

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017.02.2016061706

邢建伟, 宋金明, 袁华茂, 等. 青岛近岸区域典型海陆人为交互作用下酸雨的化学特征[J]. 环境化学, 2017, 36(2): 296-308.

XING Jianwei, SONG Jinming, YUAN Huamao, et al. Chemical characteristics of acid rain under the representative interaction among sea, land and anthropogenic activities in the coastal area of Qingdao[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(2): 296-308.

青岛近岸区域典型海陆人为交互作用下酸雨的化学特征^{*}

邢建伟^{1,2} 宋金明^{1,3**} 袁华茂^{1,3} 李学刚^{1,3} 李 宁^{1,3}
康绪明^{1,3} 王启栋^{1,3}

(1. 中国科学院海洋研究所, 海洋生态与环境科学重点实验室, 青岛, 266071; 2. 中国科学院大学, 北京, 100049;
3. 青岛海洋科学与技术国家实验室海洋生态与环境科学功能实验室, 青岛, 266237)

摘 要 作为我国北方地区酸雨最为严重的城市之一, 青岛及其近岸区域酸雨的研究对揭示典型海陆人为交互作用下酸雨形成机理具有典型的示范性. 本文从酸雨的现状及变化、酸雨形成机制及影响因素、雨水中致酸/碱性成分的来源入手, 系统总结了青岛近岸区域酸雨的化学特征. 结果表明, 青岛近岸区域自 1981 年以来酸雨状况有所减轻, 但 2006 年以来又有加重的趋势, 并由“硫酸型”酸雨向“硫-硝混合型”酸雨转变. 局地人为源 SO_2 和 NO_x 的排放、区域外污染物的输送以及海上浮游生物释放的二甲基硫(DMS)是该地区大气致酸物质的 3 条重要输入途径. 大气中致酸成分前体物的浓度和排放强度、气溶胶中酸化缓冲/碱性物质的含量以及复杂多变的气象条件是该区域酸雨形成的主要控制因素. 人为源和地壳源分别是大气中致酸成分和碱性成分的主要来源, 海盐源硫酸盐气溶胶会对降水酸性产生一定的稀释作用. 今后的研究应特别重视: (1) 降水 pH 的动态变化及与大气颗粒物的相互作用; (2) 低分子有机弱酸、重金属及与污染有机物的复合污染作用机制对酸雨的影响; (3) 优化酸沉降模型, 精确量化解析不同来源对雨水酸性成分的贡献; (4) 雾、露、霜等其它形式的酸沉降及沉降通量. 深入研究青岛近岸区域酸雨的地球化学特征, 不但有助于加深对海陆人为交互作用下我国东部沿海经济发达地区大气污染与酸沉降形成机理及其生态效应的认识, 还可为科学制定酸雨防控对策提供理论依据.

关键词 酸雨, pH 值, 酸性组分, 碱性组分, 人类活动, 青岛近岸区域.

Chemical characteristics of acid rain under the representative interaction among sea, land and anthropogenic activities in the coastal area of Qingdao

XING Jianwei^{1,2} SONG Jinming^{1,3**} YUAN Huamao^{1,3} LI Xuegang^{1,3} LI Ning^{1,3}
KANG Xuming^{1,3} WANG Qidong^{1,3}

(1. Key Laboratory of Marine Ecology and Environmental Sciences, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao, 266071, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China; 3. Function Laboratory of Marine Ecology and Environmental Sciences, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao, 266237, China)

Abstract: As one of the most seriously suffered cities from acid rain in the north of China, Qingdao and its coastal area is typical for revealing the formation mechanism of acid rain under the

2016 年 6 月 17 日收稿(Received: June 17, 2016).

^{*} 国家重点基础研究发展计划(973)项目(2015CB452901, 2015CB452902), 青岛海洋国家实验室鳌山卓越科学家人才专项(2015ASTP-OS13)和国家基金委-山东省联合基金(U1406403)资助.

Supported by the National Program on Key Basic Research Project of China (973 Program) (2015CB452901, 2015CB452902), the Aoshan Talents Program Supported by Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology (2015ASTP-OS13), the Joint Fund of National Natural Science Foundation and Shandong Province for Marine Science Research Centers (U1406403).

^{**} 通讯联系人, Tel: 0532-82898583, E-mail: jmsong@qdio.ac.cn

Corresponding author, Tel: 0532-82898583, E-mail: jmsong@qdio.ac.cn

representative interactions among sea, land and anthropogenic activities. In this paper, the chemical characteristics of acid rain in Qingdao coastal area were systematically summarized via the current status and variation, the formation mechanisms and its affecting factors, and the origins of acid/alkaline components in rainwater. The results indicated that the acidity and frequency of acid rain had been decreasing since 1981 but enhanced again from 2006, and the type of acid rain changed from “sulfuric acid” to “sulfuric-nitric acid mixture”. The emissions of SO_2 and NO_x from the local anthropogenic activities, long-range transport of external atmospheric pollutants, and dimethylsulfide (DMS) released from marine planktons are the three major sources of acidic substances in the air of Qingdao coastal area. Meanwhile, concentrations and emission intensity of atmospheric acidic precursors, contents of buffer or alkaline substances as well as the changeable meteorological conditions are the three primary factors that control the formation of acid rain in this region. In the rainwater, the acidic components are mainly anthropogenic, but alkaline components are from crustal sources. The aerosol originated from sea salt may exert a dilution effect on the acidity of rainwater to a certain degree. Several suggestions for further studies on acid rain in Qingdao coastal area were put forward as follows: (1) to focus on the dynamic variation of pH in rainwater and its interaction with atmospheric suspended particles; (2) to focus on the combined effects of multiple pollutants of weak organic acids with low molecular weight, heavy metals and organic pollutants in acid rain; (3) to optimize the acid deposition models for accurately analyzing the contributions of different sources of acidic components in rainwater; (4) to strengthen the studies on other forms of acid deposition such as fog, dew and frost and their fluxes. Further studies on the geochemical characteristics of acid rain in Qingdao coastal areas are not only beneficial to getting a deeper insight into the formation mechanism as well as the ecological environmental effects of air pollution and acid deposition under the interactions among sea, land and anthropogenic activities in the developed eastern China coastal areas, but could also provide theoretical basis on scientific strategies of prevention and control of acid rain.

Keywords: acid rain, pH value, acidic component, alkaline component, anthropogenic activities, Qingdao coastal area

大气酸湿沉降是指大气中的酸性成分通过雨、雪、雾、露、霜等降水形式沉降至地表的过程。一般来讲,降雨是地球上降水的最主要形式,因此大气酸湿沉降的研究主要集中在酸雨方面。酸雨一般是指 $\text{pH} < 5.6$ 的降水,这是自然环境下 CO_2 与洁净雨水充分接触达到饱和时的 pH 值^[1]。近几十年来,随着我国经济社会的高速发展和人民生活水平的不断提高,化石燃料燃烧量以及汽车保有量的迅猛增长导致 SO_2 和氮氧化物(NO_x)等致酸物质前体物的大量排放,使得我国迅速成为继西欧、北美之后的世界第三大酸雨区^[2-3],成为世界关注的焦点。酸性沉降物(酸雨、酸雪、酸雾、酸露)、温室效应以及臭氧层破坏已被并列为当今世界三大环境难题。目前,我国的严重酸雨区主要集中在西南和华南等南方地区,而在北方,作为海滨旅游度假城市的青岛,其降水酸度和酸雨频率都高居北方城市之首^[4-6],也是我国东部沿海酸雨比较严重的地区^[7],引起政府、公众和科研人员的极大关注。

青岛($35^\circ 35' - 37^\circ 09' \text{N}$, $119^\circ 30' - 121^\circ 00' \text{E}$)位于山东半岛东南岸、黄海之滨、胶州湾畔,其东、南、西三面环海,属温带季风气候区,同时兼有海洋性气候特点,多年平均降水量在 600 mm 左右。青岛是山东省最大的工业城市,其大气污染物主要来源于化石燃料特别是煤燃烧排放的烟尘和 SO_2 。青岛市主城区环胶州湾而建,作为青岛的“母亲湾”,胶州湾在为青岛经济社会发展提供重要资源和空间的同时,也不可避免的受到了青岛人为污染物排放的影响。胶州湾沿岸以及青岛南部近岸区域已形成了高度密集的工、农业和生态观光旅游产业区,其已与青岛的经济社会体系形成了一个高度融合的多元化复合生态系统,是研究青岛近岸区域海、陆、人为活动交互作用影响的理想区域。青岛是山东省唯一的降水 pH 均值低于酸雨临界值的设区城市^[6]。以 1997—2001 年为例,年降水 pH 均值为 4.99,酸雨频率高达 32.0%,

