



酸雨变化及其作物响应

郑有飞 吴荣军 麦博儒 著

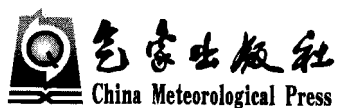


气象出版社
China Meteorological Press



酸雨变化及其作物响应

郑有飞 吴荣军 麦博儒 著



内容简介

本书是一本介绍酸雨变化特征及其对农作物和农田生态系统影响的前沿研究方法和最新研究成果的著作。内容涉及酸雨变化和环境酸化问题的研究进展,及对农作物生长发育、产量及品质影响的最新国内外研究进展。同时,该领域研究的方法论和南京地区酸雨的时空分布特征及其组分分析也得到了阐述。本书重点介绍了酸雨变化对农作物生长发育、生理生态特征、产量、品质,以及农田土壤影响的研究成果,阐述了农作物对酸雨影响的敏感性差异,在此基础上,进一步对酸雨条件下农作物光合作用和干物质生产的变化特征进行了模拟研究,最后结合中国地区酸雨的时空分布特征,评估了酸雨对我国粮食安全的影响。这将从环境污染和环境变化层面为我国今后的粮食安全问题的解决提供科学依据和决策支持。

本书介绍的方法论和最新研究成果不仅适用于大气物理学与大气环境、气候变化和农业气象等专业领域,还适用于风险评估、可持续发展等方面。本书也可供以上学科领域的研究和教学人员参考,同时可作为研究生和本科生的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

酸雨变化及其作物响应/郑有飞,吴荣军,麦博儒著.

北京:气象出版社,2010.12

ISBN 978-7-5029-5143-6

I. ①酸… II. ①郑… ②吴… ③麦… III. ①酸雨-
影响-作物-研究-中国 IV. ①X517②S161.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 249921 号

Suanyu Bianhua jiqi Zuowu Xiangying

酸雨变化及其作物响应

郑有飞 吴荣军 麦博儒 著

出版发行:气象出版社

地址:北京市海淀区中关村南大街 46 号

总编室:010-68407112

网址:<http://www.cmp.cma.gov.cn>

责任编辑:陈红 林雨晨

封面设计:王伟

责任校对:永通

印刷:北京中新伟业印刷有限公司

开本:787mm×1092mm 1/16

字数:294 千字

版次:2010 年 12 月第 1 版

定 价:60.00 元

邮政编码:100081

发行部:010-68409198

E-mail: qxcbs@cma.gov.cn

终审:黄润恒

责任技编:吴庭芳

印 张:11.5

印 次:2010 年 12 月第 1 次印刷

前 言

20 世纪 70 年代以来,酸雨污染已成为全球面临的主要环境问题之一,与全球变暖和臭氧层破坏一样,受到人们的普遍关注。现阶段,我国受酸雨影响的国土面积达 30%,已成为继欧洲和北美之后的全球第三大酸雨重灾区,日益严重的酸雨问题给我国经济建设和人民生活造成了很大损失,是制约我国经济和社会可持续发展的一个重要因素。预计到 2020 年,我国能源总需求将达到 23.2~31.0 亿吨标准煤,主要致酸物质的排放量将大幅增加,由此所带来的大气污染问题将进一步加剧,同时也给我国农业和陆地生态系统带来更严峻的挑战。

在国家留学回国人才科研资金项目、江苏省六大人才高峰资金项目、江苏省“333 工程”项目(大气污染沉降及其对农产品质量影响)及国家自然科学基金面上项目(编号:40775072,2008—2010)的联合资助下,我和我的同事及研究生对酸雨的变化进行了连续观测、分析和计算,并系统详细地研究了酸雨对农作物及生态系统的影响及评估。多年来,我们不仅获得了大量的第一手试验数据和研究结果,而且初步建立了一系列从室内分析、大田试验到模型模拟研究的方法论,为深入研究全球变化及生态系统的响应提供了丰富的理论基础和应用价值。本书系统地介绍了这些研究成果,主要内容源于本课题组发表的 20 余篇学术论文及作者指导的博士、硕士论文。全书共分 11 章,第 1 章介绍酸雨变化和环境酸化问题及其对农作物生长发育、产量及品质影响的国内外研究进展;第 2 章介绍酸雨的监测及大田试验观测与模拟研究方法;第 3 章介绍南京地区酸雨的分布特征及其化学组分分析;第 4 章介绍了酸雨对农田土壤的影响研究;第 5 章、第 6 章、第 7 章和第 8 章分别介绍了酸雨对油菜、小麦等农作物生长发育、生理生态特性、产量和品质的影响;第 9 章介绍了农作物对酸雨影响的敏感性差异;第 10 章介绍酸雨条件下农作物光合作用及干物质生产的模拟研究;第 11 章为酸雨对我国粮食安全的影响评估。

