

# 皖南山区降水酸性特征与元素沉降通量

唐先干<sup>1, 2</sup>, 杨金玲<sup>1</sup>, 张甘霖<sup>1, 2\*</sup>

(1. 中国科学院南京土壤研究所土壤与农业可持续发展国家重点实验室, 南京 210008; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要:**以位于北亚热带的安徽南部丘陵地区为研究区域, 2007年4~11月间通过定期监测雨水以及对其pH和主要阴阳离子的测定, 分析了该地区降水的酸性特征与H<sup>+</sup>和其他元素的沉降通量。结果表明, 在皖南地区雨水pH的平均值为4.61, 酸雨频率高达92%。Ca<sup>2+</sup>是含量最高的阳离子, 平均浓度为68.82 μeq/L, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>是含量较高的阴离子其浓度为39.69 μeq/L。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的平均值是1.23, 反映了大气污染特征是SO<sub>2</sub>与NO<sub>x</sub>并重的复合型污染。雨水中各离子含量和输入量的动态变化表明该地区大气NO<sub>x</sub>主要是近源的农业活动所引起, SO<sub>2</sub>主要来自远源工业污染, 盐基离子的变化则有北方沙尘远源传输的影响。2007年4~11月降水输入的盐基离子总量为1289 eq/hm<sup>2</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的总量为926 eq/hm<sup>2</sup>, H<sup>+</sup>总量为360 eq/hm<sup>2</sup>, 表明酸沉降对区域生态环境的影响不容忽视。

**关键词:** 大气污染; 酸沉降; 酸沉降通量; 生物地球化学循环

中图分类号: X13 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)02-0356-06

## Acidity Characteristics and Element Flux of Rainwater in the Hilly Area of South Anhui, China

TANG Xian-gan<sup>1, 2</sup>, YANG Jin-ling<sup>1</sup>, ZHANG Gan-lin<sup>1, 2</sup>

(1. State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** The current study takes the hilly south Anhui province as the study area, which is located in the subtropical China and far from urban and industrial activities. The rainwater samples were collected from April to November in 2007 and were determined for pH, major cations and anions, to estimate acidity characteristics and the sum of hydrogen ion and other cation and anion input during the studied period. The results showed that the frequency of acid rain was over 92%, with an average pH of 4.61. The average concentrations of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and Ca<sup>2+</sup> were 39.69 μeq/L and 68.82 μeq/L respectively, which were the most abundant cation and anion among the determined elements. The atmospheric pollution was characterized as SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> with an average of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 1.23 in the rainwater. The variation of the major chemical component in the rainwater with time implied that the atmospheric NO<sub>x</sub> mainly originated from the local agricultural activities, while SO<sub>2</sub> was mainly affected by non-local source and the base cation was mainly affected by dust transportation during spring season. The total input of base cation and H<sup>+</sup> was 1289 eq/hm<sup>2</sup> and 360 eq/hm<sup>2</sup> respectively, while that of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> was 926 eq/hm<sup>2</sup> from April to November in 2007. The input of acid deposition may have a detrimental effect on the local ecosystem.

**Key words:** atmospheric pollution; acid deposition; acid deposition flux; biogeochemical cycling

降雨是区域元素生物地球化学循环过程的重要途径之一, 特别是当其受到周边地表过程的影响时, 某些成分可能对元素循环有较大的贡献。最近的一些研究表明, 大气污染和酸沉降已经是全球性的问题, 甚至在远离工业和人为活动的地方也不能幸免<sup>[1]</sup>。现阶段我国普遍存在酸雨问题, 这对生态环境和社会经济会带来严重影响和破坏。近年来的监测结果显示, 我国酸雨不仅没有得到根本控制, 反而有整体加重的趋势<sup>[2]</sup>。已有的研究表明, 降水对大气颗粒物具有去除作用<sup>[3]</sup>, 雨水的化学组成在一定程度上反映了大气污染的特征<sup>[4,5]</sup>和雨水的致酸因子<sup>[6,7]</sup>。在酸沉降的作用下可引起森林衰退和土壤退化, 故目前国内外开展了一些关于酸沉降及化学修

