

酸沉降对缙云山湖水化学的影响

王 佳, 张六一*, 王春博, 夏利林, 黄承桃, 李廷真*

重庆三峡学院 三峡库区水环境演变与污染防治重庆市重点实验室, 重庆 404000

摘要: 为了解我国典型酸雨区酸沉降时间变化特征以及对水化学特征的影响, 利用 2001—2020 年东亚酸沉降监测网 (EANET) 的湿沉降与湖泊监测数据, 使用 MK 检验分析缙云山酸沉降和湖水化学长期变化特征, 使用 Spearman 相关系数明确酸沉降对湖水化学特征的影响。结果表明: 2001—2020 年, 缙云山酸雨问题已得到改善, 但降水 pH 值在 3.94—5.15, 平均值为 4.41, 酸雨问题依然严峻。硫和溶解无机氮 (dissolved inorganic nitrogen, DIN) 沉降通量分别为 $32.85 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ 和 $22.55 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$, 酸雨类型已由“硫酸型”转变为“硫酸-硝酸混合型”。湖水 pH 值的范围在 5.25—7.50, 平均值为 5.86, 酸化频率为 30%。湖水 pH 值与降水 pH 值之间的相关性 ($r=0.56$, $P<0.01$) 表明酸沉降对湖水酸化有一定作用。因此, 对于酸化水体的治理须考虑大气沉降因素, 只有协同治理大气污染才能根治水生生态系统的退化现象。

关键词: 酸雨; MK 检验; 大气沉降; 湖水化学

Effects of acid deposition on the hydrochemistry of Jinyunshan Lake

WANG Jia, ZHANG Liuyi*, WANG Chunbo, XIA Lilin, HUANG Chengtao, LI Tingzhen*

Chongqing Key Laboratory of Water Environment Evolution and Pollution Control in Three Gorges Reservoir, Chongqing Three Gorges University, Chongqing 404000, China

Abstract: Background, aim, and scope Acid deposition is an environmental problem caused by acid-causing precursors such as SO_2 and NO_x emitted into the atmosphere by manmade or natural activities and then deposited on the surface. It has a critical impact on ecosystems, such as soil and water acidification, changes in the ecosystem's structure, and reduced productivity. In this study, we clarify the effects of acid deposition on water acidification and hydrochemistry to provide a scientific basis for the management of aquatic ecosystems. **Materials and methods** Using the monitoring data of EANET in Jinyunshan (JYS) and Chongqing (2001—2020), the temporal changes of acid deposition and water chemistry were investigated, and the effects of acid deposition on the chemical characteristics of lake water were analyzed using the MK mutation test method in combination with the Spearman correlation analysis. **Results** It shows that the pH value of precipitation fluctuated between 3.94 and 5.15, with an average of 4.41. The acidification of precipitation in JYS is critical. The pH value of JYS lake water varied from 5.25 to 7.50, with an average of 5.86, which is weakly acidic. The pH value of lake water

收稿日期: 2022-07-06; 录用日期: 2022-09-27; 网络出版: 2022-10-18

Received Date: 2022-07-06; Accepted Date: 2022-09-27; Online first: 2022-10-18

基金项目: 重庆市教育委员会科学技术研究计划青年项目 (KJQN202101201)

Foundation Item: Youth Project of Science and Technology Research Program of Chongqing Education Commission of China (KJQN202101201)

通信作者: 张六一, E-mail: zhangliuyi@sanxiao.edu.cn; 李廷真, E-mail: litingzhen@163.com

Corresponding Author: ZHANG Liuyi, E-mail: zhangliuyi@sanxiao.edu.cn; LI Tingzhen, E-mail: litingzhen@163.com

引用格式: 王 佳, 张六一, 王春博, 等. 2023. 酸沉降对缙云山湖水化学的影响 [J]. 地球环境学报, 14(2): 242–252.

Citation: Wang J, Zhang L Y, Wang C B, et al. 2023. Effects of acid deposition on the hydrochemistry of Jinyunshan Lake [J]. *Journal of Earth Environment*, 14(2): 242–252.

was significantly correlated with the pH value of precipitation ($r=0.56$, $P<0.01$). The sulfur deposition flux was between $10.86 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ and $53.92 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$, with an average of $32.85 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$; the dissolved inorganic nitrogen (DIN) sedimentation amount was between $15.08 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ and $30.16 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$, with an average of $22.55 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$. **Discussion** The pH of precipitation showed a “five-year change” characteristic, indicating that the five-year regulation plan implemented by the state has achieved significant results; the acidity of precipitation was affected by atmospheric SO_2 emissions. While the acidity of precipitation in JYS has been improved and stabilized, it is still strong. The high concentration of SO_4^{2-} and the lack of a way to neutralize it are the main reasons for the acid deposition in JYS. The correlation and time trend of precipitation pH with lake water pH showed that acid deposition plays a critical role in lake water acidification, and there is a lagging effect of lake SO_4^{2-} and NH_4^+ concentrations on atmospheric SO_4^{2-} and NH_4^+ deposition. The concentration of SO_4^{2-} in the lake water and the weak neutralization effect of Ca^{2+} and Mg^{2+} on acid-causing ions are the causes of why the acidity of JYS lake water was higher than that of other watersheds. The deposition type of JYS changed from sulfur deposition to sulfur-nitrogen mixed deposition. **Conclusions** Acid deposition has a significant impact on water acidification. Thus, it is very important to achieve a synergistic control of nitrogen and sulfur. **Recommendations and perspectives** This study shows the implications of acid deposition on aquatic ecosystems, and atmospheric deposition factors must be considered for the treatment of acidified water bodies.

Key words: acid rain; MK test; atmospheric deposition; lake water chemistry

随着人口的急剧增加、资源的大量消耗和近代工业的不断发展,大量二氧化硫(SO_2)和氮氧化物(NO_x)等致酸前体物进入大气中,之后通过沉降进入地面生态系统,造成负面生态影响,主要包括土壤与水体酸化、生态系统结构改变以及生产力下降等(Li et al., 2006; Gu et al., 2015; Qiu et al., 2015)。我国已成为继西欧、北美之后的世界第三大酸雨区(王文兴和许鹏举, 2009)。

在过去几十年间,研究人员已在各地区广泛开展酸沉降的研究,并取得了丰硕的成果。Cui et al. (2014)发现我国东南地区氮硫沉降呈增加趋势,酸雨类型已由硫酸型向硫酸-硝酸混合型转变;程念亮等(2016)利用空气质量模型得出2013年我国硫沉降总量为 $7.03 \times 10^6 \text{ t}$ (不含港澳台地区),约占 SO_2 排放量的34%;Yu et al. (2016)对我国农业和自然生态系统酸沉降进行监测,发现两者存在明显的区域性差异,华南和华东地区酸沉降最为严重,西北、内蒙古和青藏地区则相对较轻。不同时期酸雨污染程度也有所区别,20世纪80年代初酸雨区面积约 170 km^2 ,到90年代中期,酸雨区面积扩大到 384 km^2 ,陆地国土面积的40%已成为酸雨区(牛建刚等, 2008)。20世纪90年代中期到21世纪初, pH值呈上升趋势,2000年全国平均值为5.60(Duan et al., 2016),但1999—2006年,降水再度酸