本书是相关同事和研究生辛勤劳动和集体智慧的结晶。自 2005 年以来,共有十几位科研人员、研究生及本科生参加了试验和模型研究。我衷心地感谢梁骏副教授对项目研究所作出的巨大贡献;感谢高桂枝老师、李红双老师、张海鸥老师、张富存工程师对室内分析、大田试验观测及各种仪器设备的安装、调试等方面给予的大量支持,没有他们的贡献就不可能出色地完成该研究项目;感谢硕士研究生唐信英在酸雨监测和土壤盐基、重金属离子测定方面做的大量工作,为本研

究的顺利开展奠定了良好的基础；感谢我的硕士研究生李璐、钟艳川、倪艳利、冯研、尹继福、张金恩等不畏艰苦，任劳任怨，为试验资料数据的获取和专著材料的整理等方面付出了巨大的心血和宝贵的时间；感谢本科实习生马倩、朱宝洪、王凯琦、王莉、韩美霜、赵霞、刘智敏等在实验室分析、大田试验和模型模拟研究中付出的辛勤劳动；感谢南京信息工程大学科技处、设备处、环境科学与工程学院的领导 and 老师在项目管理、实验场所和人员配备上的支持；感谢气象出版社的领导和编辑，他们的鼎力支持使得本书能在短时间内得以出版。

最后，应该指出的是，由于时间紧，任务重，再加上本人学术积累有限，本专著中不足和错误之处在所难免，敬希领导、专家和同志们批评指正。

郑有飞

2010 年初春于南京

目 录

前言

第 1 章 绪 论	(1)
1.1 酸雨和环境酸化问题	(1)
1.2 酸雨污染的国内外研究进展	(6)
1.3 酸雨对农作物影响的研究进展	(9)
1.4 小结	(15)
参考文献	(16)
第 2 章 酸雨的监测及大田试验观测与模拟研究方法	(21)
2.1 酸雨测站的建立	(21)
2.2 酸雨背景监测	(21)
2.3 统计分析方法	(26)
2.4 土壤理化性状分析	(28)
2.5 模拟酸雨的配制	(29)
2.6 土壤酸化和盐基离子溶出量的测定	(32)
2.7 不同肥力对酸雨的缓冲作用的测定	(33)
2.8 作物生长发育和生理生化指标的测定	(34)
2.9 酸雨条件下冬小麦光合作用及干物质生产的模拟研究方法	(41)
2.10 酸雨对我国粮食安全影响的评价方法	(45)
2.11 小结	(47)
参考文献	(47)
第 3 章 南京地区酸雨的分布特征及其化学组分分析	(50)
3.1 酸雨理化特性的时间变化	(50)
3.2 酸雨中重金属元素的分布特征	(60)
3.3 酸雨时空分布的影响因素分析	(62)
3.4 小结	(70)
参考文献	(71)
第 4 章 酸雨对农田土壤的影响	(72)
4.1 南京市土壤理化性状及其空间分布特征	(72)
4.2 酸雨对农田土壤的酸化作用和盐基离子溶出的影响分析	(74)
4.3 农田土壤、作物群体及肥料对酸雨的缓冲作用	(77)
4.4 小结	(84)
参考文献	(85)

第 5 章 酸雨对农作物生长发育的影响	(87)
5.1 对油菜生长发育的影响	(87)
5.2 不同类型酸雨对油菜生长的影响	(91)
5.3 对小麦营养生长的影响	(93)
5.4 小结	(96)
参考文献	(96)
第 6 章 酸雨胁迫下的农作物生理生化响应	(98)
6.1 农作物质膜系统的受损程度分析	(98)
6.2 农作物叶片保护酶活性的变化特征	(100)
6.3 小麦叶片光合生理特性分析	(102)
6.4 小麦叶片 JIP 参数的变化特征	(109)
6.5 小麦叶片荧光参数的变化特征	(111)
6.6 小麦叶片同化物的累积变化特征	(114)
6.7 不同类型酸雨对油菜生理特性的影响	(115)
6.8 讨论	(119)
6.9 小结	(124)
参考文献	(125)
第 7 章 酸雨对农作物产量的影响	(129)
7.1 酸雨胁迫对农作物产量形成过程的影响	(129)
7.2 酸雨胁迫对农作物产量的影响	(132)
7.3 不同类型酸雨对农作物产量的影响	(135)
7.4 小结	(137)
参考文献	(138)
第 8 章 酸雨对农作物品质的影响	(139)
8.1 酸雨胁迫对油菜籽品质的影响	(139)
8.2 不同类型酸雨对油菜品质的影响	(142)
8.3 酸雨胁迫对小麦籽粒品质的影响	(146)
8.4 讨论	(149)
8.5 小结	(153)
参考文献	(153)
第 9 章 农作物对酸雨影响的敏感性差异	(156)
9.1 反应指数 RI 的引入	(156)
9.2 不同酸雨强度对油菜和冬小麦 RI 的影响	(156)
9.3 酸雨胁迫对油菜和小麦 RI 的影响差异	(157)
9.4 讨论	(157)
9.5 小结	(158)
参考文献	(158)
第 10 章 酸雨条件下冬小麦光合作用及干物质生产的模拟研究	(159)
10.1 酸雨胁迫下冬小麦光合速率的模型模拟	(159)

