

沿海地区海盐和大气污染物反应的致酸作用*

姚小红 黄美元 高会旺

郝吉明

(中国科学院大气物理所, 北京 100029) (清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要 着重研究全球沿海地区海盐和大气污染物 SO_2 、 NO_x 反应的致酸作用. 通过资料分析发现: 海盐和大气污染物反应的致酸存在临界浓度, 在低气溶胶浓度的大气中, 海盐和大气污染物反应致酸的 SO_2 的临界浓度为 $0.0043\text{mg}/\text{m}^3$. 海盐和大气污染物反应的致酸存在 3 种类型: 火山排放 SO_2 和海盐反应致酸, 降水中过量氯与 H^+ 浓度呈正相关, 过量氯对 H^+ 浓度最大贡献可达 50%; 外来输送 SO_2 、 NO_x 和海盐反应的致酸, 过量氯对 H^+ 浓度最大贡献达 79%, 过量氯对 H^+ 浓度平均贡献在 30%—50%; 局地人为排放 SO_2 和海盐反应致酸, 过量氯对 H^+ 浓度最大贡献为 29%.

关键词 海盐, 酸雨, 氯, 大气污染物, 致酸作用.

The Mechanism of Reaction between Sea Salt with Atmospheric Pollutants to Acidify Rainwater in Coastal

Yao Xiaohong Huang Meiyuan Gao Huiwang

(Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029)

Hao Jiming

(Dept. of Environ. Sci. and Eng., Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract It was focused on discussing the reaction between sea salt with atmospheric pollutants to acidify rainwater in coastal. It was found that there is a critical concentration for the reaction between sea salt with atmospheric pollutants to acidify rainwater in coastal. The critical concentration is only $0.0043\text{mg}/\text{m}^3$ in low aerosol concentration coastal. There are three types of mechanism for the reaction to acidify rainwater. First, SO_2 emitting from volcano reacts with sea salt to acidify rainwater. The excess chloride is positively relative to H^+ concentration. The maximum contribution to H^+ ion occupies 50% from excess chloride. The second, SO_2 , which is transported, reacts with sea salt to acidify rainwater. The maximum contribution to H^+ ion occupies 79% from excess chloride. The average value occupies 30%—50% for excess chloride to contribute to H^+ concentration. The third mechanism is the local emission SO_2 、 HCl and the reaction between sea salt with SO_2 to acidify rainwater. The maximum value occupies 29% for excess chloride to contribute to H^+ concentration.

Keywords sea-salt, acid rain, chloride, atmospheric pollutants, acidification.

降水中 Ca^{2+} 离子浓度、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 比、总离子浓度高是我国酸雨的特点^[1,2]. 这是由于 SO_2 的致酸和气溶胶的缓冲作用是控制我国区域酸沉降的 2 大主要因子. 在 $\text{pH} < 4.0$, 或 $\text{pH} > 6.0$ 时, H^+ 离子浓度随致酸和缓冲物种浓度变化极不敏感; 而当 SO_2 和 NO_x 的浓度小于 $0.0571\text{mg}/\text{m}^3$, 气溶胶浓度小于 $0.15\text{mg}/\text{m}^3$,

降水的 pH 大多分布在 $4.1—5.6$ ^[3], H^+ 离子浓度随致酸前提物浓度变化相对较敏感. 在沿海地区酸沉降特殊性尤其明显^[4], 全球部分沿海

* 国家“八五”科技攻关项目(The National Key Science and Technology Project during the Eighth Five-year Plan Period): 85-912-02-02