化,且比1992年更加严重,主要是汽车排放 NO_x 量的不断增加导致。

人类活动向陆地生态系统输入硫和氮会影响地表水,导致水体酸化(刘乐等, 2018)。酸性离子进入水域使得流域内碱基离子流失,导致水体对酸沉降的缓冲能力有所下降(卓小可等, 2022)。地表水酸化在斯堪的纳维亚半岛、北欧和北美等地区曾造成严重的生态破坏,而酸沉降是造成地表水酸化的主要原因(Duan et al., 2016)。硫酸根(SO_4^{2-})和硝酸根(NO_3^-)是水体的主要致酸离子,由于我国 SO_2 排放量得到控制, SO_4^{2-} 浓度变化趋于平稳;然而,由于 NO_x 排放量的持续增加使 NO_3^- 浓度增加,从而延迟了酸化水体的恢复(赵健等, 2019)。Zhigacheva et al. (2022)利用东亚酸沉降监测网(EANET)对俄罗斯远东地区河流集水区流域的数据进行研究,发现集水区 pH 值随着 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度的增加而持续下降。此外,由于降水模式的变化,暖季的大气沉降对酸化的贡献增加,会加速硫和溶解无机氮(DIN)从森林集水区流失。

欧洲和北美地区的酸沉降曾导致严重损失,近年来我国酸沉降也受到广泛关注,尽管国内外众多学者对酸沉降的时间变化、化学组成、形成原因和临界负荷等方面已经有了深入认识(Noweir et al., 2008; 颜敏等, 2013; Burns et al., 2016;

Kline et al., 2016; 邢建伟等, 2017; 徐丽霞等, 2022; Cheng et al., 2022), 但因为缺乏酸沉降和水质化学的长期关联数据, 酸沉降对水质影响的研究偏少, 且大部分集中在欧洲和北美温带地区 (Yu et al., 2017a), 近几年实施污染物排放总量控制措施后, 酸沉降强度、频率、类型等均已出现新的变化 (Yu et al., 2017b; 陈虹颖等, 2020)。因此, 水环境化学对酸沉降变化的响应是一个值得探究的科学问题。本研究利用 EANET 在典型酸雨区 (重庆缙云山) 20 a 的监测数据 (2001—2020 年), 分析缙云山酸沉降的时间变化特征和影响因素, 明确酸沉降对水环境化学的影响, 以期为酸沉降区域的水生态系统治理提供科学依据。

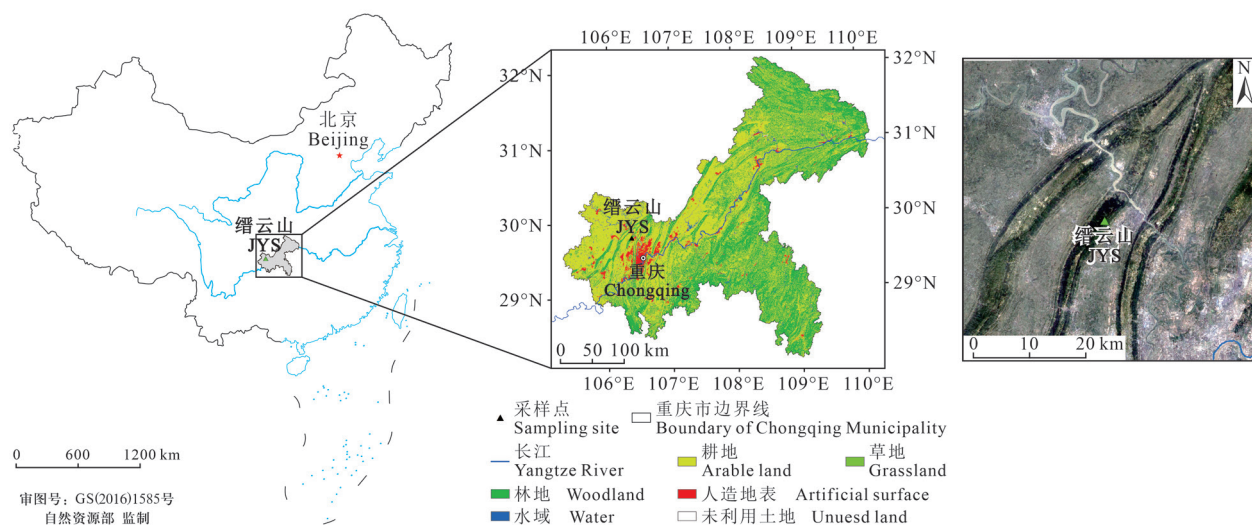
1 材料与方法

1.1 研究区域

缙云山 (29°49'42"N, 106°22'43"E) 位于重庆市北碚区嘉陵江小三峡温塘峡西岸 (图 1), 占地 76 km², 海拔 200—952 m。气候类型为亚热带季

风气候, 平均气温 13.6℃。年降雨量 1143 mm, 77.2% 发生在 3—10 月。典型植被为亚热带常绿阔叶林, 主要树种为马尾松 (*Pinus massoniana*)、大头茶 (*Polyspora axillaris*)、杉木 (*Cunninghamia lanceolata*) 等, 是长江流域保护最好的常绿阔叶林之一, 植物种类丰富 (1400 余种), 植被覆盖率达 90% 以上。缙云山湖属于人造湖, 湖面面积约 9990 m²、容积约 60000 m³, 湖岸线大约 2 km, 湖水营养类型为低营养型到中营养型过渡, 主要功能为饮用水水源、农业灌溉。

缙云山所在的城市重庆, 属于我国西南酸雨区的中心地带, 是酸雨最严重的城市之一 (胡波等, 2015)。研究区域属于“两控区”范围内, 且通常作为重庆城区大气研究的对照点 (Peng et al., 2019), 可代表我国西南城市郊区。由于区域经历了严重的降水酸化问题, 其生态问题备受关注 (周竹渝等, 2003; 赵琦等, 2007)。探明区域降水酸化及其对水环境的影响可为我国大气污染物控制和西南地区地表水酸化治理提供理论依据。



本图基于自然资源部标准地图服务网 (<http://bzdt.ch.mnr.gov.cn/>) 下载的审图号为 GS(2016)1585 号的标准地图制作, 底图无修改。

图 1 研究区域概况

Fig. 1 Overview of the study area

1.2 数据来源

研究数据来源于 EANET (<http://www.eanet.asia>), 该网站旨在增强各国酸沉降监测区域合作, 为降水污染治理提供帮助。EANET 监测点包括酸沉降监测点和生态监测点, 其中酸沉降监测

点主要用于开展监测并获取酸沉降时间和空间分布基础数据, 其分为 3 个子类别包括城市站点、农村站点和偏远站点。重庆缙云山监测点, 类属农村站点。降水使用自动降雨降尘采样器收集雨水, 湖水则在湖水中心取样, 每周采集 1 次, 监测

内容包括降水量、pH、电导率以及 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度等。降水量较少时,仅对 pH 和降水量进行监测。样品采集完成后立即在现场进行降水量测定,将样品带回实验室经 $0.45\ \mu\text{m}$ 的有机微孔滤膜过滤后,立即进行离子组分测定或放入 4°C 冰箱内冷藏保存,1 周内完成全部离子的测定。样品中的阴离子 (SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^-) 和阳离子 (NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+}) 分别用美国戴安公司 DX-500、DX-100 型离子色谱仪测定。