10.2 酸雨胁迫下冬小麦干物重的模型模拟·····	(161)
10.3 结论与讨论·····	(163)
参考文献·····	(164)
第 11 章 酸雨对我国粮食安全的影响评估 ·····	(165)
11.1 我国酸雨 pH 值的时空分布特征 ·····	(165)
11.2 酸雨对作物产量的影响评估·····	(169)
11.3 结论与讨论·····	(174)
参考文献·····	(174)
附录:该领域发表的主要论文 ·····	(176)

第 1 章

绪 论

1.1 酸雨和环境酸化问题

1.1.1 酸雨的定义和判别方法

酸雨是指 $\text{pH} < 5.6$ 的大气降水,包括酸性雨、雪、雾和露等。近年来,随着研究的深入,过去被大量采用的“酸雨”(acid rain, acid precipitation)提法已经逐渐被“酸沉降”(acid deposition)所取代。酸性污染物以湿沉降(wet deposition)和干沉降(dry deposition)方式从大气中降落到地球表面,一般将这个过程称为酸沉降(梅自良和王斌,2005)。

将 $\text{pH} < 5.6$ 的降雨称为酸雨的判别标准始于 20 世纪 50 年代初,人们是根据对大气化学成分的认识而确定的。当时,一般认为大气中浓度足以影响降水酸度的大气自然成分只有二氧化碳,其他酸性或碱性微量成分主要来自人类活动。在 0°C 时,自然条件下溶液的 $\text{pH} = 5.6$,该值被定义为未受人为活动影响的自然降水的 pH 值,从而成为酸雨的判别标准(王明星和郑循华,2005; Charlson 等,1992)。

随着研究的深入,相关学者对 $\text{pH} = 5.6$ 能否作为降水自然酸化的下限提出了异议,多数学者认为 $\text{pH} = 5.0$ 是降水自然酸化的下限。如果没有 NH_3 和 CaCO_3 等碱性物质的存在,天然硫化合物所产生的 pH 值为 $4.5 \sim 5.6$,其平均值为 5.0 。Stensland 等(1982)等在分析了美国东部 1955—1956 年的降水数据后,指出该地的 pH 值背景值约为 5.0 。通过对全球降水背景站降水组成和 pH 值的多年研究, Galloway 等(1983)认为全球降水 pH 值的背景值似乎应该 ≥ 5.0 。事实表明,未被人为污染的雨水的 pH 下限可达 4.5 或甚至更低(伊兹拉埃尔等,1993)。由此可见,雨水 pH 值并不能唯一表示降水受污染的程度。在相同 pH 值的雨水中,其化学组成含量可能相差很大。因此, $\text{pH} = 5.6$ 不是一个判别降水是否酸化或人为污染的合理界限,于是人们提出了降水 pH 的背景值和降水污染判别标准的问题。同时,关于酸性降水背景站点的研究也是其中的一项重要内容。到目前为止,欧洲、美国、东亚等地区都建立了酸沉降背景监测网,全球大气基准观测网(GAW)在我国青海设立的瓦里关本底站和全球降水化学研究计划(GPOP)在我国云南丽江云杉坪设立的玉龙雪山观测站可分别作为我国西北和西南地区的降水背景站点。

综上所述,降水是否酸化的判别标准与降水酸度的背景值密切相关。我国已经开始重视降水 pH 背景值的研究,且在 1985—1986 年间已取得了较大的进展。虽然学术界对酸雨 pH 值的判别标准仍存在较大争议,但目前学术界已基本达成共识,以 $\text{pH} = 5.6$ 为判别酸雨的

标准。

1.1.2 酸雨的形成、来源及临界负荷研究

(1) 酸雨的形成及其来源

酸雨的形成是一个十分复杂的多因素综合过程。从化学角度来看,大气中酸性物质增加,或碱物质减少,或两者同时发生变化时,都将导致降水酸化。降水中常含有多种无机酸和有机酸,但以无机酸为主,无机酸中又以硫酸为主。

大气污染成分被清除的过程是常见的汇机制,其中包含复杂的物理、化学过程(刘兆荣等,2003)。一般来讲,按照污染物进入雨滴的时间分可为云内清除和云下清除过程两阶段,各阶段又分为若干物理和化学步骤(如图 1.1)。

