

发展旅游产业对大气降水化学特征的影响:以云南丽江为例

张宁宁^{1,2}, 何元庆¹, 王春风³, 庞洪喜^{1,4}, 和献中^{1,5}

(1. 中国科学院寒区旱区环境与工程研究所冰冻圈科学国家重点实验室, 兰州 730000; 2. 中国科学院地球环境研究所黄土与第四纪地质国家重点实验室, 西安 710075; 3. 兰州大学资源与环境学院, 兰州 730000; 4. 南京大学地理与海洋科学学院, 海岸与海岛开发教育部重点实验室, 南京 210093; 5. 玉龙雪山省级旅游开发区管委会, 丽江 674100)

摘要:共收集丽江市 1989~2006 年间 1090 个大气降水样品, 分析结果表明研究期间平均 pH 值为 6.08, 高于丽江地区 1987~1989 年间的平均 pH 值 5.0, 并且年平均 pH 值呈上升趋势, 说明在发展旅游业的背景下, 本区有更多碱性物质输送到大气环境中. 主要阴阳离子 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 NH_4^+ 的浓度值分别为 11.56、32.64、3.63、2.54、50.19、7.73、11.36 $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$, 均相应地高于 1987~1989 年间的离子浓度值. 通过计算降水中离子间相关系数和各离子的非海源比例, 得出 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 主要来自于地表粉尘, 57.2% 的 SO_4^{2-} 来自于地表粉尘; 95.4% 的 NO_3^- 和 41.9% 的 SO_4^{2-} 来自于人类活动排放; Na^+ 和少部分 Cl^- (25.7%) 来自于海源; 表明丽江市大气降水中的化学成分主要受区域大气环境影响. 根据丽江市近年来游客人数变化, 可将其分为 1987~1989 年、1989~1996 年和 1997~2006 年 3 个发展时期. 其中来自地表粉尘源离子浓度在不同时期的比例分别为 40%、53% 和 72%, 增加明显, 而人为排放源离子的浓度比例分别为 39%、36% 和 15%, 逐渐减小. 这主要是由于丽江市产业结构以旅游业为主, 随着旅游规模扩大, 原有的自然环境改变以及水资源减少, 导致地表粉尘量增加. 同时, 对与人类活动有关的化石燃料污染物排放控制较好.

关键词:大气降水; 化学特征; 旅游产业; 离子来源; 丽江

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)02-0330-08

Effect of Developing Tourism on Chemical Characteristic of Precipitation: Taking Lijiang for Example

ZHANG Ning-ning^{1,2}, HE Yuan-qing¹, WANG Chun-feng³, PANG Hong-xi^{1,4}, HE Xian-zhong^{1,5}

(1. State Key Laboratory of Cryospheric Science, Cold and Arid Regions Environmental and Engineering Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710075, China; 3. College of Resources and Environmental Sciences, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China; 4. Key Laboratory for Coast and Island Development of Ministry of Education, School of Geographic and Oceanographic Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 5. The Jade Dragon Snow Mountain Tourism Development Administrative Committee, Lijiang 674100, China)

Abstract: 1090 precipitation samples were collected from 1989 to 2006 at Lijiang City. The analyzed results indicate that the average pH value is 6.08 at study period, which is higher than the average pH value (5.0) during 1987 to 1989, and the annual pH value show an increasing trend, suggesting there are more alkaline mass input to air after 1989. The concentrations of major ions Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} and NH_4^+ are 11.56, 32.64, 3.63, 2.54, 50.19, 7.73 and 11.36 $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. By computed the correlation coefficients and sources contribution among major ions, it find that Ca^{2+} and Mg^{2+} are from soil-derived sources, and about 57.2% of SO_4^{2-} also come from soil-derived sources; 95.4% of total NO_3^- and 41.9% of SO_4^{2-} come from anthropogenic sources, and only Na^+ and 25.7% of Cl^- come from sea source, meaning that the chemical composition of precipitation at Lijiang region is main influenced by regional sources. According to the variation of tour scale at Lijiang city, it can be divided into 3 periods of 1987-1989, 1989-1996 and 1997-2006. The percent of soil-derived ions at different periods is 40%, 53% and 72%, respectively, showing a significant increase trend; but the percent of anthropology-derived ions at different periods is 39%, 36% and 15%, respectively, showing a decrease trend. It explains that more dust input to the air by expanding city scale, changing the land form and overusing water resources. But in order to develop tourism, the pollutants related to industries are controlled well.

Key words: precipitation; chemical characteristic; tourism; ionic sources; Lijiang

收稿日期: 2010-03-07; 修订日期: 2010-04-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(40801028); 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2007CB411201); 中国科学院“西部之光”人才培养计划项目(0828A11001); 丽江市人民政府委托项目

作者简介: 张宁宁(1981~), 男, 博士, 主要研究方向为大气降水和气溶胶, E-mail: 236923zh@163.com

大气降水的化学成分是非常重要的环境指示要素.早在 20 世纪 50 年代初,欧洲国家就在西欧建立了统一的大气降水化学监测网^[1].大气降水的化学特征是研究大气中物质成分变化的有效手段之一,它能准确地反映当地大气质量的现状,是监测人类活动对大气环境影响的可靠指标,同时也是区分不同地区、不同气候条件下大气环境差异的重要依据^[2].人类活动对大气化学过程有着至关重要的作用.随着工业规模的不断扩大,城市化进程日益加深,人类活动过程中产生的污染物质向大气中排放的也越来越多.目前,国内外已经有诸多研究通过对大气降水化学的研究来了解人类活动对大气环境的影响^[3~6].