所有空白试验值均低于 MDL (方法检测限) 的 2 倍,试验标准曲线线性相关系数绝对值 ≥ 0.999 ,样品的加标回收率均满足 QA/QC 的要求。

1.3 数据分析

1.3.1 MK 检验

Mann-Kendall 检验方法 (MK 检验) 是一种气候诊断与预测技术,应用 MK 检验法可以判断气候序列中是否存在气候突变,如果存在,可确定出突变发生的时间 (Comero et al., 2014; Ahmad et al., 2015)。

对于具有 n 个样本量的时间序列 X ,构造一秩序列:

$$S_k = \sum_{i=1}^k r_i, \quad r_i = \begin{cases} 1, & x_i > x_j, \\ 0, & x_i \leq x_j, \end{cases} \quad j=1, 2, \dots, i \quad (1)$$

式中:秩序列 S_k 是第 i 个时刻数值大于 j 时刻数值个数的累计数值。

在时间序列随机独立的假定下,定义统计量:

$$\Phi_{\text{UF}(k)} = (S_k - \bar{S}_k) / \sqrt{S(S_k)}, \quad k=1, 2, \dots, n \quad (2)$$

式中: $\Phi_{\text{UF}(1)}=0$, $\bar{S}_k$ 、 $S(S_k)$ 是累计数 S_k 的均值和方差,在 $X_1, X_2, \dots, X_n$ 相互独立,且有相同连续分布时,它们可由下式算出:

$$\bar{S}_k = n \times (n-1) \div 4 \quad (3)$$

$$S(S_k) = n \times (n-1) \times (2n+5) \div 72 \quad (4)$$

$\Phi_{\text{UF}(k)}$ 为标准正态分布,是按时间序列 X 顺序 $X_1, X_2, \dots, X_n$ 计算出的统计量序列,给定显著性水平 $\alpha=0.05$,临界值为 ± 1.96 ,若 $|\Phi_{\text{UF}(k)}| > \Phi_{\text{UF}(\alpha)}$,则表明序列存在明显的趋势变化。

按时间序列 X 逆序 $X_n, X_{n-1}, \dots, X_1$,再重复上述过程,同时使 $\Phi_{\text{UB}(k)} = -\Phi_{\text{UF}(k)}$, $k=n, n-1, \dots, 1$,

$\Phi_{\text{UB}(1)}=0$ 。

分析绘制的 UF 和 UB 曲线,若它们的值大于 0,表明序列呈上升趋势,小于 0 则呈下降趋势。当超出临界线时,表明上升或下降趋势明显。超过临界线的范围确定为出现突变的时间段。若两条曲线出现交叉点,且交叉点在临界线之间,则交叉点对应的时刻便是突变开始的时间。

1.3.2 酸中和容量

酸中和容量 (acid neutralizing capacity, ANC) 是衡量水体酸度状况与缓冲能力的常用指标 (Reuss et al., 1986; 徐光仪等, 2013), 计算公式为:

$$C_{\text{ANC}} = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{K}^+] + [\text{Na}^+] - [\text{SO}_4^{2-}] - [\text{NO}_3^-] - [\text{Cl}^-] \quad (5)$$

式中: C_{ANC} 和各离子浓度单位均为 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (此处以 H^+ 计)。

2 结果与讨论

2.1 降水化学变化特征

图 2 为 2001—2020 年缙云山降水 pH 加权平均值变化情况,由图 2 可知:降水 pH 值在 3.94—5.15 波动,平均值为 4.41。根据《QX/T 372—2017,酸雨和酸雨区等级》(中国气象局, 2017)划定的酸雨等级标准,缙云山特强酸雨 ($\text{pH} < 4.0$) 占比为 5%,强酸雨 ($4.0 \leq \text{pH} < 4.5$) 占比为 45%,弱酸雨 ($4.5 \leq \text{pH} < 5.0$) 与较弱酸雨 ($5.0 \leq \text{pH} < 5.6$) 占比为 50%,酸雨频率高达 100%。而京津冀地区 2012—2017 年强酸雨和特强酸雨频率之和仅为 3.8% (张良玉等, 2019),安徽省黄山市 2008—2018 年降水 pH 年均值为 4.69—5.53,均为弱酸雨,未出现强酸雨 (程龙等, 2020),缙云山降水酸化较严重。

从年变化看,可大体将酸沉降分为四个阶段。第一阶段为 2001—2006 年,降水 pH 逐渐上升,酸雨强度缓慢变小;第二阶段为 2006—2010 年,降水 pH 转为下降,酸沉降开始增加;第三阶段为 2010—2016 年,降水 pH 快速升高,酸雨得到较大的改善;第四阶段为 2016—2020 年,降水 pH 小幅回调,并趋于稳定。降水 pH 呈现“五年变化”的特征,并与 SO_2 浓度呈显著负相关 ($r=-0.51$, $P < 0.05$),表明降水酸度受大气 SO_2 的影响,说明国家五年调控计划效果显著。自 2005 年起重庆市加大污染物治理力度,“蓝

天行动”、《大气污染防治治理计划》等系列措施（余倩等，2021）有效削减了 SO_2 的排放，2001—2020 年重庆市 SO_2 排放量由 $72.2 \times 10^4 \text{ t}$ 降至 $6.75 \times 10^4 \text{ t}$ ， SO_4^{2-} 浓度由 $123.5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 降至 $30.9 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。虽然 2006—2010 年 SO_2 浓度持续

下降，但由于硫沉降存在滞后效应（Zhao et al., 2022），且汽车保有量的增加使 NO_x 排放量增加，导致 2006—2010 年酸沉降增加。总体上，缙云山降水酸度有所改善并趋于稳定，但降水酸度还是较强，区域酸雨控制依然任重道远。

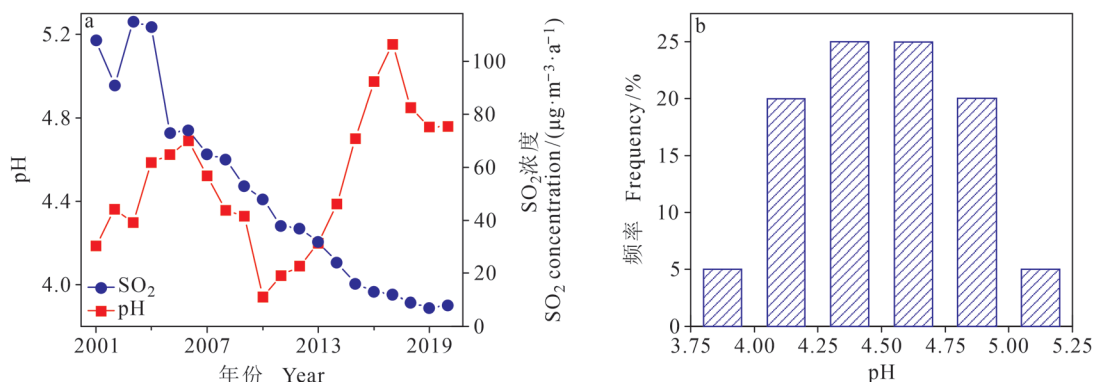


图 2 缙云山降水 pH 加权平均值和 SO_2 浓度的年变化 (a)、pH (b) 的频率分布

Fig. 2 Annual variation of weighted mean pH of precipitation and SO_2 concentration (a), and frequency distribution of pH (b) in JYS