姚小红: 男, 28 岁, 博士后, 现在清华大学环境科学与工程系
收稿日期: 1997-08-26

地区降水中非海盐氯的浓度水平已达到和非海盐硫及硝酸根相当水平甚至于超出^[5], 但非海盐氯与酸雨的关系无系统的研究报道, 本文着重分析此种类型降水特征、机制。

1 海洋性酸性降水的定义

1.1 非海盐氯、钙、硫的定义

$R_{\text{样品}} = (\text{Na}/\text{Cl})_{\text{样品}}; R_{\text{海洋}} = (\text{Na}/\text{Cl})_{\text{海洋}},$
 $R_{\text{样品}}:$ 样品中 Na^+, Cl^- 离子摩尔浓度比;
 $R_{\text{海洋}}:$ 海水中 Na^+, Cl^- 离子摩尔浓度比(0.86);
 $\text{Cl}^-_{\text{过量}} = \text{Cl}^-_{\text{样品}} - \text{Na}^+_{\text{样品}}/R_{\text{海盐}};$
 $\text{Cl}^-_{\text{过量}}:$ 样品中过量氯浓度, 负值表示有氯亏损, 正值表示有氯富集, $\text{Cl}^-_{\text{过量}}$ 用 ECI^- 表示.
降水中非海盐硫 ESO_4^{2+} 、非海盐钙 ECa^{2+} 的定义同上, 均以 Na 为参照物.
 $A = \text{ECI}^- / (\text{ECI}^- + \text{ESO}_4^{2+} + \text{NO}_3^-)$ 式中 A 表示非海盐氯对 H^+ 的相对贡献.

1.2 海洋性酸性降水的定义

海洋性酸性降水通常是指在沿海低污染地区(SO_2 和 NO_x 的浓度通常小于 $0.0571\text{mg}/\text{m}^3$, 气溶胶浓度小于 $0.15\text{mg}/\text{m}^3$), 海洋和大陆的气体交换, 发生复杂的物理化学反应, 使海盐中束缚态的氯以 HCl 的形式从气溶胶中挥发, 由于 HCl 和细粒径气溶胶洗脱效率的差异^[6], 使得降水中含有高比例的海盐离子(Cl^- 离子浓度达到 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 离子浓度水平, $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ 通常大于 1.0) 及低 pH($\text{pH} < 5.0$). 当 SO_2 和 NO_x 的浓度远大于 $0.0571\text{mg}/\text{m}^3$, 气溶胶浓度远大于 $0.15\text{mg}/\text{m}^3$ 时, 讨论海洋性酸性降水特性已无意义, 所谓的海洋性特征也不明显. 因为高浓度的气溶胶使通过 Na^+/Cl^- 比讨论海洋性酸性降水出现较大误差, 高浓度的 SO_2 和 NO_x 也使得低气溶胶浓度的沿海地区降水酸化达到饱和, 其它致酸过程显得不重要.

2 全球海洋性酸性降水特性分析

2.1 海盐和大气污染物作用致酸的临界浓度

沿海地区, 在无工业和火山排放的前提下, 大气中 HCl 主要来自二次反应, 大气中 HCl 浓

度通常是随 SO_2 、 NO_x 浓度变化而变化, 当大气中 SO_2 、 NO_x 浓度小于临界浓度, 海盐气溶胶表面二次反应产生的 H_2SO_4 、 HNO_3 不能使束缚态的氯以 HCl 的形式从气溶胶中挥发^[7] 只有 SO_2 、 NO_x 浓度超过临界浓度, 二次反应产生的 HCl 才能以气体形式挥发、在大气中以盐酸雾滴形式累积, 酸化区域云雾水和降水.