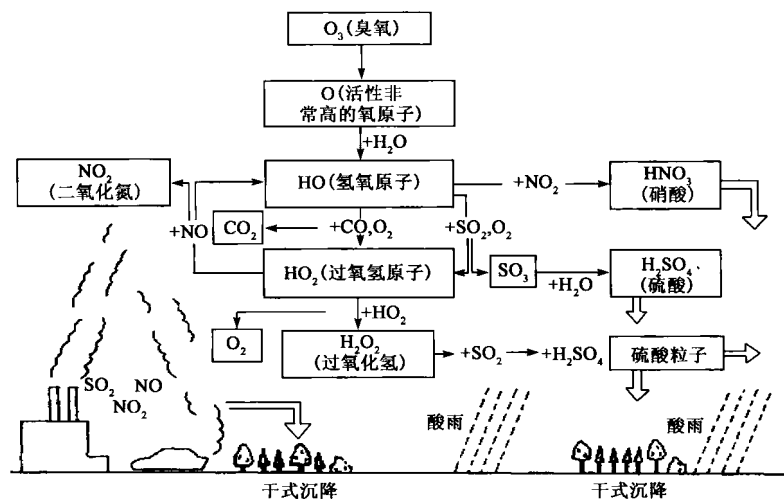
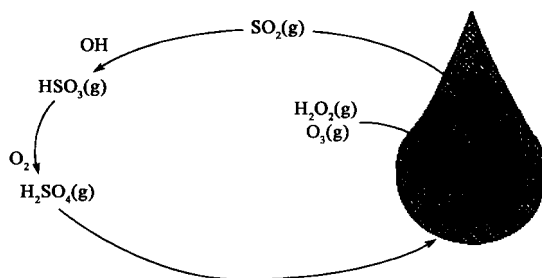


图 1.1 酸雨的形成机理

大量 SO_2 进入大气后,若存在合适的氧化剂和催化剂,就会发生反应生成硫酸。在干燥条件下, SO_2 通过光化学过程被氧化为 SO_3 ,然后转化为硫酸,但这个反应比较缓慢。在潮湿大气中, SO_2 转化为硫酸的过程常与云雾的形成同时进行。先由 SO_2 生成 H_2SO_3 ,在 Fe 、 Mn 等金属盐杂质的催化作用下, H_2SO_3 被迅速催化氧化为 H_2SO_4 。当空气中含有 NH_4^+ 时,将进一步生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。

NO_x 是 NO 和 NO_2 的总称。人为排放的 NO_x 主要来自矿物燃料的高温燃烧过程。在此过程中, NO 占废气排放的 95% 以上,进入大气后大部分将很快被转化为 NO_2 ,再进一步被氧化剂氧化为硝酸。 NO_2 除了本身直接反应转化为硝酸外,当它与 SO_2 同时存在时,还可以促进 SO_2 向 SO_3 和 H_2SO_4 转化,从而加速酸雨的形成。

酸雨酸化过程如图 1.2 所示。由源排放的 SO_2 气体经气相反应后转化为 H_2SO_4 、 SO_4^{2-} ;云形成时所包含的 SO_4^{2-} 粒子以凝结核的形式参与降水过程,或者云滴吸收了 SO_2 气体后在液相中氧化成 SO_4^{2-} ,这个过程叫雨除;雨滴在降落过程中清除了大量包含 SO_4^{2-} 的气溶胶,或者雨滴下降时吸收了 SO_2 气体并在液相中氧化成 SO_4^{2-} ,该过程叫冲刷。

图 1.2 SO_2 在气相和液相的氧化过程

酸性物质的来源有天然排放源和人工排放源。其中 SO_x 主要有 4 类天然排放源：海洋雾沫；土壤中某些机体，如动物尸体和植物败叶在细菌作用下可分解某些硫化物，继而转化为 SO_x ；火山爆发；雷电和干热引起的森林火灾也是一种 SO_x 的天然排放源，因为树木也含有微量硫。 NO_x 有两大类天然源：高空雨云闪电有很强的能量，能使空气中的氮气和氧气部分化合而生成 NO ，继而在对流层中被氧化为 NO_2 ；土壤硝酸盐分解。酸性物质 SO_x 和 NO_x 的人工排放源之一，是煤、石油和天然气等矿物燃料燃烧。据粗略估计，1990 年我国矿物燃料约消耗近 700Mt，仅占世界消耗总量的 12%，人均值相比并不可观；但是，近几十年来，我国矿物燃料消耗急剧增加，在 1950—1990 年的 40 年间增加了 30 倍，因而不得不引起足够重视。酸性物质 SO_x 和 NO_x 的另一个人工排放源是工业过程，如金属冶炼、化工生产、石油炼制等，特别是硫酸和硝酸生产过程中会发生大量的 SO_x 和 NO_x 。上述酸性气体主要集中在工业城市中，因此比较容易控制。此外，交通运输，如汽车尾气也会排放相当可观的 SO_x 和 NO_x ，因此也是另一种人工排放源。

(2) 酸雨的临界负荷研究

20 世纪 90 年代以来，我国对酸雨分布及临界负荷的研究已全面展开。王文兴(1994)初步揭示了中国酸雨的形成和发展机制；刘宝章等(1997)对酸性排放物跨国输送问题进行了深入探讨。“七五”期间，中国科学院生态环境研究中心赵殿五等(1993)首先用模型计算了我国西南酸性黄壤和紫壤与地表水的酸沉降临界负荷。随后，谢绍东等(1997)应用简单质量平衡法(SMB)和稳态酸化模型 PROFILE 对我国典型土壤和地表水的酸沉降临界负荷进行了广泛的研究。“八五”期间，国家环保总局南京环境科学研究所和中国科学院南京土壤研究所用 MAGIC 模型对我国东部 7 省的酸沉降临界负荷开展了研究(徐仁扣等，2000)。清华大学环境科学与工程系利用改进的半定量方法、稳态法初步完成了中国土壤和地表水酸沉降临界负荷区划。中国科学院生态环境研究中心进行了我国南方生态系统酸沉降临界负荷的区域化研究(陶福禄和冯宗炜，1999)。