通过与国内典型区域降水离子浓度和 pH 值（表 1）对比发现，缙云山 SO_4^{2-} 浓度高于大连和深圳，但 pH 值低于大连和深圳，这是由于 SO_4^{2-} 的致酸效应所致（冯宗炜，2000；祝晓红，2014；李倩等，2017）。然而，缙云山 SO_4^{2-} 浓度和 pH 值都低于普定、上海、北京、兰州，说明酸性离子不是导致缙云山降水 pH 值较低的唯一原因。降水酸度还受到碱性离子的影响（Wu et al., 2013；Wu et al., 2016），中和潜力（neutralization potential, NP, 为 $2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{NH}_4^+]$ ）与酸化潜力（acidification potential, AP, 为 $2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]$ ）的比值可以评估碱性离子的中和能力。根据表 1，北京和兰州降水的 NP/AP 值明显高于缙云山，这是因为北方城市多沙尘天气，尘土中的 CaCO_3 有强烈的中和作用，缙云山 NP/AP 值小于除大连外的其他地区，表明碱性离子的中和能力不足。为了确定不同碱性离子中和能力，常用中和因子（neutralization factors, NF）估算碱性离子中和酸性离子的程度（Lü et al., 2017），通过 $X_{\text{NF}}^+ = n[X]/([\text{NO}_3^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}])$ 进行计算（ X 为碱性离子）。缙云山降水 $\text{NH}_4^+_{\text{NF}}$ 与表 1 中其他区域相差不大，而 $\text{Ca}^{2+}_{\text{NF}}$ 远低于除大连外的其他地区，表明缙云山 Ca^{2+} 的中和能力不足。综上所述， SO_4^{2-} 浓度较高和 Ca^{2+} 中和能力较弱是缙云山发生酸沉降的主要原因。

2.2 湖水化学变化特征

图 3 为缙云山湖水 pH 值变化特征，pH 值变化范围在 5.25—7.50，平均值为 5.86，为弱酸性，低于漓江流域（7.34）（王修华等，2019）和长江流域（7.96）（王琪等，2021）。湖水酸化频率为 30%，集中在 2008—2014 年。

从年变化看，湖水 pH 值变化主要分为两个阶段，第一阶段为 2001—2011 年，pH 值逐渐降低，从 7.50 降至 5.25，湖水变为酸性。第二阶段为 2011—2020 年，pH 逐渐升高，从 5.25 升至 6.61，湖水酸化问题有所缓解。湖水 pH 值拐点和降水 pH 值拐点分别出现在 2011 年和 2010 年，说明酸雨问题的减轻对湖水酸化问题的缓解有促进作用。湖水酸化程度比降水酸化程度弱，是由于湖水碱性离子的缓冲能力充足，矿物的沉淀和溶解、可溶性组分的光合作用等多种因素会影响湖水的缓冲能力（廖佩琳等，2022）。

欧洲和北美大陆的研究中常将水体 pH 值小于 6.0、ANC 小于 $200 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ （以 H^+ 计）作为评价水体酸化的阈值，pH 值和 ANC 越小，水体缓冲能力越弱，发生酸化的可能性则越大（Henriksen et al., 1992）。缙云山湖水 pH 平均值为 5.86，ANC 平均值为 $122.32 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ （以 H^+ 计），说明湖水酸化风险较高，缙云山对酸沉降较敏感。根

据湖水中阴阳离子浓度占比可以看出, ANC 的变化主要受阴离子 SO_4^{2-} 和阳离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 影响。 SO_4^{2-} 与阳离子 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Na^+ 之间有显著强相关性 ($P<0.01$), Spearman 相关系数均高于 0.70, 说明湖水受硫酸盐矿物溶解的影响较大 (郭艺等, 2021), 与阴离子 Cl^- 的相关性最高 ($P<$

0.01, $r=0.79$), 说明 SO_4^{2-} 可能来源于蒸发盐溶解 (王鹏等, 2013)。缙云山湖水 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度低于长江 (王琪等, 2021)、青海湖 (张琨等, 2010) 和太湖 (叶宏萌等, 2010), 对水中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等致酸离子的中和作用较弱, 这也是缙云山湖 pH 值低于其他流域水体的重要原因。

表 1 缙云山与国内典型区域降水中 pH 值、离子浓度、NP/AP、NF 值对比											
Tab. 1 Comparison of pH, ion concentration, NP/AP and NF in precipitation between JYS and typical domestic regions											
区域 Region	类型 Type	年份 Year	pH	SO_4^{2-} /($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	NO_3^- /($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	NH_4^+ /($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Ca^{2+} /($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	NP/AP	$\text{Ca}^{2+}_{\text{NF}}$	$\text{NH}_4^+_{\text{NF}}$	文献 Reference
缙云山 Jinyunshan	农区 Rural	2001— 2020	4.41	88.00	44.40	90.80	49.15	0.86	0.45	0.41	本研究 This study
大连 Dalian	农区 Rural	2007	4.79	84.00	51.38	108.00	39.46	0.85	0.36	0.49	Zhang et al., 2012
普定 Puding	农区 Rural	2016— 2017	5.80	101.00	45.50	80.60	85.70	1.02	0.69	0.33	颜泽龙等, 2019 (Yan Z L et al., 2019)
深圳 Shenzhen	沿海 Coastal	2004	4.48	41.85	63.60	48.20	56.25	1.09	0.77	0.33	牛戡文等, 2008 (Niu Y W et al., 2008)
上海 Shanghai	沿海 Coastal	2005	4.49	99.80	49.80	80.90	101.99	1.14	0.82	0.32	Huang et al., 2008a
北京 Beijing	城区 Urban	2006	5.12	157.90	109.00	186.00	303.60	1.87	1.43	0.44	Xu and Han, 2009
兰州 Lanzhou	城区 Urban	2007	7.70	104.00	74.40	57.20	443.00	3.34	3.14	0.20	Xu et al., 2009

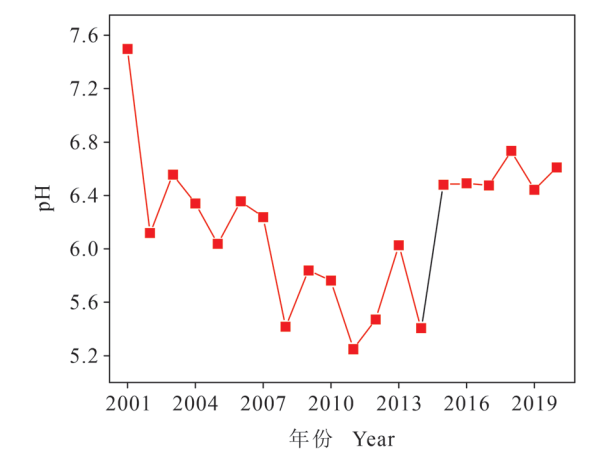


图 3 2001—2020 年缙云山湖水 pH 变化特征
Fig. 3 pH variation of JYS lake water from 2001 to 2020

2.3 酸沉降对湖水化学的影响

运用 MK 检验方法, 对缙云山 2001—2020 年降水和湖水 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 浓度变化进行分析, 并绘制相应的 UF 和 UB 曲线、5% 置信区间 (图 4), 结果显示: 降水 SO_4^{2-} 浓度在 2005—2014 年呈上升趋势, 在 2015 年后开始显