酸雨雨量百分数达 29.3%,均居山东省 17 个地级市之首^[6]。近年来,青岛人口迅猛增长,经济社会发展速度持续加快,与此同时青岛市积极调整能源结构,对各类大气污染物的排放标准进行严格限制,并开展污染物减排行动,这势必会对降水的酸性产生一定的影响。同时,作为海滨城市,胶州湾和南黄海所带来的海源物质也会对青岛近岸这一典型海陆人为交互作用地带酸雨的形成产生一定的影响。本文从酸雨的状况及变化、酸雨的形成机制及影响因素、雨水中致酸/碱性成分的来源及相对贡献入手,系统总结了海陆人为交互作用下青岛近岸区域酸雨的地球化学特征,并对今后的研究重点和方向提出建议和展望,以期揭示多重自然和人为压力下我国东部沿海区域酸雨的形成机理、致酸前体物的定量源解析以及生态环境效应提供借鉴,同时也可对相关政府部门制定酸雨的防控措施提供理论参考。

1 近 30 多年青岛近岸区域酸雨状况的变化

1.1 降水 pH 值及酸雨频率的变化

早在“六五”期间,青岛市即对大气降水展开了监测,“七五”后期分别在市气象局、崂山水库和流亭机场布设了 3 个国控监测点。其中市气象局监测点位于青岛市市南区伏龙山(36.07°N, 120.33°E)上,距最近海岸线直线距离仅 1.4 km,可以作为青岛近岸区域的代表站位。评价酸雨程度主要有雨量加权 pH 均值(Volume Weighted Mean pH value, VWM)和酸雨频率两个指标。图 1 列出了 1981 年以来在青岛伏龙山气象台观测的青岛近岸区域降水 pH 均值以及酸雨频率的变化情况(数据来源于张慧明等^[8]、宋少杰等^[4]、杨红红等^[9]、亓靛等^[10]、姜晓璐^[11]、朱玉梅^[12],其中 1989—1992、1994—1996 年数据无文献报道;因文献中酸雨的判定标准存在差异,文献中 2009—2010 年酸雨频率以 pH<5.0 计)。

由图 1 可以看出,除 1981 年和 2005 年,青岛近岸区域降水 pH 均值均低于酸雨临界值,且大多数年份酸雨频率均高于 40%,表明酸雨状况较为严重。该区域降水 pH 加权均值和酸雨频率大致可以划分为 3 个变化时期:1) 1981—1988 年:该时期降水 pH 均值整体处于不断下降的趋势,其中 1981 年降水 pH 均值最高,1982 年即出现显著下降,可能与改革开放初期青岛市大力招商引资,工业燃煤消耗量剧增导致的 SO₂和 NO_x的短期大量排放有关^[8]。1983 年以后 pH 均值呈现稳步下降的态势,而酸雨频率自 1982 年出现最高值 98.3%之后迅速降低至 55.8%,并较为稳定地保持在 60%上下的水平;2) 1993—2005 年:该时间段降水 pH 均值呈现不断增大的趋势,由最低值 4.74 迅速攀升至 5.64,相应地,酸雨频率也由 60.6%快速降至 23.1%;3) 2006—2010 年,相对于 2003—2005 年,降水 pH 均值显著降低,同时酸雨频率也显著升高^①,与 2015—2016 年降水 pH 均值(4.77)和酸雨频率(71.4%)基本持平^②,同时与 20 世纪 80 年代的水平大致相当,表明酸雨程度又有所增强。与我国北方降水背景站瓦里关山(pH 加权均值 6.6,酸雨频率 6.15%)^[13]相比,青岛近岸区域大气污染较为严重;而与山东省高山背景站——泰山观测站^[14]2004—2005 年降水相比(pH 均值 4.73,酸雨频率 60%)相比要好,表明同期青岛近岸区域大气污染水平在山东省内整体上呈好转趋势。此外,青岛近岸区域与北方沿海著名旅游城市大连 2007 年酸雨状况(pH 加权均值 4.79,酸雨频率 59.5%)相比较为严重^[15],而与南方典型酸雨区沿海城市广州^[16]1992—2008 年酸雨状况(年均 pH 加权均值 4.05,酸雨频率 86.9%)相比明显趋好。

季节变化上,在上世纪末青岛近岸区域酸雨多出现在秋、冬季,而夏季较少,这与当地大气致酸污染物浓度的季节变化密切相关^[8,17]。宋少杰等^[4]根据青岛市气象台的数据也发现降水酸度存在明显的季节分布规律,冬、春季较高,夏、秋季较低,而酸雨频率却没有明显的季节变化规律,在青岛国控点站位也发现了类似的现象^[10],与华南典型酸雨城市广州类似^[16]。但毕言锋^[18]和姜晓璐^[11]在青岛伏龙山气象台分别测得的 2004—2005 年和 2006—2008 年冬季雨水的 pH 值明显高于夏季,本课题组测得的青岛近岸区域 2015—2016 年度降水酸度和酸雨频率也呈现夏季高于冬季的趋势^③,与北京^[19]和三峡水库库首地区^[20]的研究结果类似。由于春、冬季盛行的西北风带来较多的碱性沙尘气溶胶颗粒以及地面扬尘会对降水的酸性产生较强的中和作用,且冬季较大的偏北风有利于人为污染物特别是致酸气体的扩

① 考虑到朱玉梅(2011)中 2009—2010 年酸雨频率以 pH<5.0 计,因此可以认为 2009—2010 年酸雨频率与 2006—2008 年相差不大。

② 本课题组未发表数据。

③ 本课题组未发表数据。

散^[18].因此,青岛近岸地区上述研究结果间存在差异可能是由相应调查年代间致酸污染物的排放水平、沙尘天气发生频率以及气象条件的差异引起的.由于酸雨产生的机制较为复杂,影响因素众多(见“2.1 节”和“2.2 节”),因此对于青岛近岸地区降水 pH 不同年代际,尤其是 2004 年以来夏季出现的较低 pH 值和较高的酸雨频率还需要进一步深入地研究揭示.

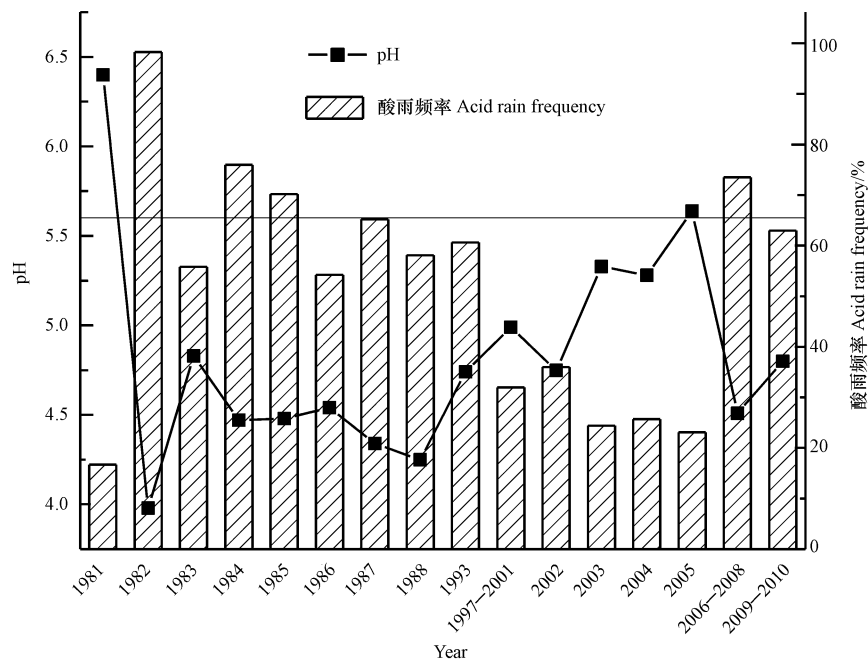


图 1 1981—2010 年青岛近岸区域降水雨量加权 pH 均值及酸雨频率的变化
(注:图中横线为酸雨临界 pH 值 5.6(The horizontal line represents the critical value of acid rain 5.6))
Fig.1 The volume-weighted mean pH values of precipitation and acid rain frequency
in the coastal area of Qingdao during 1981—2010

1.2 酸雨类型的变化

中国区域性酸雨主要是燃煤等过程排放的 SO_2 以及工业生产和汽车尾气排放的 NO_x 造成的^[21-22],二者作为雨水中酸性物质的前体物可以在大气中经过复杂的均相和非均相反应以及光化学反应生成 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 等二次污染物.一般以降水中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 当量浓度的比值 $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{NO}_3^-]$ 的大小来判定酸雨的类型^[23-24]:若 $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{NO}_3^-] \leq 0.5$,则酸雨为硝酸型, $0.5 < [\text{SO}_4^{2-}]/[\text{NO}_3^-] \leq 3$ 为硫-硝混合型, $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{NO}_3^-] > 3$ 为硫酸型^[25].我国大部分地区的酸雨主要是 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 等二次污染物浓度较高引起的,其中绝大多数地区雨水中 SO_4^{2-} 浓度远远高于 NO_3^- ,因此我国的酸雨基本上都是“硫酸型”^[26].而在工业发达、汽车保有量较高的欧美国家, NO_x 的大量排放导致降水中 NO_3^- 的浓度与 SO_4^{2-} 相差不大甚至超过 SO_4^{2-} ,当地的酸雨/酸雾类型大多为“硫-硝混合型”^[25,27].表 1 中列举了近 30 多年来青岛近岸区域降水中 $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{NO}_3^-]$ 的变化情况.