酸雨作为全球性的环境问题,最为引起人们的关注.早在 1852 年,英国化学家就曾描述过曼彻斯特市的酸雨问题.20 世纪 50 年代起,欧洲和北美科学家开始陆续对酸雨进行定量的观测研究^[1].随着我国经济的快速发展,化石燃料的大量使用,导致 SO_2 和 NO_x 排放量的急剧增加,使得我国南方地区成为继欧洲和北美后全球第三大酸雨区^[7~9].据 2006 年中国环境状况公报报告,我国酸雨发生频率在 5% 以上的区域占国土面积的 32.6%,主要集中在长江以南,四川、云南以东的区域.同时,人类活动排放以及相应各地区地理环境的差异性,不仅使得大气降水的化学组成具有极大的时空变异性,而且降水也酸度存在区域差异.研究证明,在区域环境的影响下,诸多区域的大气降水为碱性^[10~13].同时,碱性降水的现象在青藏高原偏远地区均有发现^[14,15].

目前我国现有的大多数研究主要集中在人口相对密集的中东部地区,研究工农业活动对大气降水的影响.但对于一些偏离人口密集区,同时以发展旅游业为主的地区,进行的研究较少,尤其是长期变化的观测研究.鉴于此,选择云南省丽江市作为研究区域.丽江市地处偏远.相对来说,偏远地区降水的化学特征反映了大气化学的背景值,对于理解大气中各种物质的转化、输送以及降水酸碱程度的形成过程和机制都具有十分重要的意义.1987~1989 年期间,该地区曾被作为全球内陆唯一降水背景点^[16]进行观测研究,有较好的研究基础,但现已发展成为世界闻名的旅游胜地.因此,通过该市长期的降水化学监测资料(1989~2006 年),不仅可以分析该地区大气降水化学特征在背景值基础上的变化情况,还可以研究该地区蓬勃发展的旅游业对大气降水化

学组成的影响.

1 研究区概况

丽江市位于云南省西北部,金沙江中游,青藏高原与云贵高原连接处,为一山间盆地,市中心海拔 2 393 m.本区气候干、湿季分异明显,每年 11 月~次年 4 月为干季,主要受西风环流南支和青藏高原冬季风控制,干燥少雨,日照充足,气温日较差大;5~10 月为雨季,主要受控于西南季风,降水丰沛,其中 7~9 月降水量最为集中.多年平均气温为 12.6℃,全年各月平均气温均为正温,年均降水量 900 mm 左右.

丽江市东接四川省凉山彝族自治州和攀枝花市,南连大理白族自治州,西、北分别与怒江傈僳族自治州和迪庆藏族自治州毗邻.据 2004 年统计,全市下设 1 区 4 县共 72 个乡镇,总面积 $2.05 \times 10^4 \text{ km}^2$,总人口数 112.73 万人.20 世纪 80 年代后期,丽江开始进行旅游开发,但速度较慢.随着 1994 年丽江确立旅游先导战略,以及 1997 年丽江古城被世界教科文组织列为世界文化遗产名录,丽江市开始被国内外游客广泛关注,旅游业得以快速发展,游客总人次从 1990 年的 9 万人次,增加到 2006 年的 460 万人次(图 1).现已形成以旅游相关产业为主的旅游城市.

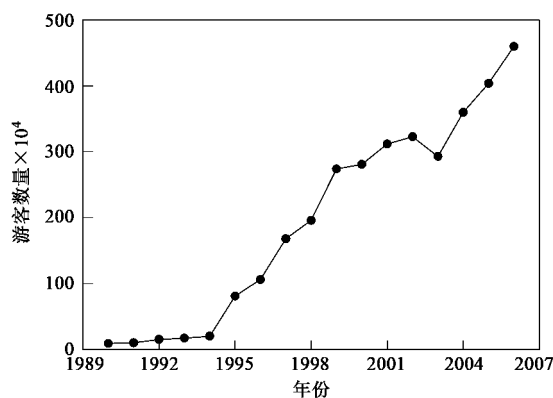


图 1 1990~2006 年丽江市年游客数量变化

Fig. 1 Variation of yearly tourists in Lijiang from 1990 to 2006

2 数据来源

本次研究的数据来自于 3 部分:①丽江市旅游相关数据均来自于丽江地区统计年鉴.②1987~1989 年降水化学资料来自于刘嘉麒 1993 的研究^[16].③1989~2006 年的大气降水资料来自于丽江市环境观测站.丽江市环境观测站记录了 18 a 内

的年降雨量变化,同时共采集了1 090个样品进行实验分析(图2),分析内容包括:pH值、EC(电导率)、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 NH_4^+ 。其中pH值用酸度计测量,EC用电导计测量.2004年之前阳离子(NH_4^+ 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 和 Ca^{2+})利用原子吸收光谱法测量,阴离子(Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^-)利用Dionex-300分析.2004年之后,全部阴阳离子均采用Dionex-2000分析.