复对森林生态影响的研究<sup>[8~10]</sup>。而本研究则试图通过监测皖南山区中的降水, 了解我国亚热带山区降水的化学特性及其酸性影响因子和元素来源, 同时了解通过大气沉降方式进入该地区生态系统的物质构成和总量, 以期为进一步探讨酸雨对亚热带山区森林生态系统的影响提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区域概况

收稿日期: 2008-03-09; 修订日期: 2008-05-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(40601040); 国际科学基金项目(IFS, C/4077-1)

作者简介: 唐先干(1983~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤发

生和土壤地球化学, E-mail: xgtang@issas.ac.cn

\* 通讯联系人, E-mail: glzhang@issas.ac.cn

皖南地区位于安徽省长江以南,北接滨江平原,东、南、西三面分别与浙西和赣东北部的低山丘陵相连,处于我国江南丘陵的北缘,是北亚热带与中亚热带的过渡地区。皖南地理位置为 $29^{\circ}41' \sim 31^{\circ}20'N$ , $116^{\circ}38' \sim 119^{\circ}37'E$ 。本区属季风气候,年平均温度 $16^{\circ}C$ 左右,年降雨量为 $1300\text{ mm}$ ,区内植被为常绿阔叶林,局部也有一些落叶阔叶林分布。部分平坦的山地被开垦为旱地、茶园、桑园、水田,也有种植烟草等经济作物<sup>[11]</sup>。

## 1.2 样品的采集与分析

本研究于2007年4~11月在皖南泾县花岗岩山区的一个小流域内进行。流域的土地利用以林地为主,流域出口的平坦处有少量农田和村庄分布。用干湿沉降收集仪器(青岛普仁PSC-III)收集雨水,用小型的气象站(美国WatchDog小型便携式自动气象站900FT)测定降雨量。

样品的采集与测定:雨水样品收集后立即用PHS-3C玻璃电极法测定pH,然后用中速定量滤纸过滤,加入百里酚防腐剂后装入聚乙烯样品瓶中置于冰箱 $4^{\circ}C$ 左右暗处保存。样品用火焰光度法测定 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ ;原子吸收分光光度法测定 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ ;紫外分光光度法测定 $\text{NO}_3^-$ ;铬酸钡分光光度法测定 $\text{SO}_4^{2-}$ ;靛酚蓝比色法测定 $\text{NH}_4^+$ <sup>[12~14]</sup>。

离子浓度单位采用的是国际惯用的雨水浓度单位 $\mu\text{eq}/\text{L}$ ,该单位与 $\mu\text{mol}/\text{L}$ 的换算公式是: $1\text{ }\mu\text{mol}/\text{L} = \text{离子价态} \times 1\text{ }\mu\text{eq}/\text{L}$ 。离子的平均浓度为降雨量加权平均浓度,计算公式如下:

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

式中, $c_i$ 为雨水样品*i*中离子的浓度( $\mu\text{eq}/\text{L}$ ); $q_i$ 为雨水样品*i*的降雨量( $\text{mm}$ );*n*为样品数; $\bar{c}$ 为离子平均浓度( $\mu\text{eq}/\text{L}$ )。

## 2 结果与分析

### 2.1 雨水pH值与化学组成

2007年4~11月期间逢雨必采,共采集雨水样品22个,其雨水样品的总降雨量为 $1292\text{ mm}$ ,样品pH分布如图1所示,在4~11月,pH的变化范围为 $3.77 \sim 5.80$ ,平均为 $4.61$ ,其中

H<5.6

的酸雨占总降雨总次数的92%,

H<4.5

的重酸雨<sup>[15]</sup>占44%。已有研究表明在皖南山区周边地区,如浙江千岛湖区域从1999年以来,各年度酸雨率均超过80%<sup>[16]</sup>;江西景德镇市在1997~2001年