由表 1 可以看出,20 世纪 80 年代至 2014 年,青岛近岸区域降水中 $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{NO}_3^-]$ 均大于 3,但却呈逐年降低的趋势,表明青岛近岸区域酸雨虽仍属于“硫酸型”,但随着时代的发展,酸雨类型正朝着“硫-硝混合型”方向转变^[6,28],与包括北京^[24,29-30]、西安^[31-32]、广州^[2,16]等城市在内的中国整体酸雨类型变化趋势一致^[26,30,33-35].这是由于青岛市逐步淘汰并改造传统落后的燃煤技术条件,并对燃煤进行脱硫处理,从而降低了 SO_2 的排放强度和排放量^[6].如青岛市 SO_2 年排放量已由“十五”末的 17.70 万吨降低至“十二五”末的 14.37 万吨^[36],使得雨水中 SO_4^{2-} 浓度逐渐降低;与此相反,市区机动车数量已由 2000 年底的 70 万辆猛增至 2015 年末的 203.3 万辆^[37],年平均增长率达 7.4%.汽车尾气大量排放的 NO_x 引起雨水中 NO_3^- 浓度逐渐升高.

表 1 近年来青岛降水[SO₄²⁻]/[NO₃⁻]的变化及与国内其它城市的比较

Table 1 The equivalent concentration ratios of SO₄²⁻ and NO₃⁻ in Qingdao and other cities in China

城市 Cities	年份 Year	[SO ₄ ²⁻]/[NO ₃ ⁻]	文献 References	城市 Cities	年份 Year	[SO ₄ ²⁻]/[NO ₃ ⁻]	文献 References
青岛	1982—1988	13.5	[8]	北京	2001—2005	2.96	[24]
青岛	1993	7.87	[4]	西安	2007—2008	9.03	[31]
青岛	1997—2001	1.70—13.5	[6]	西安	2011—2012	3.63	[32]
青岛	2001—2005	>3.72	[10]	广州	2003—2004	3.33	[16]
青岛	2014	3.29	[28]	广州	2006	3.06	[2]
北京	1995—1998	6.58	[29]				

2 青岛近岸区域酸雨的形成机制及影响因素

2.1 酸雨的形成机制

利用逐步回归法,杨红红等^[9]和王俊英等^[6]研究发现,SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻是青岛降水成酸的主要来源,而 Ca²⁺、NH₄⁺的前体物(CaCO₃、CaO、Ca(HCO₃)₂以及 NH₃)则是主要的碱性组分,与魏巍^[38]的研究结果相同.降水中高浓度的 SO₄²⁻和 NO₃⁻主要为人为源,Cl⁻浓度较高主要是由于青岛市的滨海区位条件,且春夏季主导风向为东南风,使得大量的海源气溶胶借助于风力进入市区.综合宋金明等^[27,39]、刘宝章等^[7,22,40]、魏巍^[38]以及王文兴等^[26,34,41]对青岛地区酸雨/酸雾成因的探讨,简要归纳青岛近岸区域酸雨的形成机制如下:

(1)局地人为活动(煤、石油等化石燃料燃烧)导致大量 SO₂进入大气,通过气相均相光化学氧化反应和非均相催化氧化反应生成硫酸盐.其中 SO₂与 O₂光化学氧化反应生成 SO₃的过程极为缓慢,但当污染的大气中存在烃类和 NO_x时,在阳光照射下此反应速度可加快 10 倍(图 2);而当大气湿度较高时,SO₂和 O₂被吸附于 Fe、Mn、Cu 等微尘粒凝结核水合作用形成的小液滴中,发生非均相催化氧化反应生成 SO₄²⁻(公式 1),进而与大气中的 NH₄⁺反应生成(NH₄)₂SO₄气溶胶.

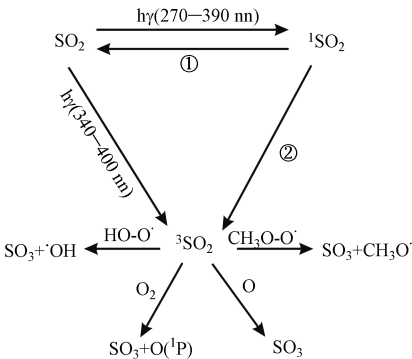
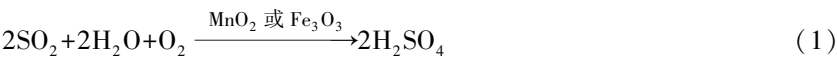


图 2 SO₂通过光化学反应生成 SO₃的机制(改自朱彤^[42],魏巍^[38])

(注:由于¹SO₂能量较高,可通过①和②进一步转化为 SO₂和³SO₂)

Fig.2 SO₃ formation mechanism from SO₂ by photochemical reaction

(Duo to the higher energy in¹SO₂, which can further change into SO₂ and³SO₂ by means of processes ① and ②, respectively)



(2)局地人为活动排放的大量 NO_x(NO、NO₂)可在大气中初步氧化为 N₂O₅,然后 NO₂和 N₂O₅通过与大气中的水分在大气颗粒物表面发生快速的非均相反应生成含 HNO₃、NH₄⁺以及 NO₃⁻的气溶胶.

(3)上述反应生成的硫酸盐和硝酸盐气溶胶通过大气的传输,借助于云内清除和云下冲刷等过程随降水形式降落至地表和水体,即形成酸雨.这同时表明区域外人为排放的 SO₂和 NO_x通过大气的远距离输送也是一种重要的大气致酸物质输入源.

需要指出的是,降水中硫酸盐气溶胶的形成并非全部来自于人为源.青岛作为滨海城市,临近的胶州湾和南黄海海域初级生产力较高,浮游动物生物量丰富.相应地,青岛近岸海水夏季二甲基硫(Dimethylsulfide, DMS)的平均浓度高达 1169.47 ng·L⁻¹^[43].海洋浮游动植物产生的大量 DMS 可以通过

羟基自由基(OH)反应生成 SO_2 ,进而借助于上述化学反应过程生成 SO_4^{2-} .研究表明,DMS是青岛近岸海区表层海水中最主要的挥发性硫化物^[44].由DMS生成的硫酸盐气溶胶可在夏季持续东南风的作用下进入市区,也可以对青岛近岸区域降水酸性产生重要影响^[7,40].据估计,仅胶州湾海域DMS的海气排放通量就达 $1.70\text{--}7.97\text{ }\mu\text{mol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ ^[45],这是一个不容忽视的 SO_2 来源.综上,局地人为排放的 SO_2 和 NO_x 、区域外污染物的输送以及海上浮游生物释放的DMS是青岛近岸区域大气致酸物质的3个重要来源.

2.2 酸雨形成过程的影响因素

酸雨的形成是云内清除和云下冲刷综合作用的结果,其形成过程复杂,影响因素众多,重点将其归纳为以下3个方面.