著下降; NO_3^- 浓度在 2007 年后呈上升趋势, 2010 年后上升趋势显著; NH_4^+ 浓度在 2010—2014 年呈上升趋势, 其他年份则呈下降趋势, 2017 年后下降趋势显著。湖水 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 浓度分别在 2004 年、2005 年和 2001 年后呈上升趋势; SO_4^{2-} 在 2007 年后, NO_3^- 和 NH_4^+ 在 2008 年后上升趋势显著。降水和湖水中 NO_3^- 的突变点都出现在 2005 年, 且自 2008 年后都呈上升趋势, 说明降水 NO_3^- 对湖水 NO_3^- 浓度变化有一定影响。降水 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 浓度在 2015 年发生突变, 得益于“十五计划”、“两控区”和《大气污染防治行动计划》等措施的实施。湖水 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 浓度虽然在 2015 年还处于增加趋势, 但 2015 年后增加趋势逐渐变小, 之后分别在 2020 年和 2019 年发生突变, 说明湖水 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 浓度对大气 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 沉降的响应存在滞后效应, 可能是由于湖水中 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 的来源较为复杂, 除大气沉降外, 还有硫酸盐矿物溶解、农作物施肥、生活污水排放等其他来源 (王鹏等, 2013)。

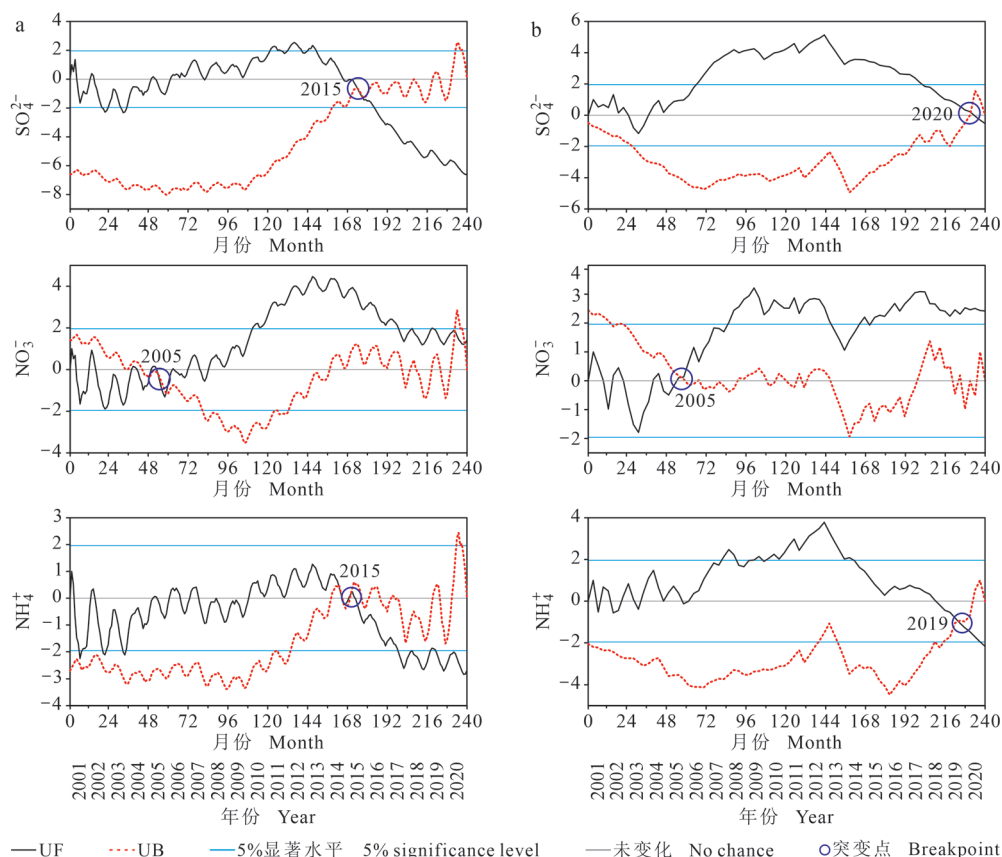


图 4 2001—2020 年缙云山降水 (a) 和湖水 (b) 中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 的 MK 检验图
Fig. 4 The MK test of SO_4^{2-} , NO_3^- and NH_4^+ in the precipitation (a) and lake water (b) of JYS from 2001 to 2020

对湖水 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 浓度和降水 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 通量进行 Spearman 相关性分析 (表 2), 发现湖水 SO_4^{2-} 浓度与 SO_4^{2-} 沉降通量 ($r=0.33$, $P<0.01$)、湖水 NO_3^- 浓度与 NO_3^- 沉降通量 ($r=0.42$, $P<0.01$) 均具有弱相关性, 且湖水年 pH 值与降水年 pH 值呈中度相关 ($r=0.56$, $P<0.01$), 说明酸沉降对湖水酸化起到一定作用。而湖水 NH_4^+ 浓度与其沉降通量相关性并不显著 ($P>0.05$), 可能是因为 NH_4^+ 沉降进入湖水后产生了硝化作用, 或者被水体中的浮游植物吸收所导致 (Newcomer et al., 2018; 穆卉等, 2019; 蔡奕等, 2023)。

大气降水中的 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 通过沉降的方式进入地表, 从而造成森林植被退化、土壤以及地表水酸化、水体富营养化等问题 (Huang et al., 2008b)。由图 5 可知: 2001—2020 年硫沉降通量和 DIN 沉降通量呈先上升后下降趋势, 拐点分别在 2004 年和 2012 年。硫沉降通量在 $10.86\text{--}53.92\text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$, 平均值为 $32.85\text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$;

DIN 沉降量在 $15.08\text{--}30.16\text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$, 平均值为 $22.55\text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ 。DIN 沉降以 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 为主, 占比达 67.17%, 这是由于缙云山周边农业活动较为频繁, $\text{NO}_3^+\text{-N}$ 沉降量主要与汽车和工业活动有关, 且缙云山属于生态保护区, 周边区域工业活动较少, $\text{NO}_3^+\text{-N}$ 贡献值相对较小。硫和 DIN 沉降通量比值从 2001 年的 1.86 降至 2020 年的 0.67, 缙云山的沉降类型由硫沉降为主转变为硫-氮混合型沉降, 这是由于国家对 SO_2 的排放控制, 例如“十一五”期间实现了 SO_2 排放量削减 10% 的目标, “十二五”期间实现了削减 8% 的目标 (谢丹妮等, 2017)。

实施清洁空气法案 (Heard et al., 2014)、新冠疫情防控 (Rogora et al., 2022)、欧洲和日本大气硫和氮排放削减 (Vuorenmaa et al., 2018; Chiwa, 2021) 等措施, 使得大气中硫和 $\text{NO}_3^+\text{-N}$ 沉降通量减少, 湖水酸化问题得到有效缓解与控制。缙云山同样如此, 降水酸化程度影响着湖水的 pH 值, 大气污染防治工作的开展, 有效控制了

酸沉降,湖水也向着酸碱平衡的趋势发展。因此,对于酸化水体的治理须考虑大气沉降因素,只有协同治理大气污染才能根治水生生态系统的退化现象。

表2 湖水离子浓度与降水离子通量相关性分析
Tab. 2 Correlation analysis between lake water ion concentration and precipitation ion flux