H<5.6

的酸雨占86%<sup>[17]</sup>;江苏南京地区在2001~2005年

H

年平均值均小于5.11,酸雨频率在26.2%~40.4%之间<sup>[18]</sup>。由此可见,皖南地区酸雨的频率较高,甚至高于亚热带其它地区,是酸雨影响的重要区域。皖南山区酸雨的形成可能与周边一些工业城市铜陵、马鞍山、芜湖等的工业活动有密切的关系,还有本地区的工农业大气污染的影响。

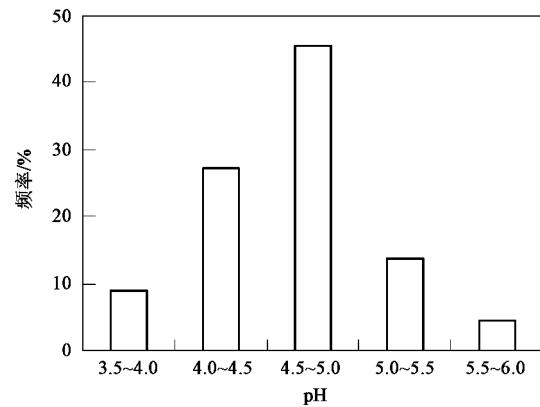


图1 雨水pH分布

Fig.1 Distribution of rainwater pH

雨水中各离子浓度的变化范围很大(表1),各离子在采样期间平均浓度的顺序是 $\text{Ca}^{2+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ 。雨水中的 $\text{SO}_4^{2-}$ 是含量较高的阴离子,其平均含量为 $39.69\text{ }\mu\text{eq}/\text{L}$ 。阳离子中 $\text{Ca}^{2+}$ 的最高浓度和平均浓度都是最高的,分别达到了385.98和 $68.82\text{ }\mu\text{eq}/\text{L}$ 。雨水中的 $\text{Ca}^{2+}$ 除了主要来自土壤、公路建筑扬尘和周边的石膏粉工业外,可能还有来自北方尘土的远程迁移<sup>[19]</sup>。降水中高浓度水平的 $\text{NH}_4^+$ 说明了有较强的 $\text{NH}_3$ 来源,其主要来自农业中氮肥的施用、生物过程和生物质的燃烧,还有周边城市的汽车尾气排放、化工排放。

表1 雨水中化学成分/ $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 1 Chemical composition of rainwater/ $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$

离子	平均值	最小值	最大值
$\text{K}^+$	7.07	2.56	16.62
$\text{Na}^+$	17.26	Tr <sup>1)</sup>	39.13
$\text{Ca}^{2+}$	68.82	Tr	385.98
$\text{Mg}^{2+}$	7.13	Tr	29.33
$\text{NH}_4^+$	38.59	6.68	138.38
$\text{NO}_3^-$	32.32	9.76	106.80
$\text{SO}_4^{2-}$	39.69	Tr	139.76

1)Tr表示微量,仪器未测出

从表2可以看出,监测期间内 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 和 $\text{Na}^+$ 在4月的含量相对较高,尤其是 $\text{Ca}^{2+}$ ,它在4月

的含量是其它月份的3倍以上。这可能是由于春季北方沙尘暴的发生比较频繁<sup>[19]</sup>,远源搬运的沙尘对大气中物质的含量具有很大的影响,致使此时雨水中盐基离子 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 和 $\text{Na}^+$ 的含量升高。倪刘建等<sup>[20]</sup>在本研究区域附近南京地区的降尘收集中也发现春季的尘降量最大,而且源分析的结果表明了亚热带地区的大气中有北方黄土 $\text{Ca}^{2+}$ 的影响。到了5~9月,随着降雨量的增加,雨水对大气颗粒物具有去除作用<sup>[3,21]</sup>,因而在7、9月,雨水中 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 和 $\text{Na}^+$ 的含量有所下降。大多数盐基离子的含量在6、7月达到最低,而从10月以后,由于秋季的干旱少雨和大风的增加,它们的含量又开始上升。同样雨水中 $\text{SO}_4^{2-}$ 的含量在4月是最高的。随着夏季的到来,雨水的逐渐增多和大气的净化, $\text{SO}_4^{2-}$ 的含量呈逐渐下降的趋势,到7月降到最低。8月雨水中 $\text{SO}_4^{2-}$ 又有所升高,可能与炎热夏季用煤量的剧增有关。由此可见,该地区大气中的 $\text{SO}_2$ 的含量可能更多地是远源的工业污染。