(1) 大气中致酸离子前体物的浓度及排放强度

青岛地区酸雨主要是本地工业和居民生活采暖以及汽车尾气大量排放的 SO_2 和 NO_x 引起的^[7].虽然“十二五”时期大力实施污染物减排措施,但2014年青岛全市 SO_2 和 NO_x 的排放量仍然分别高达9.11万吨和10.17万吨^[36],如此巨大的致酸气体排放量构成了青岛酸雨形成的先决条件.研究发现,青岛降水pH与大气中 SO_2 浓度呈现较好的相关关系($y=388.8x-74.2$, $r=0.961$),将利用箱式模型估算的未来近20年青岛 SO_2 浓度代入方程,可得到2010年青岛降水pH值的预测结果为4.38^[4],低于2009—2010年伏龙山气象台实测降水pH均值(4.80)^[12],反映出近些年来青岛大力实施的污染物减排行动已初见成效.类似地,王俊英等^[6]研究发现青岛降水中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的年均浓度分别与大气中 SO_2 和 NO_x 的年均浓度呈正相关(相关系数分别为0.257和0.466),且 SO_4^{2-} 浓度与 SO_2 的排放强度呈显著正相关关系($P<0.05$),进一步证实了青岛市降水中致酸物质浓度受到当地致酸气体排放量和排放强度的严重影响.

(2) 大气中酸化缓冲物质/碱性物质的浓度

虽然大气中致酸气体的增多会导致酸雨的产生,但需要指出的是致酸物质只是酸雨形成的必要但不充分条件,即大气中的其它条件也会在深层次上对酸雨的产生形成制约,如大气中酸化缓冲/碱性物质(NH_3 和 CaCO_3 、 CaO 、 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$)的浓度等^[34].特别是在北方城市,由于风沙较大,矿物气溶胶中的 Ca^{2+} 往往成为中和雨水酸性的首要离子^[33,46-48].已有研究表明,如果雨水中没有缓冲离子,中国北方地区的酸雨pH均值会低至3.5左右^[33].冬季北方城市因燃煤取暖会比夏季释放更多的 SO_2 ,理论上酸雨的pH值会更低,但实际上青岛近岸区域近十几年来冬季雨水的pH值反而高于夏季^[11,18],这与冬季盛行的西北季风带来的北方地区沙尘气溶胶中含有较多的碱性物质密切相关^[18].一般而言,大气悬浮颗粒物在南方地区可促进酸雨的形成,而在北方地区则抑制酸雨的形成,这与地区间大气颗粒物的来源有关^[47,49].刘宝章等^[40]认为青岛气溶胶粒子以碱性为主,在降水初期对雨水以中和作用为主,但随着降水的进行,碱性气溶胶颗粒逐渐被冲刷干净,pH值也随之逐渐降低.同时,青岛近岸地区降水中较高的 NH_4^+ 浓度也说明气溶胶中的 NH_3 也是影响酸雨pH值的重要物质^[50],与中国北方的总体情况一致^[33].此外,大气总悬浮颗粒物(TSP)由于在大气中有较长的滞留时间,可以吸附空气中的各种酸/碱性气体组分,有充足的时间让吸附其上的各类物质间发生相互作用,在降水的云下冲刷作用下也可以使降水的化学组分发生变化,从而间接影响降水的酸性^[4].简而言之,大气中各类酸化缓冲/碱性物质可以调节甚至控制大气降水的酸碱性.

(3) 气象条件

气象条件可以影响致酸前体物的转化速率,同时影响有关物质的扩散、输送和沉降^[41].研究表明,由于气溶胶中碱性粒子的中和作用,降水初期的pH值一般较高.而随着降雨的持续,大气中碱性气溶胶粒子逐渐被冲刷干净,大气污染物特别是酸性气体溶于水后被中和的程度越来越低,因此降雨中后期雨水的pH值逐渐降低至接近云水的pH值后保持稳定^[15,51].青岛地区酸雨pH值与降水量的关系不很明显,但随降水强度基本呈现三段式变化^[17]:降水强度 $<2\text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$ 时,pH较低; $2\text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}<$ 降水强度 $<8\text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$ 时,pH逐渐升高;降水强度 $>8\text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$ 时,pH又有所降低.由于降水酸度的形成还涉及云内雨除和污染物的远距离输送等因素,深入探讨雨水pH值与降水量、降水强度的关系,特别是降水不同阶段pH值的变化可以有效揭示酸雨的形成机制和动态变化规律.目前关于青岛近岸区域降水pH值与降水量/降水强度的关系研究还较为肤浅,难以反映其本质,亟待进一步的研究揭示.

风向也是影响酸雨形成的一个重要因素.宋少杰等^[4]研究发现,风向可以通过调节大气污染物的扩

散和分布规律影响青岛近岸区域降水的 pH 值和酸雨频率^[10,17].例如偏北风和东南风时青岛市区的酸度和酸雨频率均较高,可能是受到市区北部工业污染区以及海上气流所携带污染物的影响^[40].此外,风速较低时(<2 m·s⁻¹),青岛市区降水 pH 值最低(4.4),酸雨频率最高(85%)^[4],这是由于低风速无助于污染物的扩散,而较高的风速可以加速市区污染物的扩散.

此外,青岛地区特殊的边界层风场与温度场的垂直分布导致本地产生的污染物难以通过气流输送扩散,尤其在雨天,大气层结较为稳定^[10],污染物只在局地散布,因而这些污染物经过化学变化即可在近距离范围内产生酸雨^[7,40],即青岛市污染物主要作用于本地.同时,不同天气系统下以江淮气旋影响下市区的酸雨频率最高,江淮气旋和黄淮气旋等大型天气形势对青岛近岸区域酸雨的产生起到了较大的推动作用^[40].

综上所述,青岛近岸地区酸雨的形成是多种复杂的自然和人为因素以及降水中各种阴、阳离子综合作用的结果,仅仅从酸性降水最重要的致酸前体物排放量出发来判定青岛今后的酸雨发展趋势极为不妥.考虑到“十三五”期间青岛市会继续大力实施污染物减排计划,为了量化预测今后青岛近岸区域酸雨的走势,必须深入研究开发适合青岛地区地形和气象特性的小尺度酸雨预测模型,以实现复杂海陆人为交互作用下酸雨过程的精准预测和预报,切实减少酸雨对国民经济和社会发展带来的损失.

3 青岛近岸区域大气致酸/碱性成分的来源

3.1 大气降水中离子来源的解析方法

目前常用于青岛近岸区域降水中离子来源解析的方法有气团后向轨迹、相关性分析、主成分分析、富集因子法以及海盐示踪法等,具体情况参见表 2.

表 2 酸雨成分来源的解析方法
Table 2 Source apportionment methods of the components in acid rain

来源解析方法 Methods of source apportionment	判定标准 Criteria	方法属性 Methods attribute	参考文献 References
气团后向轨迹	根据 HYSPLIT 模式结合相关气象数据模拟降水事件发生前的气团路径,判定降水中相应离子成分的来源地及传输路径对其影响	定性	[32]
相关性分析	选定某些来源已知的标志性元素或离子,如 Na ⁺ 为海洋源,Ca ²⁺ 主要为地壳源等,与其它相关离子进行两两线性相关性分析(Pearson),根据相关系数的大小及显著性水平(0.01 或 0.05)判定二者的来源是否一致或部分一致	定性	[52-53]
富集因子法	分别将 Na ⁺ 和 Ca ²⁺ 作为海洋源和陆源的参考元素计算富集因子,评估海洋源和非海洋源对降水离子的贡献.公式: $EF_{\text{marine}} = [X/Na^+]_{\text{rainwater}}/[X/Na^+]_{\text{marine}}$; $EF_{\text{soil}} = [X/Ca^{2+}]_{\text{rainwater}}/[X/Ca^{2+}]_{\text{soil}}$, 式中,X 为计算富集因子的离子.若 EF 远远小于或远远大于 1,则认为该离子相对于参考源被稀释或被富集;若 EF 值与 1 接近,则表示该离子主要来源于该参考源	定性	[2]
主成分分析	利用最大方差旋转因子分析法在 95%置信水平提取若干个主成分(一般为特征值>1,因子载荷>0.5),根据主成分排序确定降水中各个离子的因子负荷权重,再根据各个主成分对样本方差的解释值评估各个来源的相对贡献大小	半定量	[54]
海盐示踪法	将 Na ⁺ 作为海盐源指示离子,则降水中各相关离子的海盐源部分(SSF)和非海盐源部分(NSSF)分别根据如下公式计算: $SSF_X = [Na^+]_{\text{rain}} \times (X/[Na^+]_{\text{seawater}})$, $NSSF_X = [Na^+]_{\text{rain}} - SSF_X$	半定量	[55]

对于海盐示踪法,一般将 Na⁺作为海盐源参考元素^[52].然而这种计算方法可能导致一些降水组分非海盐源浓度为负值.鉴于此,肖辉等^[56]总结出一套较为合理的海盐源参考元素的选取方法:

(1)若雨水中 Cl⁻/Na⁺和 Mg²⁺/Na⁺的当量浓度比值都大于或等于海水的相应值 1.167 和 0.227,则选用 Na⁺作为海盐源指示剂.