1.1.3 酸雨的污染现状及危害

(1) 酸雨的污染现状

Cogbill 和 Likens(1974)对美国降水化学的监测结果进行了全面的分析后，发现酸雨普遍出现在美国东部地区，高酸度的降水($\text{pH} \leq 4.52$)主要集中在东北部和太平洋，并已向南部和西部地区发展。在日本东京地区，1982—1983 年雨季期间的酸雨 pH 值均低于 5.0，最低值甚至达到 pH3.0，日本其他的主要城市的酸雨酸度在 pH3.7~4.2 之间(IEA, 1984)。Barbara

等(2003)对威斯康星州国家公园自然环境退化的主要原因进行了深入探讨,发现该地区酸雨 $\text{pH} < 4.6$ 的频率为 61%, $\text{pH} < 5.6$ 的频率为 92%,其主要成分有 SO_2 、Ca、F、重金属和多环芳烃,且钾的速度增长最快。

半个世纪以来,随着全球各国工业的迅猛发展、机动车数量急速增加,排放到大气中的二氧化硫、二氧化氮、氮氢化合物等酸性气体含量也急剧上升,导致全球酸雨污染日趋严重,其中以美国、加拿大及欧盟各国的酸雨污染面积最大,频率最高,酸度最强,一些地方甚至出现稀硫酸、稀硝酸沉降等现象。同时,由酸雨污染所带来的各种危害也相当严重。

目前全球已形成三大酸雨区,分别是:以德、法、英等国为中心,波及大半欧洲的北欧酸雨区;以美国和加拿大为主的北美酸雨区。上述 2 个酸雨区的总面积大约 1000 万 km^2 ,降水的 $\text{pH} < 5.0$ (有的甚至小于 4.0)。近年来,由于二氧化硫和氮氧化物的排放量的日渐增多,中国已成为全球第三大酸雨区。酸雨污染面积已占国土总面积的 30%,比沙漠化占国土总面积的比率还高出 3 个百分点。

我国酸雨主要分布在长江以南的四川盆地、贵州、湖南、湖北、江西、浙江、江苏及沿海的福建、广东等地区,面积逾 200 万 km^2 。酸雨区面积扩大之快,降水酸化率之高为世界罕见。值得注意的是,以往很少出现酸雨沉降的北方地区,如侯马、丹东、图们等地区最近几年也出现了酸雨。

我国降水酸度分布存在明显的区域性差异,降水酸度年均 $\text{pH} < 5.6$ 的地区主体分布在长江以南的广大地区,并由北向南逐渐加重。西南地区最为严重,四川、贵州和广西的一些地区,降水年平均 pH 值均低于 5.0,是目前中国酸雨污染重灾区。近年来,东南沿海地区的酸雨污染趋于严重,南京、上海、杭州、福州和厦门也逐渐成为我国的主要酸雨污染区。同时,华北的京津、东北的一些地区也开始频繁出现酸性降水(杨昂等,1999)。我国酸雨还呈现出以城市为核心的多中心分布格局。城市降水酸度强,郊区弱,远离城市的广大农村降水酸度则接近自然值,其 pH 值在 5.6 左右。此外,酸雨的区域分布还存在功能区差异,主要表现为工业区强于非工业区。

2006 年我国北方地区出现了 14 年来最严重的酸雨污染过程。北京、天津、河北、河南、山东、陕西、山西等北方 7 省(市)降水酸度显著增强,酸雨频率明显增多,16 个监测点的年均降水 pH 值为 4.5,酸雨频率为 44%,其中强酸雨频率达 23%。