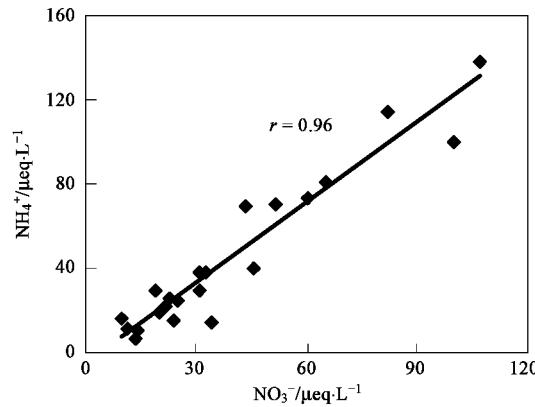


图2  $\text{NH}_4^+$  与  $\text{NO}_3^-$  的关系

Fig. 2 Relationship between  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{NH}_4^+$

表2 雨水  $\text{H}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$  离子含量变化

Table 2 Monthly variation of the major chemical components

月份	离子含量/ $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$							
	$\text{H}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{K}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{NH}_4^+$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$
4	6.53	296.73	21.78	14.22	29.88	48.79	97.13	43.72
5	10.72	51.38	5.37	7.6	23.79	29.56	48.33	29.9
6	14.13	23.66	3.69	4.24	15.92	20.38	24.33	19.82
7	22.56	56.91	7.29	6.95	5.34	27.69	19.22	20.27
8	78.83	66.01	8.79	10.39	34.26	95.12	71.76	70.08
9	30.2	0.78	0.01	3.13	19.8	22.78	32.05	23.05
10	30.9	105.54	6.58	3.84	15.22	38.04	50.15	30.8
11	146.22	80.57	13.7	14.08	23.94	119.66	52.92	103.42

表2显示 $\text{NO}_3^-$ 的含量在春季也是比较高的,从4~7月呈逐渐减少的趋势,此后有所增加,到11月达到最大。这主要是由于在监测点附近的农田春季氮肥施用的比较多,可能会对大气中 $\text{NO}_x$ 的含量有比较大的影响。到了深秋季节,当地农民的烧荒和秸秆焚烧现象是很普遍的,这对该区域大气中的 $\text{NO}_x$ 含量有很大影响<sup>[22]</sup>。 $\text{NH}_4^+$ 的浓度变化规律与 $\text{NO}_3^-$ 的规律是一致的(图2),对 $\text{NH}_4^+$ 与 $\text{NO}_3^-$ 进行相关性分析,得出其线性回归较好( $r = 0.96$ ,  $p < 0.01$ ),这也进一步证实了雨水中的 $\text{NO}_3^-$ 主要是由于当地的一些人为活动所引起的。所以 $\text{NO}_x$ 更多地受到近源污染的影响。

## 2.2 雨水酸性影响因素及运态变化

从图3降水pH的动态变化可以看出,在监测期间pH值最高的月份出现在4月,从4~8月pH值呈现降低的趋势,到9~10月pH又有所升高,到11月又开始下降,并降到最低。总体上看,2007年从4~11月,降水的pH呈下降趋势,即具有冬秋季较重,春夏较轻的季节分布趋势。由表2可以看出在4月由于大气中含 $\text{Ca}^{2+}$ 的碱性物质较高,直接导致了4月雨水中的pH较高;在4~7月,随着降雨量的增加,降水过程对大气颗粒物的去除<sup>[19]</sup>,大气中的碱性物质也将不断减少。 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 含量降低,虽然这时大气中的 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 含量不高,但由于大气中碱性物质的急剧减少,降水中仍然会有较高的酸性<sup>[15]</sup>,4~7月的pH也随之降低;到了8月,大气 $\text{SO}_2$ 的增多,使雨水酸度进一步增加;pH在9~10月随着 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 含量的降低有所升高后;到了11月,该地区农田秸秆的焚烧和烧山活动直接导致了大气中 $\text{NO}_x$ 气体含量增多,故11月雨水中酸性较高。