(2)若 Na⁺/Cl⁻和 Mg²⁺/Cl⁻的当量浓度比值都大于或等于海水的相应值 0.859 和 0.195,则 Cl⁻适合作为海盐源指示剂.

(3)若 $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{Cl}^-/\text{Mg}^{2+}$ 的当量浓度比值都大于或等于海水的相应值 4.403 和 5.126,则选用 Mg^{2+} 作为海盐源指示剂.

类似的,张金良等^[57]在青岛南部近岸麦岛的研究结果表明,对于受人类活动影响较为明显的区域,以 Mg^{2+} 作为海盐源的参考元素得到的非海源 Ca^{2+} (NSS- Ca^{2+}) 浓度,能够反映出麦岛和黄海西部千里岩岛之间的地域性差别,而以 Na^+ 为参考元素则不能.因而对于青岛南部沿海来讲,使用 Mg^{2+} 作为海盐源的参考元素较为合理.

此外, $\delta^{34}\text{S}$ 稳定同位素现在也较多地应用于降水中的 SO_4^{2-} 来源的解析;同时,针对鉴别降水中 NO_3^- 来源提出的 $\delta^{15}\text{N}-\delta^{18}\text{O}$ 双稳定同位素法,避免了单一使用 $\delta^{15}\text{N}$ 稳定同位素带来的不确定性,不仅可以实现对降水中 NO_3^- 来源较为精确的示踪,还可以对 NO_3^- 的具体形成路径、迁移转化等过程进行深入探讨^[58-61].然而稳定同位素方法精确使用的前提是需要对当地的 S、N、O 释放源进行深入研究,确定 S、N、O 同位素来源端元及贡献程度,目前该方法在青岛地区还没有得到应用.此外,进行 S、N、O 同位素分析前处理复杂、费用昂贵,一定程度上限制了该方法的推广应用.

3.2 青岛近岸区域大气致酸/碱性成分的来源

上文已经证实,大气降水中的 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 是主要的酸性离子,而 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 是主要的酸性中和离子.纵观青岛近岸区域 1993 年以来不同年份降水中主要离子成分浓度的变化(表 3),可以看出 SO_4^{2-} 浓度在总体呈现波动降低的趋势^[4,28,57,62],这与近几十年来青岛市大力实施的 SO_2 减排措施密切相关.同时 NO_3^- 和 Cl^- 浓度呈先迅速上升后缓慢下降的趋势,相对于 SO_4^{2-} , NO_3^- 对降水酸度的控制作用逐渐增强.降水中碱性离子 NH_4^+ 的浓度迅猛上升,而 Ca^{2+} 浓度显著下降,表明主要来自人为源的 NH_4^+ 已经超过 Ca^{2+} 成为降水酸性的主要中和离子.与国内其他酸雨城市相比,青岛近岸区域 SO_4^{2-} 浓度明显低于北京^[48],与大连^[15]基本持平,但显著高于杭州^[63].关于 NO_3^- 浓度这几个城市相差不大,而对于 Cl^- ,青岛沿海城市的地理区位优势凸显,浓度显著高于上述 3 个城市.由于靠近风沙源区和工农业发达,北京降水中 Ca^{2+} 和 NH_4^+ 浓度都较高^[48],而青岛与大连^[15]、杭州^[63]年际间相差不大.

表 3 青岛与国内其它城市降水中主要离子浓度的比较

Table 3 Concentrations of the major ions in precipitation in Qingdao and other cities in China							
区域 Area	年份 Year	离子浓度 Ions concentrations/($\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$)					文献 References
		SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	NH_4^+	Ca^{2+}	
青岛	1993	181	23	61	42	97	[4]
青岛	1998	109.8	24.8	73.0	48.6	72.0	[57]
青岛	2002	272.6	64.2	213.8	87.8	110.8	[62]
青岛	2003	200.6	32.3	167.2	69.4	75.3	[62]
青岛	2014	81.7	24.8	60.5	306.1	27.5	[28]
大连	2007	168.0	51.4	59.8	107.8	78.9	[15]
杭州	2006—2008	110	38.4	13.9	79.9	51.9	[63]
北京	2011—2012	357	42.6	50.9	346	273	[48]

“2.1 节”和“2.2 节”的论述已经表明,降水中主要阴离子 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 以及主要阳离子 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 分别主要是由致酸前体物(SO_2 、 NO_x)和碱性物质(NH_3 和 CaCO_3 、 CaO 、 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$)在大气中经过复杂化学反应形成的,因此对其来源相对贡献的解析可以在很大程度上代表大气致酸/碱性成分的来源.目前针对青岛地区降水中离子来源的研究还非常少.刘宝章等^[7]利用平流扩散方程对青岛地区连续点源所排放的污染物的模式计算结果表明,青岛市污染物排放主要加害于本地.局地产生的 SO_2 是本地区降水中酸性离子 SO_4^{2-} 的主要来源^[62].青岛酸雾中 SO_4^{2-} 对酸度的相对贡献值可达 74.1%^[27].利用气团后向轨迹模式,姜晓璐^[11]发现青岛滨海地区 2006—2008 年降水云团大部分(81%)来自西北和华北地区,雨水中的离子浓度受到上述地区沙尘和人为污染物的影响较大.综合运用富集因子法和海盐示踪法研究发现青岛近岸区域降水中除 Mg^{2+} 和 Cl^- 之外,其它主要离子的海盐源贡献均很小^[62].青岛地区降雪中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 相对海洋和地壳高度富集,燃煤以及汽车尾气、工业废气排放是主要来源,而道路扬尘、土壤和

建筑粉尘是青岛地区降雪中 Ca^{2+} 的主要来源^[28]. 综上可知, 青岛近岸区域降水受到当地土壤扬尘、人为活动以及其它地区沙尘和人为污染物远距离输送的强烈影响, 而海盐源物质对该地区降水离子组成 (主要是 Cl^- 、 SO_4^{2-}) 也有一定的贡献, 凸显出这一典型海陆人为交互作用地带酸沉降来源的复杂性.

一般来讲, 降水中的可溶性物质可以归纳为以下 3 个来源: 海盐源 (海水溅射飞沫/盐核)、地壳源 (岩石/土壤风化) 和人为源 (工农业生产、生物质和化石燃料的燃烧)^[2,64]. 为方便定量估算降水中各个离子的来源和相对贡献大小, 可以假设 Na^+ 只存在海盐源^[64-65]. 在此基础上运用如下公式估算不同来源对降水中离子浓度贡献的百分比^[2].

$$\text{SSF} = [X/\text{Na}^+]_{\text{seawater}}/[X/\text{Na}^+]_{\text{rainwater}} \times 100\%$$

(2)

$$\text{CF} = [X/\text{Ca}^{2+}]_{\text{crust}}/[X/\text{Ca}^{2+}]_{\text{rainwater}} \times 100\%$$

(3)

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

(4)

式中, X 指需要讨论的离子, SSF 、 CF 、 AF 分别指海盐源、地壳源和人为源对降水中离子组分的贡献率.

运用该方法, 作者根据宋少杰等^[4]、张金良等^[57]、宋宇然^[62]对青岛近岸雨水中各离子的测定结果定量估算了上述来源对不同离子的贡献率, 并与殷美雪^[28]对 2014 年青岛市雪水的研究结果进行了比较, 结果见表 4.

由表 4 可以看出, Ca^{2+} 主要为地壳源, Cl^- 主要为海盐源, 二次污染成分 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 主要为人为源, 尤其是 NO_3^- , 海盐源和地壳源基本可以忽略不计, 与上文的结论一致. 需要指出的是, 海盐源 SO_4^{2-} (海水飞溅产生的盐核等海盐气溶胶) 对降水酸性更多的是一种稀释/中和作用, 这是由海水的属性决定的. 青岛作为滨海城市, 春夏季盛行东南风, 且风力较大, 海水飞溅的盐核等海盐气溶胶可借助风力飘向市区, 且在一定风速下, 青岛地区降水中海盐离子的浓度与离海岸的距离呈指数降低的变化趋势^[66]. 研究发现, 南黄海中 SO_4^{2-} 的浓度很高 (可达 $21.56\text{--}31.88\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), 约占海水中总硫的 99% 以上^[67].