表 1 1990 美国 New England 海岸
雾水离子组成/ $\mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$

日期/月-日	03-15	04-16	06-15	06-17	06-24	09-27
$\text{SO}_2/\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	0.016	0.0071	0.0014	0.0043	0.0074	0.006
pH	2.74	3.06	3.04	4.37	3.19	3.94
NH_4^+	454	240	224	135	782	101
Na^+	558	817	1934	577	318	142
K^+	13	19	49	17	16	6
Ca^{2+}	15	18	53	13	12	3
Mg^{2+}	62	94	345	83	39	17
Cl^-	940	1021	2437	665	453	190
NO_3^-	1149	1167	720	96	615	143
SO_4^{2-}	678	159	428	63	446	54
Cl^-/Na^+	1.68	1.25	1.26	1.16	1.42	1.34
ECI^-	293	73.3	193.7	0	84.1	25.3

表 1 是美国 New England 海岸雾水离子组成^[4], 降水中海盐离子浓度占总阴阳离子浓度比例 30%—40%, 其中 Ca^{2+} 浓度为 Na^+ 的 1/40, SO_2 浓度小于 $0.0287\text{mg}/\text{m}^3$, 是典型的海洋型酸性降水. 从 Cl^-/Na^+ 比分析, 其值均大于等于 1.16(海盐 Cl^-/Na^+ 比), 表明存在氯富集, ECI^- 随大气中 SO_2 浓度线性递增, 其回归方程为 $\text{ECI}^- = 3.7 \times 10^5 [\text{SO}_2] - 5.6 \times 10^5$, 相关系数 $R = 0.99$. 研究还发现雾水中 SO_4^{2-} 浓度和 SO_2 回归方程为 $[\text{SO}_4^{2-}] = 1.8 \times 10^3 [\text{SO}_2] + 0.51 [\text{NH}_4^+]$, $R = 0.992$, ECI^- 、 SO_4^{2-} 、 SO_2 3 者的这种相关性表明 ECI^- 主要来自 SO_2 二次反应. 当 SO_2 浓度为 $0.0043\text{mg}/\text{m}^3$ 时, 此时 HCl 在气溶胶中的挥发和吸附达到平衡, 因此降水中 ECI^- 等于 0. 此时的 SO_2 浓度为 SO_2 和海盐反应致酸的临界浓度, SO_2 和海盐反应致酸的临界浓度受气溶胶碱度和气态 NH_3 的浓度控制, 因此在我国和全球的其它地区此临界浓度要高得多.

2.2 火山排放 SO₂ 与海盐相互作用型酸性降水特性*

火山排放大量 SO₂ 和 HCl, 其比例大约为 4 : 1, 火山排放大量 SO₂ 和 HCl 对区域酸性降水酸化起主导作用, 火山排放大量 SO₂ 和海盐的反应产生的 HCl 挥发, 对区域酸性降水进一步酸化起促进作用。

表 2 为长崎乌原市降水离子组成*, 从 SO₄²⁻ / NO₃⁻ 比分析, 最高达 100, 这是火山排放大量 SO₂ 所致, 降水中高浓度的 Cl⁻

(404.6 μeq/L) 也证实这一点. 从 H⁺ 浓度分析, 低 H⁺ 浓度出现在低 Cl⁻ 的月份, 尽管其 ESO₄²⁻、NO₃⁻、ECa²⁺ 浓度和其它月份接近. H⁺ 浓度较高的月份在秋冬季, 其变化和 Cl⁻、ESO₄²⁻、NO₃⁻ 正相关, 和 ECa²⁺ 负相关, 在低 SO₄²⁻ / NO₃⁻ 比(< 10.0) 的降水中 Cl⁻ 主要来自二次反应, Cl⁻ 对降水酸度的相对贡献平均为 51%, 在 SO₄²⁻ / NO₃⁻ 比仅为 1.6 的降水中, Cl⁻ 对降水酸度的相对贡献为 59%, 由此可见海盐和 SO₂ 的反应产生的氯挥发是 pH < 4.0