图 1.3 为 2003—2005 年我国酸雨控制区内,降水中不同酸雨频率的城市比例。可以看出,

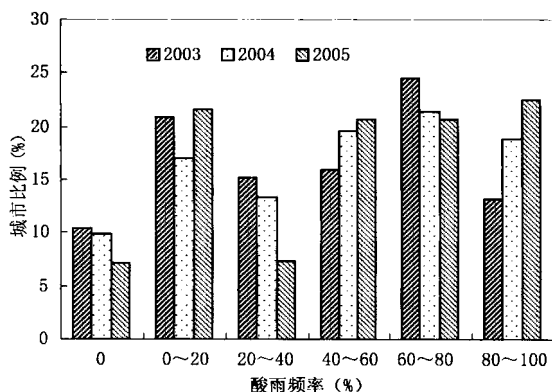


图 1.3 酸雨控制区内降水中不同酸雨频率城市比例

近年来酸雨频率为 0 的城市在减少,而在 40%~60%以及 80%~100%的城市比例在增加;总体来看,酸雨污染正在加重,因此,需要加强酸雨的防治。

图 1.4 所示为 2003—2005 年,酸雨控制区内降水中不同酸度城市的比例。由图可见,强酸性降水城市正在逐年增加,酸雨污染明显加重。

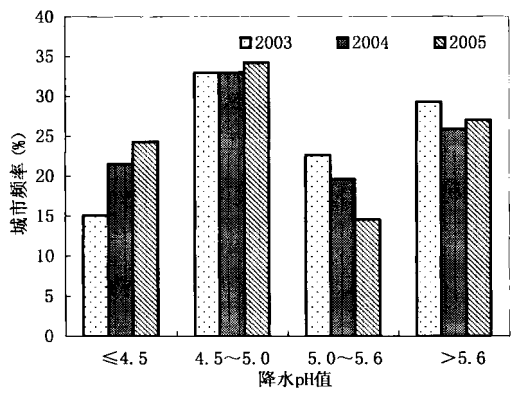


图 1.4 酸雨控制区内降水中不同酸度城市比例

2000—2005 年全国废气中主要污染物排放量如表 1.1 所示,可以看出,2000—2005 年间,我国二氧化硫的排放量呈逐年增加的趋势,且以工业污染为主,生活废气污染基本稳定。在 2002 年,烟尘的排放量降低,但近年来又呈上升趋势,工业污染也是主要影响因素;工业粉尘的排放量基本上呈下降趋势。

表 1.1 全国近年废气中主要污染物排放量(单位:万 t)

年度	二氧化硫排放量			烟尘排放量			工业粉尘排放量
	合计	工业	生活	合计	工业	生活	
2000	1995.1	1612.5	382.6	1165.4	953.3	212.1	1092.0
2001	1947.8	1566.6	381.2	1069.8	851.9	217.9	990.6
2002	1926.6	1562.0	364.6	1012.7	804.2	208.5	941.0
2003	2158.7	1791.4	367.3	1048.7	846.2	202.5	1021.0
2004	2254.9	1891.4	363.5	1095.0	886.5	208.5	904.0
2005	2549.3	2168.4	380.9	1182.5	948.9	233.6	911.0

(2)酸雨的危害

酸雨不仅影响水生生态系统、陆地生态系统及各种建筑物,还危害人体健康,如酸雨、酸雾对眼、咽喉和皮肤的刺激会引起结膜炎、咽喉炎、皮炎等病症,使儿童免疫功能下降,慢性咽炎、支气管哮喘发病率增加(刘彬,2001;圣隆佐,2006)。因此,酸雨的危害越来越引起人们的关注。

酸雨可造成江、河、湖、泊等水体的酸化,必然会对生活于其中的水生生物造成影响。据报道,酸雨已使瑞典 2000 个湖泊中的鱼类几乎全部消失,10000 个湖泊中的鱼类数量和种类急剧下降,5000 个湖泊需要定期注入石灰。挪威南部的 5000 个湖泊中有 1750 个的鱼类消失,对另外 900 个也造成了严重影响。加拿大有 5300 多个湖泊被酸化,其中安大略省约有 4000

个湖泊几乎看不到鱼类的踪迹。雨后或雪融化时,常见湖面浮着大量的死鲈鱼和大马哈鱼。美国东北地区新英格兰州和纽约州等 9 个州 27 个地区的 17059 个湖泊已有 9423 个受到影响(成广兴,1999)。

酸雨对陆地生态系统的影响包括对农业以及森林生态系统的危害。酸雨对农作物的危害首先反映在叶片上。酸雨可破坏作物叶片的正常生理功能,阻止叶片与外界进行气体交换和光合作用,使作物在生长发展过程中不能吸收所需要的营养物质,导致病菌大量侵入植物体内,从而引起各种病害。对森林生态系统的影响首先表现为直接影响树木的叶片,破坏叶面的蜡质,使叶面失水,养分被冲淋流失,破坏其呼吸代谢、光合作用等生理功能,引起叶片变色、皱折、卷曲,直至枯萎。其次,酸雨落地渗入土壤后,使土壤酸化,破坏土壤的营养结构,影响树木生长(冯宗炜,2000)。上述酸雨的直接和间接作用会影响树木的生长发育,降低生物产量,甚至引起森林死亡。

酸雨对各种建筑物也有较大的影响。酸雨会与金属、石料、混凝土等材料发生化学反应或电化学反应,从而加快楼房、桥梁、历史文物、珍贵艺术品、雕像的腐蚀。我国故宫的汉白玉雕刻、敦煌壁画、乐山大佛、埃及的金字塔和狮身人面雕像、加拿大的议会大厦、希腊帕提依神庙的女神像、柬埔寨吴哥窟、意大利威尼斯城、印度泰姬陵、英国圣保罗大教堂、罗马的图拉真凯旋柱等一大批珍贵的文物古迹正遭受酸雨的侵蚀,有的已损坏严重。美国一年中因酸雨污染而造成建筑物和材料的损失就高达 20 亿美元(圣隆佐,2006)。由此可见,酸雨的危害已经触目惊心。