表 4 不同源对青岛近岸区域降水中离子组分的贡献率

Table 4 Contribution rates of different sources to ions in rainwater in the coastal area of Qingdao in different years

离子 Ions	海盐源 Sea salt source/%						地壳源 Crustal source/%						人为源 Anthropogenic source/%					
	1993	1997	1998	2002	2003	2014	1993	1997	1998	2002	2003	2014	1993	1997	1998	2002	2003	2014
Ca^{2+}	1.9	0.1	3.3	3.9	4.7	67.6	98.1	91.9	96.7	96.1	95.3	3.6	0	0	0	0	0	28.8
Cl^-	78.4	99.8	85.8	99.7	99.7	99.93	0.5	0.2	0.3	0.3	0.3	0.07	21.1	0	13.9	0	0	0
SO_4^{2-}	2.8	20.1	6.1	9.0	10.1	26.4	1.0	1.6	1.2	1.5	1.4	0.2	96.2	79.3	92.7	89.5	88.5	73.4
NO_3^-	0	0	0	0	0	0	0.9	1.0	0.6	0.7	1.0	0.07	99.1	99.0	99.4	99.3	99.0	99.93

如此高的 SO_4^{2-} 含量势必会对青岛近岸地区降水中的人为源 SO_4^{2-} 浓度产生一定程度的稀释, 从而会对降水的酸度产生一定的影响. 值得注意的是, 近年来海盐源对青岛近岸区域降水中 Ca^{2+} 的相对贡献在增大, 相应的, 地壳源的贡献比例逐渐降低, 尤其是在雪水中, Ca^{2+} 的地壳源不足 4%, 在风沙相对严重的冬季出现这一现象需要进一步深入研究. 同时, 海盐源贡献比例呈曲折上升的趋势, SO_4^{2-} 的海盐源贡献比例最高可达 26.4%, 表明在青岛这样一个三面环海的滨海城市, 胶州湾和南黄海的海水溅射产生的海水盐核气溶胶会对青岛近岸区域降水的酸性产生较强的稀释作用.

4 总结与展望

总体来看, 由于受到人为活动、自然条件等多重复杂因素的综合影响和制约, 青岛近岸区域的酸雨呈现出较为复杂多变的特征. 酸雨状况与 20 世纪 80—90 年代相比有所缓和, 但 2006 年以来又有所增强; 青岛近岸区域的酸雨类型正朝着“硫-硝复合型”的方向发展; 大气中致酸前体物的浓度和排放强度、酸化缓冲物质/碱性物质的浓度以及复杂多变的气象条件是该区域酸雨形成的主要控制因素; 在致酸物质前体物的人为排放量和排放强度逐渐得到控制的背景下, 海洋浮游生物释放的 DMS 也是大气中致酸气体的一个不容忽视的来源, 需要引起人们的重视. 同时, 源于沙尘的大气粗颗粒物浓度降低会在一定程度上降低 Ca^{2+} 对酸性降水的缓冲作用, 可能会对今后降水的 pH 值产生一定影响.

尽管 30 多年来对青岛近岸这一典型海陆人为交互作用区域的酸雨沉降已有大量研究报道, 但对酸雨的形成、变化机制以及酸雨成分的定量源解析等问题仍缺乏深入系统的研究, 今后的研究应着重在以

下几个方面加强:

(1) 降水 pH 的动态变化及与大气颗粒物的相互作用

根据降雨特点时序采集雨水,分析酸雨 pH 值在连续降雨中的变化趋势,揭示酸雨的动态变化规律及对生态环境的影响,并探讨降水对不同粒径大气颗粒物的冲刷作用及其对雨水化学组分的影响机制,尤其注重酸性土壤尘埃再悬浮对降水酸性的二次影响机制。

(2) 低分子有机弱酸、重金属以及污染有机物的复合污染作用机制对酸雨的影响。

长期以来,对降水成分的研究多聚焦于无机组分,对有机组分的关注较少。而近年来的研究表明,有机弱酸对降水的酸度也有较大的贡献^[26,68-70],特别是在某些偏远地区,有机弱酸可能是降水的主要致酸成分^[71]。青岛濒临黄海,在麦岛以东的南部沿海工业相对较少,主要以农业观光生态旅游产业为主,且崂山山脉植被丰富,因此有机弱酸对该地区降水酸性的影响不容忽视。目前关于青岛近岸地区降水中有有机酸等有机物的研究还非常鲜见,有机弱酸对降水酸性的贡献目前还未可知。同时,酸沉降中重金属与有机污染物的复合污染化学作用机制研究尚较为薄弱。因此,该领域的研究亟待加强。

(3) 优化酸沉降模型,精确量化解析不同来源对雨水酸性成分的贡献

不断优化酸沉降模型,同时构建剂量—效应模型,研究 SO_2 和 NO_x 等污染物减排后大气中致酸离子以及降水 pH 值的变化规律。“十三五”期间,青岛将进一步严格限制 SO_2 和 NO_x 等大气致酸前体物的排放,这就需要深入探讨 SO_2 和 NO_x 排放的削减量与降水中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度的反馈。同时,大气颗粒物作为重要的空气污染物,其浓度降低势必会弱化大气碱性成分对降水酸性的中和能力;此外, NH_3 减排也会在很大程度上削弱大气对降水酸性的中和能力。因此,为了控制酸雨危害,必须研究大气颗粒物和 NH_3 减排带来的复杂连锁效应,在此基础上,深入研究开发适合青岛近岸区域地形和气象特征的小尺度酸雨酸化模型,以实现酸雨过程的精准预测和预报,切实降低酸雨对国民经济带来的损失。

(4) 加强对酸性雪、雾、露、霜等酸沉降形式的系统综合研究。

除酸雨外,雾、露、霜等形式的大气酸湿沉降也不容忽视,尤其是对于青岛这样一个多雾的海滨城市来说,每年的海雾日数较多,且酸雾较为严重,pH 值(3.84)甚至低于酸雨^[39]。而地面雾水的离子浓度一般远高于雨水,城区高于郊区、乡村,雾水 pH 值受当地自然和社会环境的影响规律与地面降水基本一致。此外,对于雾水化学的研究也有助于揭示降水污染物的长距离输运。目前对青岛近岸区域酸雾的研究很少^[27,39,66],分析项目也多仅限于常规离子分析。酸雾的产生对于陆地和水域生态系统的影响较大,对于该领域的研究尚需深入开展。

参考文献 (References)

- [1] CHARLSON R, RODHE H. Factors controlling the acidity of natural rainwater[J]. *Nature*, 1982, 295: 683-685.
- [2] CAO Y Z, WANG S Y, ZHANG G, et al. Chemical characteristics of wet precipitation at an urban site of Guangzhou, South China[J]. *Atmospheric Research*, 2009, 94(3): 462-469.
- [3] WANG W X, WANG T. On the origin and the trend of acid precipitation in China[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1995, 85(4): 2295-2300.
- [4] 宋少杰, 陈宁, 王建华, 等. 青岛地区酸沉降现状的研究[J]. *环境科学研究*, 1996, 9(5): 9-12.
SONG S J, CHEN N, WANG J H, et al. Study on current situation of acid deposition in Qingdao area[J]. *Research of Environmental Sciences*, 1996, 9(5): 9-12 (in Chinese).
- [5] 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.
JIA H Y, ZHANG Q X, DENG H B, et al. Current situation and impact factors of acid deposition in main cities of Shandong Province[J]. *Environmental Science*, 2006, 27(12): 2453-2457 (in Chinese).
- [6] 王俊英, 郝欣欣, 甄文栋, 等. 青岛市降水化学组成特征及相关性分析[J]. *山东大学学报*, 2006, 36(3): 56-59, 107.
WANG J Y, HAO X X, ZHEN W D, et al. Characteristics and correlative analysis of chemical composition of precipitation in Qingdao City[J]. *Journal of Shandong University (Engineering Science)*, 2006, 36(3): 56-59, 107 (in Chinese).
- [7] 刘宝章, 李金龙, 王敬云, 等. 青岛地区边界层特征及酸雨成因[J]. *环境科学学报*, 1998, 18(1): 39-44.
LIU B Z, LI J L, WANG J Y, et al. Character of the boundary layer and cause of acid rain in the Tsingdao area[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1998, 18(1): 39-44 (in Chinese).
- [8] 张慧明, 应金生, 林小妍, 等. 青岛市酸雨污染的状况及发展趋势[J]. *环境科学进展*, 1995, 3(2): 61-69.
ZHANG H M, YING J S, LIN X Y, et al. The present situation and the trend of acid rain pollution in Qingdao[J]. *Advances in Environmental Science*, 1995, 3(2): 61-69 (in Chinese).