	湖水 SO_4^{2-} Lake water SO_4^{2-}	湖水 NO_3^- Lake water NO_3^-	湖水 NH_4^+ Lake water NH_4^+	湖水 pH 值 Lake pH
	SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+	
降水 SO_4^{2-} Precipitation SO_4^{2-}	0.33**	0.18	0.12	—
降水 NO_3^- Precipitation NO_3^-	0.31**	0.42**	-0.02	—
降水 NH_4^+ Precipitation NH_4^+	0.23*	0.33**	0.02	—
降水 pH 值 Precipitation pH	—	—	—	0.56**

** : $P < 0.01$; * : $P < 0.05$ 。

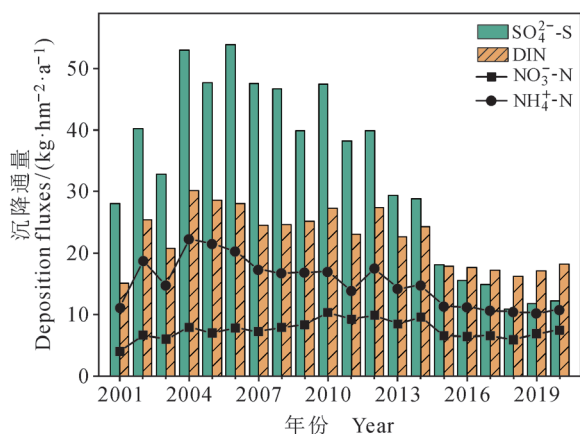


图5 缙云山 2001—2020 年 SO_4^{2-} -S、DIN、 NO_3^- -N、 NH_4^+ -N 沉降通量

Fig. 5 Deposition fluxes of SO_4^{2-} -S, DIN, NO_3^- -N, NH_4^+ -N in JYS from 2001 to 2020

3 结论

基于东亚酸沉降网在重庆缙云山的数据(2001—2020年),分析了缙云山降水和湖水的化学时空变化特征,研究了酸沉降对湖水化学特征的影响,结果表明:缙云山降水平均pH值为4.41,呈“五年变化”的特征,国家五年的调控计划实施成果显著,降水酸度问题有所改善并趋于稳定,但降水酸度还是较强, SO_4^{2-} 浓度较高和 Ca^{2+} 中和能力较弱是缙云山发生酸雨的主要原因。缙云山大气硫沉降通量为 $32.85 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$,

DIN 沉降通量为 $22.55 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$,酸沉降类型由硫沉降为主转变为硫-氮混合型沉降。缙云山湖水呈弱酸性,平均值为5.86,湖水酸化频率为30%,pH值变化分为两个阶段,拐点出现在2011年。湖水酸化受酸沉降和酸中和能力的共同影响。缙云山湖水pH平均值为5.86、ANC平均值为 $122.32 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (以 H^+ 计),湖水酸化风险较高,对酸沉降较敏感。酸沉降对水体酸化具有深远影响,实现氮和硫协同控制至关重要。

参考文献

- 蔡 奕,邢婧文,阮西科,等. 2023. 河流潜流带氮素迁移转化数值模拟研究进展 [J]. *水资源保护*, 39(1): 181–189. [Cai Y, Xing J W, Ruan X K, et al. 2023. Advances in the numerical simulation of the migration and transformation of nitrogen in hyporheic zones of rivers [J]. *Water Resources Protection*, 39(1): 181–189.]
- 陈虹颖,赵新锋,何志东,等. 2020. 2000—2016年珠海市酸雨变化特征及酸雨概念模型 [J]. *环境科学学报*, 40(6): 1998–2006. [Chen H Y, Zhao X F, He Z D, et al. 2020. Variation characteristics and concept model of acid rain in Zhuhai City during 2000—2016 [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 40(6): 1998–2006.]
- 程 龙,董 昊,刘 阳,等. 2020. 2008—2018年黄山市酸雨污染特征变化趋势分析 [J]. *中国环境监测*, 36(4): 89–95. [Cheng L, Dong H, Liu Y, et al. 2020. Analysis on the trend of acid rain pollution characteristics from 2008 to 2018 in Huangshan City [J]. *Environmental Monitoring in China*, 36(4): 89–95.]
- 程念亮,易文杰,张开太,等. 2016. 2013年中国硫沉降数值模拟研究 [J]. *环境污染与防治*, 38(4): 38–44, 50. [Cheng N L, Yi W J, Zhang K T, et al. 2016. Numerical simulation of sulfur deposition in China in 2013 [J]. *Environmental Pollution & Control*, 38(4): 38–44, 50.]
- 冯宗炜. 2000. 中国酸雨的生态影响和防治对策 [J]. *云南环境科学*, 19(S1): 1–6. [Feng Z W. 2000. Ecological effects and control strategies of acid deposition on ecosystems in China [J]. *Yunnan Environmental Science*, 19(S1): 1–6.]
- 郭 艺,甘甫平,闫柏琨,等. 2021. 基于聚类分析与因子分析的西藏高原南部湖水水化学特征研究 [J]. *河北工程大学学报(自然科学版)*, 38(3): 81–89. [Guo Y, Gan F P, Yan B K, et al. 2021. Study on the hydrochemical characteristics of lake water in southern Tibet Plateau based on cluster analysis and factor analysis [J]. *Journal of Hebei University of*