表 2 1991 长崎乌原市降水离子组成(北纬 32.78°; 东经 130.38°) / μeq · L⁻¹

月份	H ⁺	Cl ⁻	ESO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	ECa ²⁺	Cl ⁻ / ε ⁻	Na ⁺ / ε ⁺	NH ₄ ⁺ / Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻ / NO ₃ ⁻	2H ⁺ / SO ₄ ²⁻ + NO ₃ ⁻	A / %
4	15.9	10.2	67.4	13.4	23.0	0.2	0.1	2.6	4.9	0.4	11
5	15.7	3.72	71.3	17.9	33.2	0.2	0.2	1.1	16.5	0.1	4
6	24.0	123.0	84.3	36.9	34.1	0.7	0.4	0.3	1.6	0.5	59
7	52.5	89.0	78.7	12.2	25.3	0.6	0.2	0.2	6.8	1.1	50
8	7.8	24.1	17.1	26.4	294.0	0.8	0.3	0.2	4.9	0.1	54
9	18.2	133.5	132.6	21.9	117.3	0.9	0.7	0.3	15.6	0.1	46
10	93.5	404.6	155.6	3.7	106.9	0.9	0.7		100	0.5	72
11	112.0	161.3	112.0	31.8	91.4	0.6	0.2	0.1	3.7	1.5	51
12	104.7	119.6	89.6	18.4	36.9	0.6	0.1	1.5	5.0	1.9	52
1	190.4	335.6	144.2	24.4	111.7	0.7	0.1	1	6.8	2.0	67
2	147.9	240.2	189.9	36.8	183.0	0.6	0.2	0.5	5.7	1.2	52
3	102.3	150.9	102.3	14.2	49.0	0.6	0.1	1	75	1.7	56

表 3 1991 鹿儿岛降水离子组成(北纬 31.52°; 东经 130.50°) / μeq · L⁻¹

月份	H ⁺	Cl ⁻	ESO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	ECa ²⁺	Cl ⁻ / ε ⁻	Na ⁺ / ε ⁺	NH ₄ ⁺ / Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻ / NO ₃ ⁻	2H ⁺ / SO ₄ ²⁻ + NO ₃ ⁻	A / %
4	60.8	44.2	83.4	22.5	27.5	0.4	0.2	1.6	3.9	1.1	30
5	17.1	- 0.59	51.4	9.8	15.9	0.2	0.3	1.7	4.0	0.7	1
6	16.4	2.29	25.5	15.6	3.5	0.3	0.4	4.0	3.2	0.5	7
7	7.48	- 0.86	26.5	7.1	14.3	0.7	0.8	0.5	6.0	0.3	2
8	41.7	40.0	45.2	5.3	26.9	0.7	0.5	0.4	11.0	1.3	44
9	4.58	- 87.6	40.2	0.57	25.5	0.8	0.9	0.04	31	0.5	
10	35	24.9	22.2	5.3	11.0	0.6	0.2	1.2	10	1.2	25
11	75.1	74.0	43.4	9.5	38.3	0.7	0.2	0.4	5.1	2.6	58
12	26.6	16.3	62.2	12.7	26.8	0.5	0.3	1.3	5	0.7	18
1	30.6	23.0	44.4	11.7	10.0	0.7	0.5	1.3	4.8	0.9	29
2	26.6	7.7	54.1	15.0	22.2	0.6	0.7	1.0	4.9	0.6	10
3	34.5	23.3	45.2	13.9	10.6	0.4	0.2	2.2	3.5	1.1	27

降水酸化重要成因。

表 3 是鹿儿岛降水离子组成*, 和表 2 相似, 降水中 SO₄²⁻ / NO₃⁻ 比较高(最高达 31), 表明降水受火山影响. 从 H⁺ 分析, 降水分为 2 类, 5—9 月, 降水 pH 大于 4.6, 降水中 Cl⁻、

ESO₄²⁻ 的浓度相对较小, 10—4 月为一类, 降水 pH 小于 4.6, 降水中 Cl⁻、ESO₄²⁻ 的浓度相对较高, Cl⁻ 对降水酸度的最大相对贡献为 58%, Cl⁻ 对降水酸度的相对贡献平均为 27%