- [9] 杨红红, 王勃, 慕金波, 等. 青岛市降水酸度的相关性分析[J]. 青岛大学学报(工程技术版), 2005, 20(2): 34-38.
YANG H H, WANG B, MU J B, et al. Correlative analysis of precipitation acidity in Qingdao[J]. Journal of Qingdao University (E&T), 2005, 20(2): 34-38 (in Chinese).
- [10] 亓靓, 宋传真, 董君. 青岛市“十五”期间酸雨特征及成因浅析[J]. 环境科学与管理, 2007, 32(8): 44-46.
QI L, SONG C Z, DONG J. The analysis on the characteristic and causes of acid rain in Qingdao[J]. Environmental Science and Management, 2007, 32(8): 44-46 (in Chinese).
- [11] 姜晓璐. 东、黄海的大气干、湿沉降及其对海洋初级生产力的影响[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2009: 1-32.
JIANG X L. Atmospheric dry and wet deposition of nutrient in East China Sea and Yellow Sea and its impact on marine primary production [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2009: 1-32 (in Chinese).
- [12] 朱玉梅. 东、黄海大气沉降中营养盐的研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2011.
ZHU Y M. Nutrients in atmospheric deposition of the Yellow and East China Sea [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2011 (in Chinese).
- [13] 张占峰, 王红磊, 德力格尔, 等. 瓦里关大气降水的化学特征[J]. 大气科学学报, 2014, 37(4): 502-508.
ZHANG Z F, WANG H L, DELI G E, et al. Chemical characteristics of atmospheric precipitation in Waliguan[J]. Transactions of Atmospheric Sciences, 2014, 37(4): 502-508 (in Chinese).
- [14] 王艳, 葛福玲, 刘晓环, 等. 泰山降水的离子组成特征分析[J]. 中国环境科学, 2006, 26(4): 422-426.
WANG Y, GE F L, LIU X H, et al. Analysis of ionic composition characteristics of precipitation at Mount Taishan [J]. China Environmental Science, 2006, 26(4): 422-426 (in Chinese).
- [15] ZHANG X, JIANG H, ZHANG Q, et al. Chemical characteristics of rainwater in northeast China, a case study of Dalian[J]. Atmospheric Research, 2012, 116: 151-160.
- [16] 王志春, 丁凌云, 刘尉, 等. 广州酸雨现状及影响因素分析[J]. 热带气象学报, 2011, 27(5): 717-722.
WANG Z C, DING L Y, LIU W, et al. Current status and causes of acid rain in Guangzhou[J]. Journal of Tropical Meteorology, 2011, 27(5): 717-722 (in Chinese).
- [17] 薛德强, 鹿健, 郑全岭, 等. 青岛降水的酸性分析[J]. 山东气象, 1996, 16(1): 12-14.
XUE D Q, LU J, ZHENG Q L, et al. The analysis of acidity of acid rain in Qingdao[J]. Journal of Shandong Meteorology, 1996, 16(1): 12-14 (in Chinese).
- [18] 毕言锋. 中国东部沿海的大气营养盐干、湿沉降及其对海洋初级生产力的影响[D]. 青岛: 中国海洋大学硕士学位论文, 2006: 1-55.
BI Y F. Atmospheric nutrient deposition at the East China coast and its impact on marine primary production [D]. Qingdao: Thesis for Master Degree of Ocean University of China, 2006: 1-55 (in Chinese).
- [19] 张爱群, 徐晓峰, 徐文静, 等. 北京地区酸雨概况及特征分析//中国气象学会. 中国气象学会 2008 年年会大气环境监测、预报与污染物控制分会论文集[C]. 北京: 中国气象学会, 2008: 160-163.
ZHANG A Q, XU X F, XU W J, et al. The general status and characteristics of acid rain in Beijing // Chinese Meteorological Society. Proceedings of Atmospheric Environmental Monitoring, Forecast and Controlling of Pollutants of Annual Symposium for Chinese Meteorological Society, 2008 [C]. Beijing: Chinese Meteorological Society, 2008: 160-163 (in Chinese).
- [20] 吴起鑫, 韩贵琳. 三峡水库库首地区大气降水化学特征[J]. 中国环境科学, 2012, 32(3): 385-390.
WU Q X, HAN G L. Chemical characteristics of rainwater collected in the head region of Three Gorges Reservoir[J]. China Environmental Science, 2012, 32(3): 385-390 (in Chinese).
- [21] 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.
- [22] 刘宝章, 王敬云. 青岛地区酸雨发展时空变化研究[J]. 环境科学学报, 2000, 20(增刊): 34-39.
LIU B Z, WANG J Y. Study on the spatiotemporal distribution of acid rain in Qingdao region[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2000, 20 (suppl): 34-39 (in Chinese).
- [23] TUNCER B, BAYAR B, YESILYURT C, et al. Ionic composition of precipitation at the Central Anatolia (Turkey) [J]. Atmospheric Environment, 2001, 35(34): 5989-6002.
- [24] YANG F, TAN J, SHI Z B, et al. Five-year record of atmospheric precipitation chemistry in urban Beijing, China[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2012, 12(4): 2025-2035.
- [25] 程新金, 黄美元. 降水化学特性的一种分类分析方法[J]. 气候与环境研究, 1998, 3(1): 83-89.
CHENG X J, HUANG M Y. A Classification method to analyze the chemical characteristics of precipitation[J]. Climatic and Environmental Research, 1998, 3(1): 83-89 (in Chinese).
- [26] 王文兴, 许鹏举. 中国大气降水化学研究进展[J]. 化学进展, 2009, 21(2/3): 266-281.
WANG W X, XU P J. Research progress in precipitation chemistry in China[J]. Progress in Chemistry, 2009, 21(2/3): 266-281 (in Chinese).
- [27] 宋金明, 詹斌秋, 李鹏程. 中国酸性沉降物致酸机理的研究//中国科协首届青年学术年会论文集(理科分册)[C]. 北京: 中国科技出版社, 1992: 600-610.
SONG J M, ZHAN B Q, LI P C. Study of acidification mechanism for acidic deposition in China // Proceedings of the Second Academic