- Engineering (Natural Science Edition)*, 38(3): 81–89.]
- 胡波, 张会兰, 王彬, 等. 2015. 重庆缙云山地区森林土壤酸化特征 [J]. *长江流域资源与环境*, 24(2): 300–309. [Hu B, Zhang H L, Wang B, et al. 2015. Analysis on the forest soil acidification and mechanisms in Chongqing Jinyun Mountain [J]. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 24(2): 300–309.]
- 李倩, 杨旭, 马梁臣, 等. 2017. 长春市酸雨变化特征及其影响因素分析 [J]. *气象与环境学报*, 33(4): 48–55. [Li Q, Yang X, Ma L C, et al. 2017. Characteristics and impact factors of acid rain in Changchun [J]. *Journal of Meteorology and Environment*, 33(4): 48–55.]
- 廖佩琳, 高全洲, 杨茜茜, 等. 2022. 酸沉降背景下鼎湖山林区径流的水化学组成特征 [J]. *生态学报*, 42(6): 2368–2381. [Liao P L, Gao Q Z, Yang Q Q, et al. 2022. Hydrochemical compositions characteristics of runoff in Dinghushan forest region under the background of acid deposition [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 42(6): 2368–2381.]
- 刘乐, 蔡敏, 陈非洲, 等. 2018. 模拟酸雨对不同营养水平湖泊 pH 值的影响 [J]. *生态与农村环境学报*, 34(10): 917–923. [Liu L, Cai M, Chen F Z, et al. 2018. Effects of simulated acid rain on pH in lakes with different trophic levels [J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 34(10): 917–923.]
- 穆卉, 王竞, 赵颖, 等. 2019. 流域中氮素迁移转化的研究进展 [J]. *山西科技*, 34(2): 31–34. [Mu H, Wang J, Zhao Y, et al. 2019. The research progress on migration and transformation of nitrogen in watershed [J]. *Shanxi Science and Technology*, 34(2): 31–34.]
- 牛建刚, 牛获涛, 周浩爽. 2008. 酸雨的危害及其防治综述 [J]. *灾害学*, 23(4): 110–116. [Niu J G, Niu D T, Zhou H S. 2008. Review on damage and control measures of acid rain [J]. *Journal of Catastrophology*, 23(4): 110–116.]
- 牛戬文, 何凌燕, 胡敏. 2008. 深圳大气降水的化学组成特征 [J]. *环境科学*, 29(4): 1014–1019. [Niu Y W, He L Y, Hu M. 2008. Chemical characteristics of atmospheric precipitation in Shenzhen [J]. *Environmental Science*, 29(4): 1014–1019.]
- 王鹏, 尚英男, 沈立成, 等. 2013. 青藏高原淡水湖泊水化学组成特征及其演化 [J]. *环境科学*, 34(3): 874–881. [Wang P, Shang Y N, Shen L C, et al. 2013. Characteristics and evolution of hydrochemical compositions of freshwater lake in Tibetan Plateau [J]. *Environmental Science*, 34(3): 874–881.]
- 王琪, 于爽, 蒋萍萍, 等. 2021. 长江流域主要干/支流化学特征及外源酸的影响 [J]. *环境科学*, 42(10): 4687–4697. [Wang Q, Yu S, Jiang P P, et al. 2021. Water chemical characteristics and influence of exogenous acids in the Yangtze River Basin [J]. *Environmental Science*, 42(10): 4687–4697.]
- 王文兴, 许鹏举. 2009. 中国大气降水化学研究进展 [J]. *化学进展*, 21(S1): 266–281. [Wang W X, Xu P J. 2009. Research progress in precipitation chemistry in China [J]. *Progress in Chemistry*, 21(S1): 266–281.]
- 王修华, 曹建华, 吴夏, 等. 2019. 漓江流域河流水体离子组成特征及来源 [J]. *水文*, 39(3): 68–74. [Wang X H, Cao J H, Wu X, et al. 2019. Characteristics and origin of major ions in river water in the Lijiang River Basin [J]. *Journal of China Hydrology*, 39(3): 68–74.]
- 谢丹妮, 张婷, 余倩, 等. 2017. 重庆市十二五期间 SO_2 和 NO_x 总量控制对降低酸沉降的效果评估 [J]. *中国环境科学*, 37(11): 4072–4077. [Xie D N, Zhang T, Yu Q, et al. 2017. Evaluating effects of total emission control for sulfur dioxide and nitrogen oxides in Chongqing during the Twelfth Five-Year-Plan: trend in acid deposition at Tieshanping during 2011–2016 [J]. *China Environmental Science*, 37(11): 4072–4077.]
- 邢建伟, 宋金明, 袁华茂, 等. 2017. 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*, 36(2): 296–308. [Xing J W, Song J M, Yuan H M, et al. 2017. Chemical characteristics of acid rain under the representative interaction among sea, land and anthropogenic activities in the coastal area of Qingdao [J]. *Environmental Chemistry*, 36(2): 296–308.]
- 徐光仪, 康荣华, 罗遥, 等. 2013. 我国东北地区地表水酸化现状 [J]. *环境科学*, 34(5): 1695–1699. [Xu G Y, Kang R H, Luo Y, et al. 2013. Current status of surface water acidification in northeast China [J]. *Environmental Science*, 34(5): 1695–1699.]
- 徐丽霞, 向峰, 邱飞, 等. 2022. 2016—2020 年云南省主要城市酸雨污染特征及趋势分析 [J]. *灾害学*, 37(1): 96–101. [Xu L X, Xiang F, Qiu F, et al. 2022. The characteristics and trend of acid rain pollution in the major cities in Yunnan Province from 2016 to 2020 [J]. *Journal of Catastrophology*, 37(1): 96–101.]
- 颜敏, 喻本德, 郑卓云, 等. 2013. 深圳市酸雨变化特征及形成原因分析 [J]. *生态环境学报*, 22(11): 1814–1818. [Yan M, Yu B D, Zheng Z Y, et al. 2013. Variation characteristics and causes analysis of acid rain in Shenzhen City [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 22(11): 1814–1818.]

- 1814–1818.]
- 颜泽龙, 韩晓昆, 岳甫均, 等. 2019. 西南喀斯特农业区大气降水化学及硫同位素组成特征 [J]. *地球与环境*, 47(6): 811–819. [Yan Z L, Han X K, Yue F J, et al. 2019. Aquatic chemistry and sulfur isotope composition of precipitation in a karstic agricultural area, Southwest China [J]. *Earth and Environment*, 47(6): 811–819.]
- 叶宏萌, 袁旭音, 葛敏霞, 等. 2010. 太湖北部流域水化学特征及其控制因素 [J]. *生态环境学报*, 19(1): 23–27. [Ye H M, Yuan X Y, Ge M X, et al. 2010. Water chemistry characteristics and controlling factors in the northern rivers in the Taihu Basin [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 19(1): 23–27.]
- 余倩, 段雷, 郝吉明. 2021. 中国酸沉降: 来源、影响与控制 [J]. *环境科学学报*, 41(3): 731–746. [Yu Q, Duan L, Hao J M. 2021. Acid deposition in China: sources, effects and control [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 41(3): 731–746.]
- 张琨, 蓝江湖, 沈振兴, 等. 2010. 青海湖流域水化学分析及水质初步评价 [J]. *地球环境学报*, 1(3): 162–168. [Zhang K, Lan J H, Shen Z X, et al. 2010. The chemical composition and quality evaluation of surface water in Qinghai Lake areas [J]. *Journal of Earth Environment*, 1(3): 162–168.]
- 张良玉, 魏丽欣, 赵春雷, 等. 2019. 2012—2017 年京津冀区域酸雨变化特征 [J]. *气象与环境学报*, 35(4): 47–54. [Zhang L Y, Wei L X, Zhao C L, et al. 2019. Characteristics of acid rain in the Beijing-Tianjin-Hebei region from 2012 to 2017 [J]. *Journal of Meteorology and Environment*, 35(4): 47–54.]
- 赵健, 代丹, 王瑞, 等. 2019. 太湖流域降雨和湖水酸根阴离子长期变化及其环境意义 [J]. *湖泊科学*, 31(1): 88–98. [Zhao J, Dai D, Wang R, et al. 2019. Long-term trends of acid anion in the rain water in Lake Taihu watershed and the lake water, and its environmental implications [J]. *Journal of Lake Sciences*, 31(1): 88–98.]
- 赵琦, 孟小星, 陈刚才, 等. 2007. “十五”期间重庆雾水化学特征研究 [J]. *西南大学学报(自然科学版)*, 29(8): 146–149. [Zhao Q, Meng X X, Chen G C, et al. 2007. Chemical characteristics of fogwater in Chongqing during the Tenth Five-Year Plan [J]. *Journal of Southwest University (Natural Science Edition)*, 29(8): 146–149.]
- 中国气象局. 2017. QX/T 372—2017, 酸雨和酸雨区等级 [S]. 北京: 中国气象出版社. [China Meteorological Bureau of the People's Republic of China. 2017. QX/T 372—2017, grades of acid rain and acid rain area [S]. Beijing: China Meteorological Press.]
- 周竹渝, 陈德容, 殷捷, 等. 2003. 重庆市降水化学特征分析 [J]. *重庆环境科学*, (11): 112–114. [Zhou Z Y, Chen D R, Yin J, et al. 2003. Analysis of chemical characteristics of precipitation in Chongqing [J]. *Chongqing Environmental Science*, (11): 112–114.]
- 祝晓红. 2014. 酸雨的形成、危害和防控研究 [J]. *农业灾害研究*, 4(12): 66–67. [Zhu X H. 2014. Study on formation, hazards, prevention and control of acid rain [J]. *Journal of Agricultural Catastrophology*, 4(12): 66–67.]
- 卓小可, 程中华, 张弛, 等. 2022. 酸沉降背景下太湖流域碱基离子流失特征模拟研究 [J]. *环境工程技术学报*, 12(3): 666–674. [Zhuo X K, Cheng Z H, Zhang C, et al. 2022. Simulation study on the characteristics of base ion loss in Taihu Lake watershed under the background of acid deposition [J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 12(3): 666–674.]
- Ahmad I, Tang D S, Wang T F, et al. 2015. Precipitation trends over time using Mann-Kendall and Spearman's rho tests in Swat River Basin, Pakistan [J]. *Advances in Meteorology*, 2015: 1–15.
- Burns D A, Aherne J, Gay D A, et al. 2016. Acid rain and its environmental effects: recent scientific advances [J]. *Atmospheric Environment*, 146: 1–4.
- Cheng I, Zhang L M, He Z S, et al. 2022. Long-term atmospheric deposition of nitrogen and sulfur and assessment of critical loads exceedances at Canadian rural locations [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics: Discussions*. DOI: 10.5194/acp-2022-400-RC2.
- Chiwa M. 2021. Long-term changes in atmospheric nitrogen deposition and stream water nitrate leaching from forested watersheds in western Japan [J]. *Environmental Pollution*, 287: 117634. DOI: 10.1016/j.envpol.2021.117634.
- Comero S, Vaccaro S, Locoro G, et al. 2014. Characterization of the Danube River sediments using the PMF multivariate approach [J]. *Chemosphere*, 95: 329–335.
- Cui J, Zhou J, Peng Y, et al. 2014. Atmospheric wet deposition of nitrogen and sulfur to a typical red soil agroecosystem in Southeast China during the ten-year monsoon seasons (2003–2012) [J]. *Atmospheric Environment*, 82: 121–129.
- Duan L, Yu Q, Zhang Q, et al. 2016. Acid deposition in Asia: emissions, deposition, and ecosystem effects [J]. *Atmospheric Environment*, 146: 55–69.
- Gu B J, Ju X T, Chang J, et al. 2015. Integrated reactive