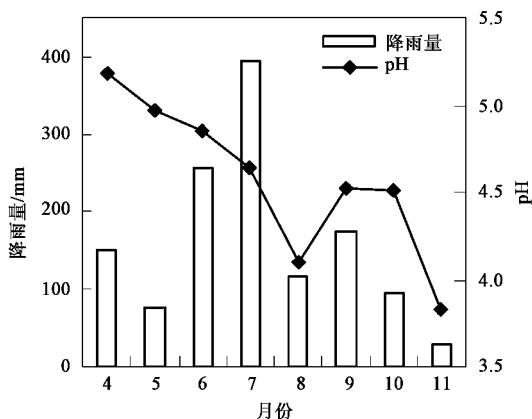
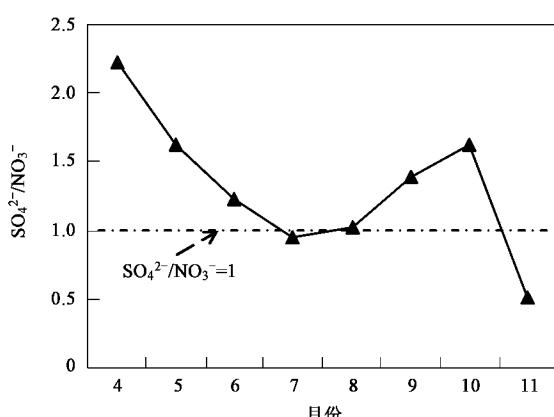


图3 降雨量及pH的动态变化

Fig.3 Dynamic changes of rainfall and pH

酸雨的形成主要是由于大气中  $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_2$  的存在引起的。雨水中  $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$  反映了大气中  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  的污染特征。美国西部城市洛杉矶降水中的  $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$  的平均值为 0.41<sup>[23]</sup>，主要是因为洛杉矶汽车尾气的污染占主导地位， $\text{NO}_x$  的污染严重。北京  $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$  的平均值为 3.1<sup>[3]</sup>，主要是因为北京煤烟污染占主导地位， $\text{SO}_2$  的污染严重，但北京的机动车尾气产生的  $\text{NO}_x$  也在快速增长。从图 4 可以看出，本研究中皖南地区除 7 月与 11 月的雨水中  $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^- < 1$  外，其余月份的  $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$  都大于 1，加权平均值是 1.23。由此可见，皖南山区大气污染的特征是  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  并重的复合型污染，但随着季节的变化和工农业活动的影响存在季节性的变化。7 月份该比值较低可能是该季节雷雨较多，导致  $\text{NO}_3^-$  含量较高，同时农田中氮素挥发与反硝化损失也有一定影响。11 月该比值较低，从表 2 中可以看出

图4 雨水中  $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$  的动态变化规律Fig.4 Dynamic changes of the ratios of  $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$  in precipitation

该时期  $\text{SO}_4^{2-}$  含量较低，而  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{NO}_3^-$  的含量较高。这也说明了山区大气污染成分的复杂性和非单一性，因为山区的大气污染物主要是一些较近源的农业活动和远源的工业污染的结合，并受大气季节环流的影响。