* 日本 境厅, 1991, 第二次酸性雨 策调查结果

左右,对 H^+ 和 ECI^- 、 ESO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Eca^{2+} 逐步多元回归,回归方程为 $H^+ = 7.19 + 0.834 \times [ECI^-] + 0.668 \times [NO_3^-]$, 偏相关系数为 0.99,由此可见 ECI^- 的致酸作用。从季节性变化分析,该地区 5—9 月份主导风是东南风,从东部海上输送的气溶胶中的 Cl^- 亏损是降水中 Cl^- 亏损及低 ECI^- 的原因,10—4 月份主导风是西北风,局地排放和外来输送 SO_2 和海盐的反应是降水中 Cl^- 富集、低 pH 的原因。

2.3 强污染源下风向海盐和人为排放 SO_2 反应的致酸

人为排放 SO_2 与海盐作用致酸效应要弱于火山排放的 SO_2 致酸,主要是 SO_2 的排放通量变化引起的,人为排放 SO_2 与海盐作用致酸通常使降水的 pH 分布在 4.1—5.6 这一区间,

这使得为控制沿海地区酸雨要削减的 SO_2 浓度水平大大提高.表 4 是日本中部酸雨区东海岸城市降水离子特征.静冈市附近无火山,位于强污染源下风向.从 SO_4^{2-}/NO_3^- 比可以得出,平均值 2.0.对 pH 大于 5.0 的降水分析,其 ECI^- 为负值, ESO_4^{2-} 、 NO_3^- 浓度明显小于其它月份,这是由于东南风输送海上氯亏损气溶胶作用的结果.对 pH 小于 5.0 的降水分析, ECI^- 对 H^+ 离子的相对贡献超过了 ESO_4^{2-} 、 NO_3^- ,最大值为 77%,平均值 49%, H^+ 和 ECI^- 、 ESO_4^{2-} 、 NO_3^- 正相关,和 Eca^{2+} 负相关. H^+ 离子与 ECI^- 、 ESO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Eca^{2+} 多元回归方程为 $[H^+] = 0.119 \times [NO_3^-] + 0.758 \times [SO_4^{2-}] + 0.732 \times [ECI^-] - 1.44[Eca^{2+}]$, 偏相关系数为 0.883.

表 4 1991 静冈市北安东降水离子组成(北纬 35.00°;东经 135.58°)* / $\mu eq \cdot L^{-1}$

月份	H^+	ECI^-	ESO_4^{2-}	NO_3^-	Eca^{2+}	Na^+ / ϵ^+	Cl^- / ϵ^-	NH_4^+ / Ca^{2+}	SO_4^{2-} / NO_3^-	$2H^+ / SO_4^{2-} + NO_3^-$	A / %
4	28.2	29.9	21.5	12.3	34.5	0.3	0.7	0.6	2.3	2.0	48
5	39.8	147.6	27.0	26.0	116.5	0.2	0.8	0.0	1.8	1.7	77
6	20.4	44.4	29.4S	28.3	64.8	0.3	0.7	0.2	1.8	0.8	48
7	34.7	25.0	24.5	12.4	46.2	0.3	0.6	0.4	2.3	1.7	40
8	17.4	102.5	18.4	17.4	93.9	0.3	0.8	0.1	1.5	0.8	74
9	2.6	- 17.3	5.0	0.4	14.2	0.7	0.8	0.0	3.1	0.3	
10	8.1	- 19.4	2.7	9.0	15.4	0.6	0.7	0.1	1.8	1.0	
11	19.1	33.2	10.4	12.7	50.8	0.4	0.8	0.1	1.5	1.2	58
12	46.7	32.0	27.7	25.3	39.3	0.4	0.6	0.2	1.3	1.6	37
1	20.3	21.5	18.5	26.7	41.5	0.4	0.6	0.2	0.9	0.8	32
2	15.3	11.1	16.1	7.5	30.6	0.6	0.7		4.1	1.0	34
3	33.9	48.5	25.6	22.7	47.2	0.3	0.6	0.1	1.3	1.3	49