1.2 酸雨污染的国内外研究进展

1.2.1 全球及我国酸雨的时空分布特征

(1) 国外酸雨时空分布的研究进展

1947 年,Egner 创建了斯堪的纳维亚降水监测网。该网最初由位于瑞典东南部的 28 个站组成,每月收集一次样品。研究结果表明,南斯堪的那维亚降雨的酸性偏高,尤其在冬天矿物燃料燃烧量大的时期较明显(Harriman 等,1998)。后来,该网又扩大到包括法国、德国和前苏联的一些地区。大量研究工作确证了北欧的酸雨比较严重问题,尤其在挪威和瑞典,自 20 世纪 50 年代以来雨水酸性逐渐增强。

1955 年,Gorham 提出:工业区附近降水的酸性是由矿物燃料燃烧排放造成的,湖泊酸化是由酸性降水造成的,土壤酸性是由降水中硫酸造成的,这些研究为现代酸雨研究奠定了基础(Smith,1981)。

1977 年,欧洲经济合作和发展组织(OECD)实施了欧洲国家间的合作计划,进一步研究空气污染物的长距离输送问题及其对各国造成的影响。

1984 年,加拿大林业部门建立了一个国家级酸雨早期警报系统(ARNEWS),主要研究大气污染和气候变迁对森林的危害。

1984 年,国际应用系统分析研究所(IIASA)综合了欧洲 20 多年以来的酸沉降研究成果,开发出了综合性酸雨模型——RAINS 模型。该模型在欧洲的酸沉降谈判和控制中发挥了巨大的作用。进入 20 世纪 90 年代,学者们吸收酸雨研究的最新成果,不断改进和发展 RAINS

模型,其中1999年开发出了 RAINS8.0,2000年开发出了 RAINS ASIA 模型。该模型覆盖了亚洲东南部的24个国家,能够为这一地区的酸沉降控制提供决策依据(亓靓,2006)。

20世纪90年代末,挪威气象研究所的 Olendrzynski 等(2000)开发了一个三维 EMEP 欧拉网格模型。该模型取代传统的 EMEP 拉格朗日轨迹模型,对欧洲各国之间的污染物输送进行了计算。Jonson 等(1998)运用以上模型,模拟了欧洲大气中氮的传输和沉降,并将模拟结果与1992年的监测结果进行了比较。

20世纪90年代中期,瑞典斯德哥尔摩研究所(SEI)在瑞典国际发展合作处(SIDA)的资助下,召集来自日本、俄罗斯、澳大利亚以及中国、印度、巴西等国家的科学家们,开展了一个名为全球酸沉降生态敏感性评价的研究项目。该项目(Cinderby,1998)提出了一个完全基于全球土壤缓冲能力的酸沉降生态敏感性研究方法,得出了全球酸沉降生态敏感性地图,并且与区域性酸沉降敏感性地图以及相关研究结果进行了比较。

从1980年起美国制订了酸雨十年研究计划——“国家酸雨评价计划”(NAPAP)。该计划除进行酸雨来源、形成过程、输送、生态、材料效应的研究外,还包括了经济效益、控制对策的研究。美国国会于1990年通过《空气清洁法》修正案,以排污权交易为基础,制订了美国第一个大规模、长期环境计划——酸雨计划。

此外,美国和加拿大还实施了一系列的酸雨研究计划,如美国的“全国大气沉降计划”(NADP,1978)、“国家酸雨评价计划”(NAPAP,1982),加拿大的“安大略酸雨研究”(APIOS,1980)、“国家酸雨早期预警系统”(ARNEWS,1984)等。

在亚洲,日本环境厅于1983—1997年在全国进行了3次“酸雨普查”,开展了“酸雨对生态环境系统影响评价及相关对策的研究”和“大气污染源及酸雨森林生态系统危害调控对策”等重点研究项目。

近几十年来,国外实施了较多酸雨观测计划和项目,积累了相当丰富的监测资料和研究成果,为降水污染和大气污染的研究奠定了基础。

(2) 我国酸雨的时空分布特征

我国的酸雨研究始于20世纪70年代,在北京、上海、重庆和贵阳等城市开展的局部研究发现,上述地区不同程度地存在酸雨污染问题,其中以西南地区最严重。1989年,我国气象部门建立了酸雨业务观测站网,当时仅有22站,至1992年底已建成一个包括78个酸雨站和3个区域大气本底站的酸雨监测网。除了宁夏和台湾之外,该监测网已基本涵盖了全国所有的省(区、市)。2000年后又分别增加了4个长江三峡地区监测站、2个宁夏回族自治区站以及瓦里关全球大气本底观象台。至2004年,中国气象局酸雨监测网已发展到拥有88个站,且将进一步增加到157个的覆盖中国大陆的网络(丁国安等,2004)。