### 2.3 雨水离子输入量的动态变化

酸雨对生态系统的影响是很复杂的，作为评价这个影响的第一步，应首先确定单位面积上所承受的酸沉降量<sup>[24]</sup>，同时计算降水  $\text{H}^+$  输入量也能对生态环境保护治理提供参考。对于土壤来说，酸沉降一方面会促进土壤矿物的风化，另一方面也会导致土壤的酸化。在亚热带酸性土壤中几乎不含碳酸钙、镁，也不含石膏，土壤有效态钙、镁就要依靠含钙、镁的铝硅酸盐矿物的风化来提供，土壤的阳离子交换量也很低，加上南方多雨，风化溶解的少量钙、镁离子将被雨水淋失，造成土壤缺钙、镁，故定量的计算酸雨  $\text{H}^+$  输入量可以为定量的施用钙、镁矿质肥料提供依据和防止酸性土壤退化提供参考。另外， $\text{H}^+$  的输入量的计算是酸沉降条件下土壤矿物风化速率的计算以及土壤酸化趋势研究的基础，也是生态系统对于酸沉降承受能力估算的基础。根据以下公式计算酸雨元素沉降量。

$$Q = 0.01 \times \sum_i c_i q_i$$

式中， $c_i$  为雨水样品  $i$  的离子浓度 ( $\mu\text{eq/L}$ )； $q_i$  为雨水样品  $i$  的降水量 (mm)； $Q$  为雨水离子输入量 ( $\text{eq}/\text{hm}^2$ )；0.01 为单位转换系数。

经计算，4~11 月的  $\text{H}^+$  总量为  $360 \text{ eq}/\text{hm}^2$ ，与李金惠<sup>[24]</sup>应用气象部门的数据测算的该地区的酸沉降量大致接近。由表 3 可以看出，7、8 月的酸沉降量最高且数量接近，分别为  $89.09$  和  $92.79 \text{ eq}/\text{hm}^2$ ，而 7 月的 pH 高于 8 月，但由于 7 月的降雨量较大，直接导致了 7、8 月的  $\text{H}^+$  输入量接近。

降雨量少的地区，雨水酸度较高也有可能由于  $\text{H}^+$  输入总量少而对环境的危害也就相对较小。而在皖南地区，雨水酸度较大，频率较高，且高温多雨，故降水的  $\text{H}^+$  输入量非常高。在监测期间的 4~11 月份降水的  $\text{H}^+$  总输入量为  $360 \text{ eq}/\text{hm}^2$ 。

从表 3 可以看出，雨水中离子的输入量与表 2 中的离子含量的变化规律略有相似，但也不完全一致，尤其是在 7 月，雨水离子的输入量非常大，这是由于 7 月的降雨量很大（图 3），降雨量对离子的输入量起了主导作用。因而流域中大气离子的输入量是由雨水中的离子含量和降雨量共同决定的，在降

雨量不是特别大的时候,离子输入量的变化规律更多地受到大气中物质含量的影响。从各个离子输入总量来看,4~11月共8个月,降水中 $\text{Ca}^{2+}$ 的输入量最大,达到884.87 eq/ $\text{hm}^2$ ;  $\text{Na}^+$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 分别为221.88 eq/ $\text{hm}^2$ 和91.70 eq/ $\text{hm}^2$ ;  $\text{K}^+$ 的输入量最少,为90.84 eq/ $\text{hm}^2$ 。皖南山区盐基离子的输入量与2007年南京钢铁工业区年通量相比<sup>[25]</sup>,皖南4~11月雨水中 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 的输入量仅为南京钢铁工业区 $\text{Ca}^{2+}$ 干湿沉降年通量(66.2 g/ $\text{m}^2$ )的1/40、 $\text{Mg}^{2+}$ 干湿

沉降年通量(4.48 g/ $\text{m}^2$ )的1/41、 $\text{Na}^+$ 干湿沉降年通量(2.59 g/ $\text{m}^2$ )的1/5、 $\text{K}^+$ 干湿沉降年通量(2.88 g/ $\text{m}^2$ )的1/9。对于阴离子, $\text{SO}_4^{2-}$ 的降雨输入量为510.27 eq/ $\text{hm}^2$ ,  $\text{NO}_3^-$ 的输入量为415.51 eq/ $\text{hm}^2$ 。皖南地区4~11月的 $\text{SO}_4^{2-}$ 输入量低于山东省济南在4~11月 $\text{SO}_4^{2-}$ 湿沉降量527 eq/ $\text{hm}^2$ (2 530 kg/ $\text{km}^2$ ),而高于青岛 $\text{SO}_4^{2-}$ 湿沉降量305 eq/ $\text{hm}^2$ (1 467 kg/ $\text{km}^2$ )<sup>[26]</sup>,表明皖南地区的大气污染较严重。