表 5 1991 滨松降水离子特征(北纬 34.70°;东经 137.72°)* / $\mu eq \cdot L^{-1}$

月份	H^+	ECI^-	ESO_4^{2-}	NO_3^-	Eca^{2+}	Na^+ / ϵ^+	Cl^- / ϵ^-	NH_4^+ / Ca^{2+}	SO_4^{2-} / NO_3^-	$2H^+ / SO_4^{2-} + NO_3^-$	A / %
4	93.3	17.5	25.4	14.1	31.9	0.2	0.6	3.3	2.3	4.0	30
5	79.3	109.5	23.1	14.7	107.0	0.1	0.8	1.0	1.7	4.0	72
6	15.1	39.2	17.8	9.2	45.5	0.2	0.7	1.0	2.0	1.1	58
7	219.1	113.2	37.3	21.7	70.4	0.1	0.7	1.9	2.1	6.5	66
8	93.3	108.0	17.4	11.6	80.6	0.2	0.8	1.3	2.1	5.2	79
9	64.5	- 2.32	5.33	10.6	29.0	0.4	0.8	0.1	2.8	6.4	
10	72.5	41.3	17.4	12.1	28.7	0.1	0.7	0.9	1.6	4.6	58
11	100.0	62.2	20.1	19.1	53.3	0.2	0.8	0.7	2.1	5.0	65
12	128.9	65.9	33.1	25.6	40.7	0.1	0.6	1.1	1.4	4.2	53
1	120.1	86.1	42.1	33.3	45.9	0.1	0.6	1.9	1.4	3.0	53
2	66.1	164.7	56.6	47.9	81.6	0.1	0.7	2.1	1.3	1.2	61
3	81.3	108.7	41.0	22.3	57.7	0.1	0.7	0.9	1.6	2.8	61

滨松市位于强污染源下风向, 冬季降水 H^+ 离子浓度略高于春秋季, 降水平均 pH 达到 4. 1. H^+ 与 ECI^- 、 ESO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 ECa^{2+} 逐步多元回归方程为 $[\text{H}^+] = 16.8 + 1.52 \times [\text{ECI}^-] - 0.84[\text{ECa}^{2+}]$, 相关系数为 0.93. 从 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 比分析, 冬季 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 在 1.4 左右, 其余季节降水 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 平均值 2.0. 从非海盐硫分析, 冬季要明显高于其它季节, 滨松市相对酸度均大于 1.0, 说明降水中硫酸根主要来自于硫酸. H^+ 浓度最小是 9 月份, 和其它月份比较其特殊性是: ECI^- 为负, ESO_4^{2-} 、 NO_3^- 较小, $\text{NH}_4^+/\text{Ca}^{2+}$ 比为 0.1, 主要原因是上风向海上输送气溶胶所致, 和前面分析的一致, 其它月份 $\text{NH}_4^+/\text{Ca}^{2+}$ 比均大于 0.7, 这是该地区典型特性, 当 NH_3 的缓冲高于 Ca^{2+} 时, 这将降低海盐和 SO_2 反应致酸的临界浓度, 这是降水 pH 达到 3.66 的原因之一.

2.4 局地人为排放 HCl、SO₂ 与海盐反应致酸
人为排放 HCl 主要来自燃料燃烧, 燃料中含氯量通常小于 0.3%, 我国燃料中含氯量通常小于 0.1%, 湿法除尘和脱硫措施除去 HCl 的效率为 99.4%, 因此通常情况下人为排放 HCl 不是大气中 HCl 的主要源. 表 6 是英国 GMADS 监测网 1987—1988 年降水中离子成分^[8], 表中 $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ 比均大于 1.0, 属典型海洋型酸雨, 传统观点认为 $\text{ECI}^- > 0$ 可能的原

表 6 英国 GMADS 监测网 1987—1988 年
降水中离子成分/ $\mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$