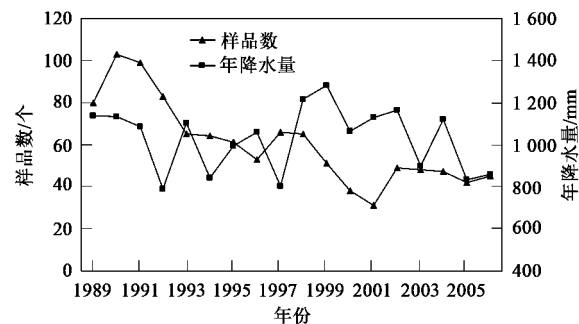


图2 1989~2006年丽江市年降水量与样品数量变化
Fig.2 Annual precipitation and sampling number at Lijiang during 1989-2006

数据质量根据阴阳离子差进行判定.即根据美国环保署的规定^[6,17],降水样品中分析数据总阴阳离子差的接受范围为:总离子浓度50~100 $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$ 时为30%~60%;总离子浓度>100 $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$ 为15%~30%.按照此标准,所有样品均符合要求.样品中平均阳阴离子之差及它们之间的比值分别为24.26 $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$ 和1.50,阴离子明显亏损.考虑到本区碳酸盐岩类分布广泛,阴离子亏损现象

首先与诸如 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ 的缺测有关.另外,根据刘嘉麒等^[16]的研究,本区有机酸对降水酸度的贡献量可达44%,而本研究中也未检测到有机酸等成分.

3 结果与讨论

表1中列举了本次研究大气降水中主要阴阳离子的浓度状况,以及国内外部分地区降水中主要阴阳离子浓度.可以看出,丽江地区在1987~1989年期间的平均离子浓度总量极低,反映了当时该区域作为内陆降水背景值研究区的离子浓度水平.随着旅游业的发展,1989~2006年期间,丽江市已由当初偏远的小城镇,逐渐建设成闻名世界的旅游胜地,大气降水中平均离子总浓度为1987~1989年间的4倍还多,各离子1989~2006年平均浓度与1987~1989年平均浓度的比值分别为: SO_4^{2-} 4.00, NO_3^- 1.89, Cl^- 3.13, Na^+ 2.65, Ca^{2+} 11.28, Mg^{2+} 4.89, NH_4^+ 2.00.比值显示,1989~2006年期间,各离子浓度均明显高于1987~1989年间的背景值,尤其是 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} ,这可能与本区急剧扩大的旅游规模有关(图1).

虽然1989~2006年期间,降水中各离子浓度较之前均显著升高,但与国内外一些人口众多的综合性大城市地区相比(表1),本研究中的离子平均总浓度相对较低,尤其是低于瓦里关本底站1997年的观测值.这可能与本区地处偏远,同时主要发展旅游业,与其它城市地区的产业结构不同所引起的.

表1 国内外部分地区大气降水中化学组成¹⁾/ $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$
Table 1 Chemical compositions in precipitation at various sites in the world/ $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$

地区	时段(年)	pH	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	NH_4^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	$\sum^+ + \sum^-$
本研究	1989~2006	6.08	32.64	3.63	11.56	11.36	50.19	7.73	2.54	119.65
丽江 ^[16]	1987~1989	5.00	8.15	1.92	3.69	5.67	4.45	1.58	0.96	26.42
昆明 ^[18]	1991~2000	5.39	108.84	15.40	31.97	44.90	114.36	44.07	28.13	411.30
重庆 ^[19]	1996~2002	4.78	448.16	47.05	52.87	170.02	358.66	43.49	24.41	1 144.66
瓦里关 ^[20]	1997	6.38	24.00	8.30	6.10	45.50	34.00	12.10	8.70	138.70
深圳 ^[9]	1986~2006	5.02	74.30	22.10	37.90	35.20	77.70	9.70	40.30	297.20
长沙 ^[21]	1992~2001	4.05	186.80	23.90	13.40	29.40	133.50	11.80	8.90	407.70
南京 ^[22]	1992~2003	5.15	241.80	39.60	142.60	193.20	295.40	31.70	23.00	967.30
北京 ^[23]	2001~2003	6.01	248.90	84.10	31.50	234.00	191.20	33.80	16.30	839.80
首尔,韩国 ^[24]	1996~1998	4.70	70.90	29.90	18.20	66.40	34.90	6.90	10.50	237.70
东京,日本 ^[25]	1990~2002	4.52	50.20	30.50	55.20	40.40	24.90	11.50	37.00	249.70
Tirupati, 印度 ^[17]	2000~2001	6.78	128.00	40.80	33.90	20.40	151.00	50.50	33.10	457.70
新加坡 ^[26]	1999~2000	4.20	83.50	22.30	34.20	19.10	16.10	6.54	32.80	214.50