- Conference of Young Scientists of China Association for Science and Technology (Science Fascicule) [C]. Beijing: China Science and Technology Press, 1992: 600-610 (in Chinese).
- [28] 殷美雪. 中国中东部地区大气湿沉降中的离子化学特征[D]. 上海: 上海师范大学, 2015: 1-60.
YIN M X. Chemical characteristics of ions in atmospheric wet deposition in the mid-eastern China [D]. Shanghai: Shanghai Normal University, 2015: 1-60 (in Chinese).
- [29] FENG Z W, HUANG Y Z, FENG Y W, et al. Chemical composition of precipitation in Beijing area, Northern China[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2001, 125(1): 345-356.
- [30] TANG A H, ZHUANG G S, WANG Y, et al. The chemistry of precipitation and its relation to aerosol in Beijing[J]. Atmospheric Environment, 2005, 39(19): 3397-3406.
- [31] BAI L, WANG Z L. Anthropogenic influence on rainwater in the Xi'an City, Northwest China: Constraints from sulfur isotope and trace elements analyses[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2014, 137: 65-72.
- [32] XIAO J. Chemical composition and source identification of rainwater constituents at an urban site in Xi'an[J]. Environmental Earth Sciences, 2016, 75(3): 1-12.
- [33] WANG Y S, YU W P, PAN Y P, et al. Acid neutralization of precipitation in Northern China[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2012, 62(2): 204-211.
- [34] 王文兴, 丁国安. 中国降水酸度和离子浓度的时空分布[J]. 环境科学研究, 1997, 10(2): 1-7.
WANG W X, DING G A. The geographical distribution of ion concentration in precipitation over China[J]. Research of Environmental Sciences, 1997, 10(2): 1-7 (in Chinese).
- [35] 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.
ZHANG X M, CHAI F H, WANG S L, et al. Research progress of acid precipitation in China[J]. Research of Environmental Sciences, 2010, 23(5): 527-532 (in Chinese).
- [36] 青岛市环保局. 青岛市环境状况公报[R]. 1999-2014.
Qingdao Environmental Protection Bureau. Environmental Bulletin of Qingdao City[R]. 1999-2014 (in Chinese).
- [37] 青岛市统计局. 青岛统计年鉴[R]. 2000-2015.
Qingdao Statistical Bureau. Statistical yearbook of Qingdao[R]. 2000-2015(in Chinese).
- [38] 魏巍. 青岛市酸雨影响因素分析及降水酸度预测[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2008: 1-70.
WEI W. The influencing factors analysis of acid rain and forecast of precipitation acidity in Qingdao[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2008: 1-70 (in Chinese).
- [39] 宋金明, 李鹏程, 詹斌秋. 大气污染物质 SO_2 对雾水酸度的控制作用[J]. 海洋科学, 1994, 18(5): 44-49.
SONG J M, LI P C, ZHAN B Q. Controlling effect of atmospheric pollutant SO_2 on fogwater acidity[J]. Marine Sciences, 1994, 18(5): 44-49 (in Chinese).
- [40] 刘宝章, 李金龙, 王敬云, 等. 青岛酸雨天气边界层气象特征[J]. 中国环境科学, 1997, 17(2): 103-107.
LIU B Z, LI J L, WANG J Y, et al. Meteorological features of the boundary layer for the weather of acid rain in Qingdao[J]. China Environmental Science, 1997, 17(2): 103-107 (in Chinese).
- [41] 王文兴. 中国酸雨成因研究[J]. 中国环境科学, 1994, 14(5): 323-328.
WANG W X. Study on the origin of acid rain formation in China[J]. China Environmental Science, 1994, 14(5): 323-328 (in Chinese).
- [42] 朱彤. 城市与区域大气复合污染// 戴树桂. 环境化学进展[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 1-17.
ZHU T. Combined air pollution in city and region //. DAI S G. Advances in Environmental Chemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 1-17 (in Chinese).
- [43] 马奇菊, 胡敏, 田旭东, 等. 青岛近岸海域二甲基硫排放和大气中二甲基硫浓度变化[J]. 环境科学, 2004, 25(1): 20-24.
MA Q J, HU M, TIAN X D, et al. Dimethylsulfide emission in Qingdao near-shore waters and atmospheric dimethylsulfide concentration variation[J]. Environmental Science, 2004, 25(1): 20-24 (in Chinese).
- [44] 田旭东, 胡敏, 马奇菊. 青岛环境大气和海洋表层水中挥发性硫化物的测定[J]. 环境科学学报, 2005, 25(1): 30-33.
TIAN X D, HU M, MA Q J. Determination of volatile sulfur compounds in the atmosphere and surface seawater in Qingdao[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2005, 25(1): 30-33 (in Chinese).
- [45] 胡敏, 唐孝炎, 李金龙, 等. 胶州湾海水中二甲基硫的测定[J]. 环境科学学报, 1997, 17(1): 110-115.
HU M, TANG X Y, LI J L, et al. Dimethylsulfide in sea water in the Gulf of Jiaozhou[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 1997, 17(1): 110-115 (in Chinese).
- [46] 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.
- [47] CAO J J, TIE X X, DABBERDT W F, et al. On the potential high acid deposition in northeastern China[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2013, 118(10): 4834-4846.
- [48] 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: 278-285.
- [49] WU D, WANG S G, XIA J R, et al. The influence of dust events on precipitation acidity in China[J]. Atmospheric Environment, 2013, 79: 138-146.

- [50] 刘素美, 黄薇文, 张经, 等. 青岛地区大气沉降物中化学成分研究 2. 常量组分[J]. 海洋环境科学, 1993, 12(3/4): 89-98.
LIU S M, HUANG W W, ZHANG J, et al. Study on the chemical components of atmospheric deposition matters in Qingdao 2. Bulk component[J]. Marine Environmental Science, 1993, 12(3/4): 89-98 (in Chinese).
- [51] AL-KHASHMAN O A. Chemical characteristics of rainwater collected at a western site of Jordan[J]. Atmospheric Research, 2009, 91(1): 53-61.
- [52] 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.
- [53] TAYLOR S. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1964, 28(8): 1273-1285.
- [54] LI Y C, ZHANG M, SHU M, et al. Chemical characteristics of rainwater in Sichuan basin, a case study of Ya'an[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016; 23(13): 13088-13099.
- [55] 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.
- [56] 肖辉, 沈志来, 黄美元. 西太平洋热带海域降水化学特征[J]. 环境科学学报, 1993, 13(2): 143-149.
XIAO H, SHEN Z L, HUANG M Y. Chemical characteristics of tropical western Pacific precipitation[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 1993, 13(2): 143-149 (in Chinese).
- [57] 张金良, 于志刚, 张经, 等. 黄海西部大气湿沉降(降水)的 pH 与主要酸碱离子的关系[J]. 海洋环境科学, 2000, 19(3): 30-34.
ZHANG J L, YU Z G, ZHANG J, et al. Relation of pH and major acid and alkaline ions in atmospheric wet deposition (precipitation) of Western Yellow Sea[J]. Marine Environmental Science, 2000, 19(3): 30-34 (in Chinese).
- [58] 武瑶, 徐志方. 大气降水中稳定同位素研究进展[J]. 地球与环境, 2013, 41(6): 688-695.
WU Y, XU Z F. Progress in research on stable isotopes in precipitation in China: A review[J]. Earth and Environment, 2013, 41(6): 688-695 (in Chinese).
- [59] XIAO H W, XIE L H, LONG A M, et al. Use of isotopic compositions of nitrate in TSP to identify sources and chemistry in South China Sea[J]. Atmospheric Environment, 2015, 109: 70-78.
- [60] 李亲凯, 杨周, 黄俊, 等. 大气颗粒物稳定同位素组成的研究进展[J]. 生态学杂志, 2016, 35(4): 1063-1071.
LI Q K, YANG Z, HUANG J, et al. A review of stable isotopic compositions of atmospheric particulate matter[J]. Chinese Journal of Ecology, 2016, 35(4): 1063-1071 (in Chinese).
- [61] 李佩霖, 傅长青, 康世昌, 等. 大气气溶胶中的氮: 化学形态与同位素特征研究进展[J]. 环境化学, 2016, 35(1): 1-10.
LI P L, FU P Q, KANG S C, et al. Research progress on nitrogen in atmospheric aerosol: Chemical speciation and isotopic characteristics [J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(1): 1-10 (in Chinese).
- [62] 宋宇然. 青岛地区大气湿沉降的研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2006: 1-59.
SONG Y R. The study on atmospheric wet deposition in Qingdao[D]. Qingdao: Thesis for Master Degree of Ocean University of China, 2006: 1-59 (in Chinese).
- [63] XU H, BI X H, FENG Y C, et al. Chemical composition of precipitation and its sources in Hangzhou, China[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2011, 183(1/4): 581-592.
- [64] WANG H, HAN G L. Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in Chengdu, Southwest China[J]. Atmospheric Research, 2011, 99(2): 190-196.
- [65] 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): 149-160.
- [66] 宋金明, 李鹏程, 詹斌秋. 青岛雾水中的氯离子[J]. 海洋环境科学, 1992, 11(4): 14-22.
SONG J M, LI P C, ZHAN B Q. The chloridion in fog of Qingdao[J]. Marine Environmental Science, 1992, 11(4): 14-22 (in Chinese).
- [67] 宋金明. 海洋环境中硫的存在形式[J]. 环境化学, 1990, 9(6): 59-64.
SONG J M. Species of sulfur in marine environments[J]. Environmental Chemistry, 1990, 9(6): 59-64 (in Chinese).
- [68] AVERY G B, KIEBER R J, WITT M, et al. Rainwater monocarboxylic and dicarboxylic acid concentrations in southeastern North Carolina, USA, as a function of air-mass back-trajectory[J]. Atmospheric Environment, 2006, 40(9): 1683-1693.
- [69] 徐刚, 李心清, 吕迎春, 等. 大气降水中低分子有机酸的季节变化及对酸雨形成的贡献(以贵阳市和尚重镇为例)[J]. 科学通报, 2009, 54(17): 2568-2573.
XU G, LI X Q, LV Y C, et al. Seasonal variations of carboxylic acids and their contributions to the rainwater acidity: A case study of Guiyang City and Shangzhong Town, China[J]. Chinese Science Bulletin, 2009, 54(17): 2568-2573 (in Chinese).
- [70] ZHANG Y L, LEE X Q, CAO F, et al. Seasonal variation and sources of low molecular weight organic acids in precipitation in the rural area of Anshun[J]. Chinese Science Bulletin, 2011, 56(10): 1005-1010.
- [71] GALLOWAY J N, LIKENS G E, KEENE W C, et al. The composition of precipitation in remote areas of the world[J]. Journal of Geophysical Research: Oceans, 1982, 87(C11): 8771-8786.