离子	Wardlow	Hebden	Litteborough	Lymelirk	Hanchester
SO_4^{2-}	86.8	83.6	84.1	75.6	114.1
NO_3^-	33.3	42.3	32.2	31.9	35.5
Cl^-	108.3	98.5	122.8	105.7	176.0
H^+	38.6	57.5	37.8	48.8	20.8
NH_4^+	38.9	60.3	36.3	25.0	45.5
Ca^{2+}	56.2	18.1	51.7	33.8	99.6
Mg^{2+}	19.8	17.5	22.1	17.7	34.4
Na^+	70.8	69.0	114.8	91.9	152.1
K^+	3.2	3.0	5.8	5.7	5.5
Na^+/Cl^-	1.53	1.43	1.07	1.15	1.16
ECI^-	25.8	18.1	- 10.9	1.4	1.2

因是人为排放 HCl^- 所致, $\text{ECI}^- < 0$ 是海上输送氯亏损气溶胶所致, 但笔者认为 $\text{ECI}^- > 0$ 的原因可能是二次反应, 尤其是当 $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ 比 > 0 的降水, 否则无法解释 $\text{ECI}^- > 0$ 降水 ECI^- 的绝对浓度值.

从表 7 可以看出*, ECI^- 均为正值, 其相对贡献在 18%—29% 之间, 但由于气溶胶中缓冲作用较大, 降水 H^+ 浓度相对于下风向沿海地区低得多, 这也间接说明高气溶胶大气中 SO_2 和海盐反应的致酸的临界浓度相对较高.

3 结果与讨论

沿海地区海盐氯挥发机制的致酸存在临界浓度; 火山排放 SO_2 与海盐反应致酸作用最强; 近距离输送 SO_2 和海盐反应的致酸作用次

表 7 大阪市降水离子特征(北纬 34.67°; 东经 135.82°)* / $\mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$

月份	H^+	ECI^-	ESO_4^{2-}	ECa^{2+}	$\text{NH}_4^+/\text{Ca}^{2+}$	$\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$	$2\text{H}^+/\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$	$A/\%$
4	6.98	18.8	36.9	33.7	0.8	2.5	0.3	27
5	27.9	27.5	61.4	30.8	1.3	2.6	0.7	24
6	26.7	18.8	60.1	24.3	1.5	3.7	0.7	20
7	25.7	19.4	62.0	33.2	1.1	3.1	0.3	19
8	7.07	51.9	97.0	118.5	0.5	1.8	0.1	26
9	16.5	29.9	57.7	37.1	0.9	3.6	0.4	29
10	22.6	11.2	36.2	13.1	1.5	2.9	0.9	19
11	3.88	84.5	187.5	216.1	0.4	2.5	0.0	24
12	18.8	19.8	52.9	27.5	1.2	2.9	0.5	22
1	28.9	46.1	119.9	84.4	1.0	2.0	0.3	20
2	24.8	36.1	115.6	97.8	0.6	2.9	0.3	19
3	21.5	17.1	58.4	32.9	1.1	3.0	0.2	18

之;局地排放 SO₂ 与海盐反应致酸作用最小.

大气环境中数据可重复性较差,因此本文利用中长时间尺度的降水资料来讨论.酸性降水形成机理的复杂性,氯循环致酸的二重性^[10],这是本文选择典型地区讨论的原因,就全球沿海地区而言,往往氯循环致酸和缓冲同时存在.