1) $\sum^+ + \sum^- = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] + [\text{Cl}^-] + [\text{NH}_4^+] + [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{Na}^+]$

3.1 pH 值

丽江市 1989 ~ 2006 年降水 pH 值呈上升趋势(图 3). 期间丽江降水中 pH 平均值为 6.08, 大于酸雨的判定值 5.60, 仅有 1994 和 1995 年降水的 pH 值 < 5.6, 总体来说为非酸性降水. 表 1 中也可以看出, 本次降水样品中 pH 除了小于印度的 Tirupati 和瓦里关外, 均大于国内外其他部分地区, 并且比北京地区的 pH 值还要大, 这与我国南方大多数城市的降水酸性不同. 例如: 重庆 1996 ~ 2002 年间降水平均 pH 值为 4.78^[19], 昆明在 1998 ~ 2002 年间 pH 值平均为 5.26^[27] 以及成都在 1995 ~ 2003 年间平均 pH 值为 5.02^[28]. 均小于丽江市 1989 ~ 2006 年降水 pH 平均值. 值得注意的是, 丽江周边, 做为工业城市的攀枝花, 其 1996 ~ 2001 年降水平均 pH 值为 5.42^[29], 而同为旅游城市的大理州 1999 ~ 2006 年的大气降水均为碱性(大理白族自治州环境状况公报). 这种降水 pH 值上的差异性可能首先与产业结构有关, 丽江是一个旅游城市, 工业致酸废气的排放相对很少, 而上述地点均为人口众多的综合性大城市或者工业城市, SO₂ 和 NO_x 等致酸气体的人为排放很严重. 另外, 丽江地区的岩性基本为碳酸盐类, 富含碳酸盐的粉尘颗粒物很容易被带到大气中, 从而中和掉降水中部分酸性成分. Zhang 等^[15] 通过对青藏高原一系列地区大气降水样品的研究, 发现青藏高原天然状态下的大气降水 pH 值由于受碱性浮尘的影响为碱性, 这提示人们丽江地区的偏碱性降水可能主要受富含碳酸盐浮尘的影响. 同时, 1987 ~ 1989 年丽江地区降水的平均 pH 值为 5.0, 说明主要是 1989 年以后, 随着旅游业的发展, 丽江地区向大气环境中输入了更多的碱性物质.

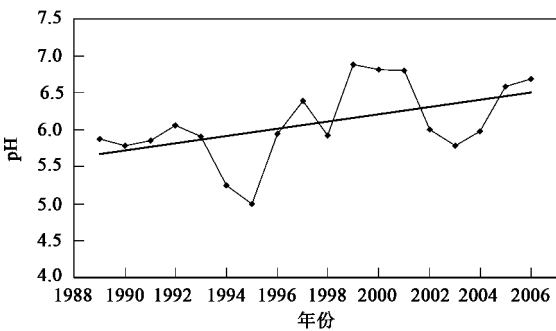


图 3 1989 ~ 2006 年丽江市大气降水中年平均 pH 值变化图
Fig. 3 Temporal variation of pH value in precipitation at Lijiang during 1989-2006

3.2 离子来源

为了研究降水中各种离子的不同来源和它们之间的相互关系, 表 2 中计算了降水中主要离子之间及它们与 pH 值的相关系数. Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 之间的相关系数为 0.78 ($p = 0.01$), 具有显著的相关性, 考虑到本区域内碳酸盐类分布广泛, 因此判断两者均来自于地表粉尘源. 同时, Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 与 pH 值相关性较好, 说明本区降水中 pH 值主要受控于地表粉尘中 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 的浓度, 加之本研究中 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 的浓度分别是 1987 ~ 1989 年背景值的 11.28 和 4.89 倍, 这就很好地解释了为何本区大气降水的 pH 值由 1987 ~ 1989 年间的偏酸性变为现在的偏碱性. 另外, 值得注意的是 SO₄²⁻ 与 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 的相关性显著, 说明它们之间有重要的联系, 这与大气中的酸性物质吸附在颗粒物表面与 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 等碱性碳酸盐之间的反应有关. 深圳^[9]、金华^[6]、南京^[22] 和 Pune (India)^[30] 等地区的研究同样有类似的发现.