- nitrogen budgets and future trends in China [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 112(28): 8792–8797.
- Heard A M, Sickman J O, Rose N L, et al. 2014. 20th century atmospheric deposition and acidification trends in lakes of the Sierra Nevada, California, USA [J]. *Environmental Science & Technology*, 48(17): 10054–10061.
- Henriksen A, Kämäri J, Posch M, et al. 1992. Critical loads of acidity: Nordic surface waters [J]. *Ambio*, 21(5): 356–363.
- Huang K, Zhuang G S, Xu C, et al. 2008a. The chemistry of the severe acidic precipitation in Shanghai, China [J]. *Atmospheric Research*, 89(1/2): 149–160.
- Huang Y L, Wang Y L, Zhang L P. 2008b. Long-term trend of chemical composition of wet atmospheric precipitation during 1986—2006 at Shenzhen City, China [J]. *Atmospheric Environment*, 42(16): 3740–3750.
- Kline K M, Eshleman K N, Garlitz J E, et al. 2016. Long-term response of surface water acid neutralizing capacity in a central Appalachian (USA) river basin to declining acid deposition [J]. *Atmospheric Environment*, 146: 195–205.
- Li X D, Masuda H, Kusakabe M, et al. 2006. Degradation of groundwater quality due to anthropogenic sulfur and nitrogen contamination in the Sichuan Basin, China [J]. *Geochemical Journal*, 40(4): 309–332.
- Lü P, Han G L, Wu Q X. 2017. Chemical characteristics of rainwater in karst rural areas, Guizhou Province, Southwest China [J]. *Acta Geochimica*, 36(3): 572–576.
- Newcomer M E, Hubbard S S, Fleckenstein J H, et al. 2018. Influence of hydrological perturbations and riverbed sediment characteristics on hyporheic zone respiration of CO₂ and N₂ [J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 123(3): 902–922.
- Noweir K H, El-Marakby F A, Zaki G R, et al. 2008. Study of the acidic deposition phenomenon over Alexandria City [J]. *The Journal of the Egyptian Public Health Association*, 83(1/2): 147–164.
- Peng C, Tian M, Chen Y, et al. 2019. Characteristics, formation mechanisms and potential transport pathways of PM_{2.5} at a rural background site in Chongqing, southwest China [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 19(9): 1980–1992.
- Qiu Q Y, Wu J P, Liang G H, et al. 2015. Effects of simulated acid rain on soil and soil solution chemistry in a monsoon evergreen broad-leaved forest in Southern China [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187(5): 272. DOI: 10.1007/s10661-015-4492-8.
- Reuss J O, Christophersen N, Seip H M. 1986. A critique of models for freshwater and soil acidification [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 30(3): 909–930.
- Rogora M, Steingruber S, Marchetto A, et al. 2022. Response of atmospheric deposition and surface water chemistry to the COVID-19 lockdown in an alpine area [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(41): 62312–62329.
- Vuorenmaa J, Augustaitis A, Beudert B, et al. 2018. Long-term changes (1990—2015) in the atmospheric deposition and runoff water chemistry of sulphate, inorganic nitrogen and acidity for forested catchments in Europe in relation to changes in emissions and hydrometeorological conditions [J]. *Science of the Total Environment*, 625: 1129–1145.
- Wu D, Wang S G, Xia J R, et al. 2013. The influence of dust events on precipitation acidity in China [J]. *Atmospheric Environment*, 79: 138–146.
- Wu Y, Xu Z F, Liu W J, et al. 2016. Chemical compositions of precipitation at three non-urban sites of Hebei Province, North China: influence of terrestrial sources on ionic composition [J]. *Atmospheric Research*, 181: 115–123.
- Xu Z F, Han G L. 2009. Chemical and strontium isotope characterization of rainwater in Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 43(12): 1954–1961.
- Xu Z F, Li Y S, Tang Y, et al. 2009. Chemical and strontium isotope characterization of rainwater at an urban site in Loess Plateau, Northwest China [J]. *Atmospheric Research*, 94(3): 481–490.
- Yu H L, He N P, Wang Q F, et al. 2016. Wet acid deposition in Chinese natural and agricultural ecosystems: evidence from national-scale monitoring [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 121(18): 10995–11005.
- Yu H L, He N P, Wang Q F, et al. 2017b. Development of atmospheric acid deposition in China from the 1990s to the 2010s [J]. *Environmental Pollution*, 231: 182–190.
- Yu Q, Zhang T, Cheng Z L, et al. 2017a. Is surface water acidification a serious regional issue in China? [J]. *Science of the Total Environment*, 584/585: 783–790.
- Zhang X Y, Jiang H, Zhang Q X, et al. 2012. Chemical characteristics of rainwater in northeast China, a case study of Dalian [J]. *Atmospheric Research*, 116: 151–160.
- Zhao Y, Xi M X, Zhang Q, et al. 2022. Decline in bulk deposition of air pollutants in China lags behind reductions in emissions [J]. *Nature Geoscience*, 15(3): 190–195.
- Zhigacheva E S, Sase H, Nakata M, et al. 2022. Stream water acidification in the Far East of Russia under changing atmospheric deposition and precipitation patterns [J]. *Limnology*, 23(3): 415–428.