参 考 文 献

1 王文兴等.我国 SO₂ 和 NO_x 排放强度地理分布和历史趋势.中国环境科学,1996,16(3):161—167

2 王玮等.我国酸性降水来源探讨.中国环境科学,1995,15(2):89—94

3 Sisterson D L et al. Deposition Monitor: Methods and Results, N A P A P Report 6, National Acid Precipitation Assessment Program. Washington: District of columbia, 1990: 1_ 271

4 Klemm O et al. Sulfur Dioxide in Coastal New England

Fog. Atmospheric Environment, 1992, 26A(11): 2063_ 2075

5 黄美元等. 中国和日本降水化学特性的分析比较. 大气科学, 1993, 17(1): 27—31

6 Xin L et al. Model Simulation of Rainout and Washout from a Warm Stratiform. J. Atmos. Chem. , 1990, 10: 1_ 26

7 Chameides W L et al. Aqueous-Phase Chemical Processes in Deliquescent Sea-Salt Aerosols, J. Geophysics Research, 1992, 97(D18): 20565—20580

8 Raper D W et al. Wet Deposition at the Sub-20km Scale in Rural Upland Area of England. Atmospheric Environment, 1996, 30A(8): 1193_ 1207

9 Pszenny R A P. Evidence of Inorganic Chloride Gases Other Than Hydrogen Chloride in Marine Surface Air. Geophys. Res. Lett, 1993, 20: 699_ 702

10 Vierkom B. Vertical Profiles of Hydrogen Chloride in the Troposphere. J. Atmos. Chem. , 1984, 2: 47_ 63

1996 年影响因子较大的 50 种中国科技期刊(统计源: 1227 种科技期刊)¹⁾

期刊名称	影响因子	即年指标	期刊名称	影响因子	即年指标
药物分析杂志	1. 1407	0. 0315	棉花学报	0. 4924	0. 0921
岩矿测试	1. 0000	0. 0781	土壤学报	0. 4912	0. 0526
分析化学	0. 8460	0. 1134	中国地方病防治杂志	0. 4711	0. 0070
第四纪研究	0. 8333	0. 0952	植物学报	0. 4709	0. 1325
冶金分析	0. 7976	0. 1890	气象学报	0. 4696	0. 1026
理化检验化学分册	0. 7500	0. 1136	中华心血管病杂志	0. 4653	0. 1091
岩石学报	0. 7356	0. 0727	遗传学报	0. 4632	0. 1212
物理学进展	0. 7353	0. 0000	地理学报	0. 4622	0. 1129
地质学报	0. 7344	0. 1892	园艺学报	0. 4579	0. 0500
分析试验室	0. 6828	0. 1019	植物生态学报	0. 4556	0. 0152
病毒学报	0. 6142	0. 2542	中国水稻科学	0. 4526	0. 0638
力学进展	0. 5952	0. 1795	模糊系统与数学	0. 4487	0. 0667
中华传染病杂志	0. 5818	0. 0238	药学学报	0. 4457	0. 0703
中国科学 B	0. 5756	0. 1059	色谱	0. 4451	0. 0497
地球物理学报	0. 5714	0. 0638	中国塑料	0. 4355	0. 0353
工程塑料应用	0. 5686	0. 0316	计算机科学	0. 4322	0. 0698
中华消化杂志	0. 5682	0. 0450	环境化学	0. 4278	0. 0920
地质实验室	0. 5464	0. 0182	中华病理学杂志	0. 4272	0. 0316
植物生理学报	0. 5439	0. 1111	中国免疫学杂志	0. 4219	0. 0513
中华结核和呼吸杂志	0. 5150	0. 0247	中华儿科杂志	0. 04205	0. 0106
中国地方病学杂志	0. 5134	0. 0169	生态学报	0. 4130	0. 0526
塑料工业	0. 5122	0. 0000	中国超声医学杂志	0. 4107	0. 0352
地震学报	0. 5036	0. 0405	生物化学与生物物理学报	0. 4069	0. 1101
中华肿瘤杂志	0. 4951	0. 0290	应用激光	0. 4063	0. 0918
环境科学	0. 4949	0. 0242	中华流行病学杂志	0. 4051	0. 0128

1) 中国科技信息研究所. 一九九六年中国科技论文统计与分析(年度研究报告), 第 82—84 页