表 2 1989 ~ 2006 年丽江大气降水中 pH, 各离子相关系数¹⁾

Table 2 Correlation coefficients for the pH and ionic constituents of precipitation at Lijiang from 1989 to 2006								
	pH	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺
pH	1.00							
SO ₄ ²⁻	0.28	1.00						
NO ₃ ⁻	0.21	0.39	1.00					
Cl ⁻	0.17	-0.13	-0.48 ^a	1.00				
NH ₄ ⁺	-0.40	-0.10	-0.24	-0.17	1.00			
Ca ²⁺	0.48 ^a	0.80 ^b	0.31	-0.04	-0.29	1.00		
Mg ²⁺	0.46 ^a	0.78 ^b	0.54 ^a	-0.19	-0.20	0.78 ^b	1.00	
Na ⁺	-0.05	0.13	0.06	-0.18	-0.08	0.37	0.33	1.00

1) a 表示置信水平为 0.05; b 表示置信水平为 0.01

一般认为 Na⁺ 和 Cl⁻ 来自于海源, 尤其是在丽江地区的降水主要来自于西南季风. 利用海盐示踪法^[31-33] 进行计算, 结果显示本研究中, Na⁺ 作为海盐

示踪离子为海气来源. 对本区高海拔区域降水(冰雪)中化学成分的研究, 同样证明 Na⁺ 来自于海源^[33]. 在本次降水样品中, Na⁺ 和 Cl⁻ 之间的相关性很差, 并且

Na^+/Cl^- 平均值在本次降水样品中为 0.22, 小于海水中的 0.86, 说明 Cl^- 在本区降水中有富集现象. 水汽在传输过程中, 其中的海盐离子会与大气中硫酸和硝酸发生复分解反应, 使得降水中 Cl^- 富集^[34-36]. 另外, 一些蒸发盐类的粉尘和人类活动也会增加到大气中 Cl^- 的含量. 因此, Cl^- 的富集现象说明降水中 Cl^- 同时受多种来源的共同影响.

为了了解海气来源和区域环境对本区大气降水的影响, 笔者计算了本区降水中各离子非海洋来源的比例, 离子非海洋来源可用下面公式计算:

$$\text{NNA} = A - R \times M \quad (1)$$

式中, A 是离子实测浓度值, NNA 是 A 离子非海洋来源部分, M 是示踪离子浓度值, R 为标准海水中 A 离子跟 M 离子的比值, 分别计算各离子的非海洋来源. 海水中各离子的标准浓度值参考秦大河^[37]的研究. 由于本研究区海盐源示踪离子为 Na^+ , 据此计算出 99.1% 的 SO_4^{2-} , 74.3% 的 Cl^- , 92% 的 Mg^{2+} 和 99.8% 的 Ca^{2+} 为非海洋贡献, 说明本区降水中的离子浓度除了 Na^+ 和一小部分 Cl^- (25.7%) 外, 均来自于非海源. 表明区域源贡献对大气降水中的大部分离子浓度影响较大.

由于 NO_3^- 在海水中的浓度很低, 可以认为 NO_3^- 主要来自于人类活动排放和地表粉尘. 而对于 SO_4^{2-} , 则认为主要来自于海源, 人类活动排放和地表粉尘. 因此, NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的地表粉尘贡献率可以用他们各自与非海源 Ca^{2+} 的比值来表示^[9,30,38]. 计算结果显示, 4.6% 的 NO_3^- 来自于地表粉尘, 其余的 95.4% 来自于人类活动排放. 同时, 57.2% 的 SO_4^{2-} 来自于地表粉尘, 除去 0.9% 的海洋来源, 剩余 41.9% 的 SO_4^{2-} 来自于人类活动排放. 说明丽江地区大气降水中绝大多数 NO_3^- 主要来自于人类排放源, 这与丽江市各种机动车辆的大量使用有关; 同时大部分的 SO_4^{2-} 来自于地表粉尘, 而不是与 NO_3^- 一同主要来自于大量使用化石燃料等的排放物. 这可能与丽江市的产业结构有关.

3.3 旅游发展不同时期离子浓度对比

虽然丽江市 1994 年就制订了旅游先导的战略规划, 但丽江真正被世人了解和认知是在 1996 年丽江地震以后. 因此下面以 1996 年为分界点, 结合 1987~1989 年的研究结果, 分 3 个时期讨论丽江市大气降水中离子组成变化情况, 进而了解旅游发展对区域降水中离子组成的影响 (表 3, 图 4).

表 3 不同时期降水中离子浓度对比表¹⁾/ $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 3 Compare of average concentration in precipitation at various periods/ $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$

时段 (年)	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	NH_4^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	离子浓度总量	年均游客数量/万人
1987~1989	8.15	1.92	3.69	5.67	4.45	1.58	0.96	26.41	不详
1989~1996	28.39	2.64	8.03	17.64	28.44	2.60	1.25	88.99	36.86
1997~2006	36.04	2.63	14.39	6.33	80.20	11.83	3.57	155.00	307.1

1) 由于缺乏 1989 年的游客统计资料, 1989~1996 年的年均游客数量实为 1990~1996 年间的平均值

第一时期 (1987~1989 年) 为旅游发展前期, 期间的旅游活动多为自发性探险之类的活动, 游客数量极少, 丽江的旅游开发在这期间基本没有开展起来, 因此具体游客数量没有统计. 这段时间内, 大气降水中平均离子浓度的顺序依次为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$. SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 分别是浓度最大的阴阳离子, 它们代表了丽江地区大气降水的本底浓度. 1989~1996 年是第二时期, 为丽江旅游发展初期, 期间年平均游客数量为 36.86 万人次, 规模较小. 这时大气降水中离子浓度的顺序为 $\text{Ca}^{2+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NH}_4^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+$, 这一时期 Ca^{2+} 取代 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 成为降水中浓度最高的离子. 1997~2006 年丽江旅游进入了高速发展时期, 为第三时期. 这期间年平均游客数量已达到 307.1 万人次, 接近 1989~1996 年平均游客数量的