1983—1984年间,我国对有可能出现酸雨的地区进行了第一次调查,发现以我国西南部大城市为中心的区域,酸雨问题已变得相当严重(何灿芝,1997)。鉴于此,国家科委与环保局决定再利用3年时间(1985—1987年),采取统一的方法,进行一次全国性的酸雨监测(即第二次调查),覆盖28个省(区、市)(除西藏、台湾外)。全国189个监测站总共533个采样点的调查结果表明:我国酸雨具有明显的区域特征,且以长江为界,长江以北的降水pH值偏高,多呈中性或碱性,长江以南则多呈酸性(莫天麟等,1998;国家环境保护总局,2001;齐文立和王文兴,1994)。

2002年,我国降水年均 $\text{pH}=5.6$ 的等值线大致分为两段;一段从东向西南横穿全国,由

长江入海口向西沿长江从南京折向淮河,绕过西安后转向西南,由丽江以西、腾冲以东延伸至边境;另一段为北方地区形成的若干低值闭合区,如山东半岛及环渤海湾地区、晋东南及郑州地区、东北五常地区等。此外,在湘、川、贵等地还出现年均 $\text{pH} < 4.5$ 的地区(丁国安等, 2004)。

“八五”研究成果表明,我国降水年均 $\text{pH} < 5.6$ 的地区覆盖了全国约 40% 的国土面积,长江以南绝大部分地区降水 pH 值均小于 4.5,成为我国酸雨重污染区。王文兴和丁国安(1997)获取了我国大气降水中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 等离子组分以及 SO_2 、 NO_2 等酸性气体的时空分布特征,发现降水总离子浓度很高,相当于欧洲和北美的 3~5 倍,其中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 等主要离子分别占总浓度的 31.6%、4.9%、17.0% 和 20.2%。在统计的 8 省(福建、江西、湖南、浙江、湖北、安徽、江苏、山东)中,上述四种离子的平均浓度分别为 $125.86 \mu\text{mol/L}$ 、 $19.62 \mu\text{mol/L}$ 、 $67.89 \mu\text{mol/L}$ 和 $80.41 \mu\text{mol/L}$,除 NO_3^- 外,均大大高于欧美国家,这反映中国大气污染已相当严重。降水化学的另一特征是 H^+ 的高浓度区与 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的高浓度区并不重叠,表明降水酸性并不决定于 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的绝对浓度,而决定于降水中各种酸性离子和碱性离子的相对浓度(沈管和黄建,1996;王自发等,1998)。

1.2.2 酸雨化学组分的研究进展

(1) 国外酸雨化学组分的研究进展

到目前为止,有关酸雨湿沉降的研究内容主要表现在各地湿沉降的化学组成和特征、形成机理和形成过程、降水酸度和离子浓度的时空分布、污染物的排放强度和地理分布、长期变化特征、污染物来源以及跨国输送等方面(Omar 和 Al-Khashman, 2005; Okuda 等, 2005; Lehmann 等, 2005; Bülent 等, 2003)。Okuda 等(2005)认为,1990—2002 年间东京地区降水中 NO_3^- 、 NH_4^+ 和 nss-Ca^{2+} 有增加的趋势,且春季降水中 nss-Ca^{2+} 的浓度最高,而 nss-SO_4^{2-} 的含量有所降低, NO_3^- 、 NH_4^+ 和 nss-Ca^{2+} 主要是受当地人为源(如交通工具和垃圾焚烧)的影响,但春季降水中高浓度的 nss-Ca^{2+} 主要由亚洲黄沙造成的, nss-SO_4^{2-} 有所降低是因为 SO_2 排放量在逐渐减少。Seto 等认为广岛地区降水中高浓度的 nss-SO_4^{2-} 来自于亚洲北部地区。

美国和加拿大的酸雨监测中除了对 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等常规离子监测外,有些还对重金属如 Cu、Fe、Zn、Cd 等进行了监测研究(张光华等,1989)。总的来看,对重金属的研究还较少。

降水中有机组分的研究在 20 世纪 80 年代也较有限。Lehmann 等(2005)通过对 1985—2002 年间降水化学组成的研究,发现美国降水中氨和溶解性无机氮显著增加,硫酸盐显著降低,而硝酸盐和地壳元素的增加和降低具有明显的区域性特征。Bülent 等(2003)发现土耳其伊斯坦布尔地区湿沉降中主要成分是 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} ,其中 SO_4^{2-} 同污染物的跨国输送有很大关系,主要来源于欧洲大陆的中东部地区,受人类燃烧过程所排放的 SO_2 的影响, Ca^{2+} 主要来源于土壤扬尘。

近 20 年来,有关大气降水中有有机物的研究有了进一步的发展,这一时期的研究也主要体现在以下两个方面:

1) 主要研究烷烃、脂肪酸类、醛类、酚类以及多环芳烃的污染性、污染源及毒性。(Kawamura 和 Kaplan, 1986; Levsen 等, 1991)