)
Start-up and Capacity Enhancement of a Partial Nitrification Pilot Reactor in Continuous Flow	ZHU Qiang, LIU Kai, DONG Shi-yu, <i>et al.</i> (4316)
Quick Start-up Performance of Combined ANAMMOX Reactor Based on Different Inoculated Sludge Types	LÜ Gang, LI Tian, XU Le-zhong, <i>et al.</i> (4324)
Effect of Two-Stage Aeration on Nitrogen Removal Performance of Aerobic Granular Sludge	WANG Wen-xiao, BIAN Wei, WANG Meng, <i>et al.</i> (4332)
Construction of a High Efficiency Anaerobic Digestion System for Vinegar Residue	ZHOU Yun-long, XU Zhi-yang, ZHAO Ming-xing, <i>et al.</i> (4340)
Comparison of Ecological Risk Assessment Based on the Total Amount and Speciation Distribution of Heavy Metals in Soil: A Case Study for Longyan City, Fujian Province	WANG Rui, CHEN Ming, CHEN Nan, <i>et al.</i> (4348)
Heavy Metal Contamination of Soils and Crops near a Zinc Smelter	CHEN Feng, DONG Ze-qin, WANG Cheng-cheng, <i>et al.</i> (4360)
Characteristics and Influencing Factors of CH ₄ Emissions from the Drawdown Area of the Three Gorges Reservoir	CHAI Xue-si, HAO Qing-ju, HUANG Zhe, <i>et al.</i> (4370)
Effects of Plastic Film Mulching on Nitrous Oxide Emissions from a Vegetable Field	FENG Di, HAO Qing-ju, ZHANG Kai-li, <i>et al.</i> (4380)
Effects of Bamboo Biochar on Greenhouse Gas Emissions During the Municipal Sludge Composting Process	XIANG Qiu-jie, YANG Yu-han, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (4390)
Removal of Cd from Soil by <i>Aspergillus fumigatus</i> in a Semi-solid Culture	CHEN Yao-ning, WANG Yuan-nan, LI Yuan-ping, <i>et al.</i> (4398)
Removal of Chlortetracycline and Morphological Changes in Heavy Metals in Swine Manure Using the Composting Process	WEN Qin-xue, CAO Yong-sen, CHEN Zhi-qiang (4405)
Remediation of Petroleum-Contaminated Soil Using a Bioaugmented Compost Technique	WU Man-li, CHEN Kai-li, YE Xi-qiong, <i>et al.</i> (4412)
Effects of Microbial Diversity on Soil Carbon Mineralization	AN Li-yun, LI Jun-jian, YAN Jun-xia, <i>et al.</i> (4420)
Ozone Deposition and Risk Assessment for a Winter Wheat Field; Partitioning Between Stomatal and Non-stomatal Pathways	XU Jing-xin, ZHENG You-fei, ZHAO Hui, <i>et al.</i> (4427)
Progress in the Studies of Precipitation Chemistry in Acid Rain Areas of Southwest China	ZHOU Xiao-de, XU Zhi-fang, LIU Wen-jing, <i>et al.</i> (4438)