9 倍. 在这一时期大气降水中离子浓度的顺序为 $\text{Ca}^{2+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{NO}_3^-$, 和第二时期相比, 排名靠前的 3 种离子 (Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 和 Cl^-) 没有变化, 但 Mg^{2+} 和 Na^+ 的排序有所靠前. 总体来说, 随着旅游的发展, 降水中的阳离子排序逐渐靠前, 特别是 Ca^{2+} . 另外, 随着丽江市旅游发展的不断深入, 游客数量的迅速增长, 大气降水中不仅各离子的浓度顺序发生变化, 而且各离子浓度的比例也在发生变化 (图 4).

对于大气降水中不同离子在不同时期比例的变化, 最值得注意的是 Ca^{2+} 浓度所占的比例由第一时期的 17%, 增长到第二时期和第三时期的 28% 和 51%, 各时期相应的平均浓度值分别为 4.45、28.44 和 80.20 $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$ (表 3), 第三时期的平均浓度接近第一时期的 20 倍, 说明随着旅游的发展, 大量富

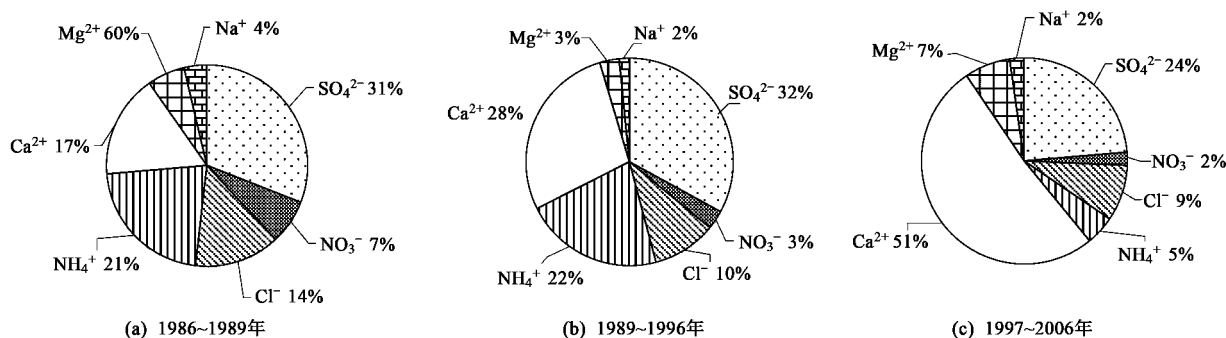


图4 丽江市不同时期大气降水中离子组成

Fig.4 Compare of percent of ionic concentration at different periods

含 Ca^{2+} 的物质被输送到大气当中. 与此相反的是 NH_4^+ 浓度所占比例, 在第一和第二时期的比例分别为 21% 和 22%, 相差不大, 但第一时期 NH_4^+ 浓度为 $5.67 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$, 第二时期却激增到 $17.64 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$, 这可能是农业生产开始使用大量氮肥引起的. 随着此后旅游规模的扩大, 一些农田和牧地转变为城市用地, 大量农民和牧民进城从事与旅游相关的产业. 因此, 到第三时期的 NH_4^+ 所占比例仅为 5%, 而且 NH_4^+ 浓度也减小到 $6.33 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$. 同时 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 所占比例也随着旅游发展的不断深入而有所降低 (图 4).

一般认为 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 来自于人类排放的二次污染物, 而 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 来源于地表粉尘源. 根据上面计算的各种离子来源比例, 本研究有以下计算方程:

$$\begin{aligned} \text{人为排放源} = & 95.4\% [\text{NO}_3^-] \\ & + 41.9\% [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NH}_4^+] \quad (2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{地表粉尘源} = & 99.8\% [\text{Ca}^{2+}] \\ & + 92\% [\text{Mg}^{2+}] + 57.2\% [\text{SO}_4^{2-}] \quad (3) \end{aligned}$$

计算结果显示, 人类排放源 3 个不同时期的平均浓度分别为: 10.38 、 32.06 和 $23.94 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$, 它们占离子总量的比例分别为: 39%、36% 和 15%; 而同时地表粉尘源在 3 个时期的浓度分别为: 10.55 、 47.01 和 $111.52 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$, 所占离子总量的比例分别为: 40%、53% 和 72%, 呈明显增加的趋势. 说明丽江地区随着旅游业的不断发展, 逐渐增加大气降水中地表粉尘来源成分的浓度和比例. 而不是像诸如深圳^[9]和南京^[22]的大城市在产业发展过程中主要增加与人类活动有关的排放物为主.