表3 雨水 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 离子输入量的动态变化

Table 3 Monthly variation of the input of various ions by precipitation

月份	离子输入量/ $\mu\text{eq}\cdot\text{hm}^{-2}$							
	$\text{H}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{K}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{NH}_4^+$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$
4	9.8	349.54	25.66	16.75	35.2	57.47	114.42	51.51
5	8.12	52.41	5.48	7.75	24.27	30.16	49.3	30.5
6	36.18	59.95	9.36	10.75	40.34	51.65	61.65	50.21
7	89.09	220.37	28.22	26.9	20.66	107.23	74.43	78.5
8	92.78	83.7	11.15	13.18	43.45	120.61	91	88.86
9	52.43	1.36	0.03	5.48	34.63	39.84	56.05	40.32
10	29.27	75.88	4.73	2.76	10.94	27.35	36.05	22.15
11	42.26	41.65	7.08	7.28	12.38	61.87	27.36	53.47

皖南地区山地土壤在湿润气候条件下,土壤化学和物理淋溶作用都比较强。随着海拔高度自高到低,粘粒含量逐渐增加,山下土壤中粘粒下移明显,B层粘化率大多>1.2。土壤呈强酸性,土壤pH在4.5~5.5之间变化。盐基淋失较多,B层交换性盐基含量甚低,一般<5 cmol/kg。盐基饱和度较低,大多<35%,交换性铝占交换性酸总量的85%~95%,有相当数量的铝离子进入交换性复合体,使铝饱和度明显升高<sup>[11]</sup>。本研究表明该地区雨水酸度较大,频率较高,且高温多雨,酸沉降的大量输入,可能会进一步加速盐基离子的淋溶和有毒 $\text{Al}^{3+}$ 的活化,造成长期而又广泛的影响。

### 3 结论

(1)2007年4~11月的连续监测表明,位于亚热带的皖南山区降水的pH均值为4.61,酸雨频率为92%,甚至高于其它地区的酸雨频率。这说明在我国亚热带山区的大气污染和酸沉降仍然很严重。雨水中各离子浓度顺序为 $\text{Ca}^{2+}>\text{SO}_4^{2-}>\text{NH}_4^+>\text{NO}_3^->\text{Na}^+>\text{Mg}^{2+}>\text{K}^+$ 。 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 在雨水中的含量均为4月较高,其次是11月,而7、9月

最低。表明春季北方沙尘远途的影响仍然波及到该区域。 $\text{NH}_4^+$ 和 $\text{NO}_3^-$ 的含量在11月最高,其次是4月和8月, $\text{NH}_4^+$ 和 $\text{NO}_3^-$ 的线性相关较好。这与该地区的农业活动和烧山密切相关。

(2)降雨中 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 平均值是1.23,但存在明显的季节性变化;大气 $\text{NO}_x$ 主要是近源的农业活动所引起, $\text{SO}_2$ 主要来自远源工业污染,盐基离子的变化则有北方沙尘远源传输的影响。降水过程中对大气颗粒物的去除影响着雨水中离子浓度变化的同时,也影响着雨水酸碱度的变化。初步计算表明,2007年4~11月降水的盐基离子总量为1 289 eq/ $\text{hm}^2$ , $\text{NO}_3^-$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 的总量为926 eq/ $\text{hm}^2$ , $\text{H}^+$ 输入总量为360 eq/ $\text{hm}^2$ 。皖南山区雨水酸度较大,频率较高,且高温多雨,酸沉降的大量输入对生态的影响不容忽视。

### 参考文献:

- [1] Xing G X, Zhu J G, Xiong Z Q, et al. Ag, Ta, Ru, and Ir enrichment in surface soil, evidence for land pollution of heavy metal from atmospheric deposition[J]. Global Biogeochem Cycles, 2004, 18(1): 2123-2139.
- [2] 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.

- [3] 胡敏,张静,吴志军.北京降水化学组成特征及其对大气颗粒物的去除作用[J].中国科学(B辑),2005,35(2):169-176.
- [4] Hu G P, Balasubramanian R, Wu C D. Chemical characterization of rainwater at Singapore[J]. Chemosphere, 2003, 51(8): 747-755.
- [5] Lee B K, Hong S H, Lee D S. Chemical composition of precipitation and wet deposition of major ions on the Korean peninsula[J]. Atmos Environ, 2000, 34(4):563-575.
- [6] Larsse T, Carmichael G R. Acid rain and acidification in China: the importance of base cation deposition[J]. Environ Pollut, 2000, 110(1): 89-102.
- [7] 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.
- [8] 段雷,周益,杨永森,等.酸化及化学修复剂对森林土壤有机物淋溶的影响[J].环境科学,2008,29(2):440-445.
- [9] 林岩,段雷,杨永森,等.模拟氮沉降对高硫沉降地区森林土壤酸化的贡献[J].环境科学,2007,28(3):640-646.
- [10] Wright R F, Rasmussen L. Introduction to the NITREX and EXMAN projects[J]. Forest Ecol Manage, 1998, 101(1-3):1-7.
- [11] 顾也萍,刘付程.皖南紫红色砂石岩上发育土壤的系统分类研究[J].土壤学报,2007,44(5):776-783.
- [12] HJ/T 165-2004, 酸沉降检测技术规范[S].
- [13] 鲁如坤.土壤农业化学分析方法[M].北京:中国农业科技出版社,2000. 125-143.
- [14] 诺尔特主编,袁洪福等译.水分析手册[M].北京:中国石化出版社,2000.
- [15] 敖子强,瞿丽雅,林文杰,等.贵州鹿冲关和雷公山酸雨化学特征的对比研究[J].中国岩溶,2007, 26(1):61-66.
- [16] 文军,罗献宝,骆东奇,等.千岛湖区域酸雨污染成因分析[J].水土保持研究,2005, 12(2):42-45.
- [17] 钟玲玲.景德镇市酸雨污染与防治[J].中国环境管理,2003, 22(2):43-44.
- [18] 缪剑霞.南京市“十五”期间环境空气质量状况解析[J].污染防治技术,2007, 20(4):57-58.
- [19] 刘蔚,王涛.我国沙尘暴变化及降尘特征研究[J].干旱区资源与环境,2004, 18(增刊):26-32.
- [20] 倪刘建,张甘霖,阮心玲,等.南京市不同功能区大气降尘的沉降通量及污染特征[J].中国环境科学,2007, 27(1):2-6.
- [21] Chate D M, Rao P S P, Naik M S, et al. Scavenging of aerosols and their chemical species by rain[J]. Atmos Environ, 2003, 37(18): 2477-2484.
- [22] 段凤魁,鲁毅强,耿一安,等.秸秆焚烧对北京市空气质量的影响[J].中国环境监测,2001, 17(3):8-11.
- [23] Kawamura K, Steinberg S, Ng L, et al. Wet deposition of low molecular weight mono-and di-carboxylic acids, aldehydes and inorganic species in Los Angeles[J]. Atmos Environ, 2001, 35(23):3917-3926.
- [24] 李金惠.中国降水酸沉降通量的空间特征[J].环境科学研究,1998, 11(2):18-20.
- [25] 倪刘建,张甘霖,杨金玲,等.钢铁工业区降尘对周边土壤的影响[J].土壤学报,2007, 44(4):637-642.
- [26] 贾洪玉,张巧显,邓红兵,等.山东省主要城市酸沉降现状及影响因素分析[J].环境科学,2006, 27(12):2453-2457.