旅游活动增加大气降水中地表粉尘源成分的浓度可能通过下面方式来实现: 首先对丽江地区自然

环境诸如植被覆盖率, 土地利用类型的改变. 据当地人反映, 20 世纪 90 年代初期, 丽江古城周边还是农田和玉米地, 而现在全部已经建设成为标准的混凝土建筑 and 水泥路面. 这不仅改变了原有的土地类型和地表形态, 还需要大量的建筑材料, 因此在丽江市周围可以看到很多白色的采石场. 这在一定程度上改变了丽江地区原有的自然环境. 另外, 游客的增多加大对水资源的消耗. 据笔者实地调查, 丽江周边的湖泊例如拉市海、文海、九子海的水位都在不断下降, 黑龙潭 (主要为地下水) 的水位也在下降, 使得水域面积减小, 地表更加干燥, 增加了地表粉尘量. 再加上研究期间丽江地区年降水量总体为减小的趋势 (图 1), 使得地面向大气中输送的粉尘颗粒物越来越多. 游客数量对人类排放源的影响, 则与各种机动车辆的增多以及丽江市大多数酒店采用天然气为燃料有关.

4 结论

(1) 1989 ~ 2006 年期间, 丽江市大气降水的 pH 值为 6.08, 高于 1987 ~ 1989 年间的背景值 5.0. 所测离子的平均浓度和平均离子浓度总量均大于 1987 ~ 1989 年间的相应离子浓度值. 说明随着旅游业发展, 大气降水中化学成分浓度在增加, 尤其是碱性物质的浓度. 但与国内外其他部分城市地区的对比结果显示, 本区平均离子浓度总量较低, 说明发展不同产业对大气环境的影响程度不同.

(2) 计算大气降水中各离子间的相关系数及相关离子的非海源物质比例, 发现 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 主要来自于地表粉尘源, 对大气降水 pH 值的影响最大, 它们与 pH 值的相关系数分别为: 0.48 ($p < 0.05$) 和 0.46 ($p < 0.05$). 另外, 57.2% 的 SO_4^{2-} 和 4.6% 的 NO_3^- 均来自于地表粉尘源; 95.4% 的 NO_3^- 与

41.9% 的 SO_4^{2-} 来自于人类活动排放源. 仅有 Na^+ , 小部分 Cl^- (25.7%) 和极少量 SO_4^{2-} (0.9%) 来自于海源, 表明丽江市大气降水中的化学成分主要受区域大气环境影响.

(3) 根据研究期间丽江旅游发展的具体情况, 可分为旅游发展前期 (1987 ~ 1989 年), 旅游发展初期 (1989 ~ 1996 年) 和旅游高速发展期 (1997 ~ 2006 年) 3 个时期. 发现随着游客数量的急剧增加, 来自地表粉尘源的离子浓度在不同时期的比例分别为 40%、53% 和 72%, 增加明显, 而与人为排放源有关的离子浓度比例则分别为 39%、36% 和 15%, 逐渐减小. 这主要是由于旅游规模扩大, 原有的自然环境改变以及水资源减少, 导致地表粉尘量增加, 而同时对与人类活动有关的化石燃料污染物排放控制较好.

致谢: 本研究得到丽江市环境保护局, 丽江市环境监测站的数据支持; 得到丽江市玉龙雪山省级旅游开发区管理委员会有关同志的鼎力协助, 在此一并致谢!

参考文献:

- [1] 王明星. 大气化学 [M]. (第二版). 北京: 气象出版社, 1999. 399-418.
- [2] 康世昌, 丛志远. 青藏高原大气降水和气溶胶化学特征研究进展 [J]. 冰川冻土, 2006, **28**(3): 371-379.
- [3] Munger J W, Eisenreich S J. Continental-scale variations in precipitation chemistry [J]. Environmental Science and Technology, 1983, **17**: 32-42.
- [4] Puxbaum H, Simeonov V, Kalina M F. Ten years trends (1984-1993) in the precipitation chemistry in central Austria [J]. Atmospheric Environment, 1998, **32**(2): 193-202.
- [5] Lara L B L S, Artaxob P, Martinellia L A, et al. Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba River Basin, Southeast Brazil [J]. Atmospheric Environment, 2001, **35**: 4937-4945.
- [6] 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**: 311-322.
- [7] 王文兴. 中国酸雨成因研究 [J]. 中国环境科学, 1994, **14**(5): 311-322.
- [8] 丁国安, 徐晓斌, 房秀梅, 等. 中国酸雨现状及发展趋势 [J]. 科学通报, 1997, **42**(2): 169-173.
- [9] Huang Y L, Wang Y L, Zhang L P. Long-term trend of chemical composition of wet atmospheric precipitation during 1986-2006 at Shenzhen City, China [J]. Atmospheric Environment, 2008, **42**: 3740-3750.
- [10] Kulshrestha C U, Kulshrestha J M, Sekar R, et al. Chemical characteristics of rainwater at an urban site of south-central India [J]. Atmospheric Environment, 2003, **37**: 3019-3026.
- [11] Jawad Al Obaidy A H M, Joshi H. Chemical composition of rainwater in a tropical urban area of northern India [J]. Atmospheric Environment, 2006, **40**: 6886-6891.
- [12] Mouli P C, Mohan S V, Reddy S J. Rainwater chemistry at a regional representative urban site: influence of terrestrial sources on ionic composition [J]. Atmospheric Environment, 2005, **39**: 999-1008.
- [13] 霍铭群, 孙倩, 谢鹏, 等. 大气颗粒物和降水化学特征的相互关系 [J]. 环境科学, 2009, **30**(11): 3159-3166.
- [14] Zhang D D, Peart M, Jim C Y, et al. Precipitation chemistry of Lhasa and other remote towns, Tibet [J]. Atmospheric Environment, 2003, **37**: 231-240.
- [15] Li C L, Kang S C, Zhang Q G, et al. Major ionic composition of precipitation in the Nam Co region, Central Tibetan Plateau [J]. Atmospheric Research, 2007, **85**: 351-360.
- [16] 刘嘉麒, William C K, 吴国平. 中国丽江内陆降水背景值研究 [J]. 中国环境科学, 1993, **13**(4): 246-251.
- [17] Rastogi N, Sarin M M. Chemical characteristics of individual rain events from a semi-arid region in India: three-year study [J]. Atmospheric Environment, 2005, **39**: 3313-3323.
- [18] 孙进. 近年来昆明关上点降水酸度浅析 [J]. 云南环境科学, 2002, **21**(2): 40-43.
- [19] 周竹渝, 陈德容, 殷捷, 等. 重庆市降水化学特征分析 [J]. 重庆环境科学, 2003, **25**(11): 112-114.
- [20] 汤洁, 薛虎圣, 于晓岚, 等. 瓦里关山降水化学特征个的初步分析 [J]. 环境科学学报, 2000, **20**(4): 420-425.
- [21] 蒋益民, 曾光明, 张龚, 等. 长沙市大气湿沉降化学及变化特征 [J]. 城市环境与城市生态, 2003, **6**: 26-28.
- [22] Tu J, Wang H S, Zhang Z F, et al. Trends in chemical composition of precipitation in Naging, China, during 1992-2003 [J]. Atmospheric Research, 2005, **73**: 283-298.
- [23] 杨复沫, 贺克斌, 雷宇, 等. 2001 ~ 2003 年间北京大气降水的化学特征 [J]. 中国环境科学, 2004, **24**(5): 538-541.
- [24] Lee B K, Hong S H, Lee D S. Chemical composition of precipitation and wet deposition of major ions on the Korean peninsula [J]. Atmospheric Environment, 2000, **34**: 563-575.
- [25] Okuda T, Iwase T, Ueda H, et al. Long-term trend of chemical constituents in precipitation in Tokyo metropolitan area, Japan, from 1990-2002 [J]. Science of the Total Environment, 2005, **339**: 127-141.
- [26] Hu G P, Balasubramanian R, Wu C D. Chemical characterization of rainwater at Singapore [J]. Chemosphere, 2003, **51**: 747-755.
- [27] 王红梅. 浅析昆明市酸雨污染状况及变化 [J]. 云南环境科学, 2005, **24**(3): 51-54.
- [28] 梅自良, 刘仲秋, 刘丽, 等. 成都市区酸雨变化及降雨化学组成分析 [J]. 四川环境, 2005, **24**(3): 52-55.
- [29] 涂勇, 王小将, 封悦科. 浅析攀枝花酸雨污染特征及成因 [J]. 四川环境, 2004, **23**(11): 36-39.
- [30] Safai P D, Rao P S P, Momin G A, et al. Chemical composition of precipitation during 1984-2002 at Pune, India [J].

- Atmospheric Environment, 2004, **38**:1705-1714.
- [31] Keene W C, Alexander A P, James N G, *et al.* Sea-salt corrections and interpretation of constituent ratios in marine precipitation[J]. Journal of Geophysical Research, 1986, **91** (c13):6647-6658.
- [32] 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):143-148.
- [33] 李宗省, 何元庆, 庞洪喜, 等. 我国典型季风海洋性冰川区雪坑中主要阴、阳离子的来源研究[J]. 地理学报, 2007, **62** (9): 992-1001.
- [34] Hitchcock D R. Sulphuric acid aerosols and HCl release in coastal atmosphere; evidence of rapid formation of sulphuric acid particulates [J]. Atmospheric Environment, 1980, **14**: 165-182.
- [35] Shrestha A B, Wake C P, Dibb J E. Chemical Composition of Aerosol and Snow in the High Himalaya during the Summer Monsoon Season [J]. Atmospheric Environment, 1997, **31**: 2815-2826.
- [36] Shrestha A B, Wake C P, Dibb J E, *et al.* Aerosol and precipitation chemistry at a remote Himalayan site in Nepal [J]. Aerosol Science and Technology, 2002, **36**: 441-456.
- [37] 秦大河. 南极冰盖表层雪内的物理过程和现代气候及环境记录[M]. 北京: 科学出版社, 1995. 88-89.
- [38] Horn M K, Adams J A S. Computer-derived geochemical balances and element abundances [J]. Geochimica Cosmochimica Acta, 1966, **30**: 279-297.