

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.10

第40卷 第10期

目次

京津冀区域重污染期间 PM _{2.5} 垂直分布及输送·····	肖致美, 徐虹, 李鹏, 唐遵, 陈魁, 杨宁, 郑乃源, 杨文, 邓小文 (4303)
肇庆市一次典型污染天气的污染物来源解析·····	常树诚, 廖程浩, 曾武涛, 杨柳林, 俞绍才, 陈雪, 郑剑平 (4310)
聊城市冬季 PM _{2.5} 中水溶性化合物的昼夜变化特征及来源解析·····	衣雅男, 侯战方, 孟静静, 燕丽, 王心培, 刘晓迪, 伏梦璇, 魏本杰 (4319)
沈阳市国三和国四排放标准不同车型柴油车 PM _{2.5} 和 PM ₁₀ 排放因子及碳组分源谱·····	赵雪艳, 王静, 祝胜男, 卞思思, 张宇, 王歆华, 殷宝辉, 杨文, 白志鹏 (4330)
城市生活垃圾露天焚烧排放 PM _{2.5} 中重金属污染特征及其暴露健康风险·····	程轲, 季婉婉, 郝炜伟, 王艳, 易鹏, 支国瑞, 张佳羽, 张洋, 张诗澜 (4337)
某工业城市大气颗粒物中 PAHs 的粒径分布及人体呼吸系统暴露评估·····	王娟, 郭观林, 秦宁, 侯荣, 杨敏, 康艺瑾, 段小丽 (4345)
南京城市大气氨-铵的高频演化及其气粒转化机制·····	邵生成, 常运华, 曹芳, 林煜棋, 范美益, 谢锋, 洪一航, 章炎麟 (4355)
广州地区大气棕色碳气溶胶吸收特性·····	李铸杰, 谭浩波, 郑军 (4364)
郑州市春季大气挥发性有机物污染特征及源解析·····	张翼翔, 尹沙沙, 袁明浩, 张瑞芹, 张猛, 于世杰, 李一丹 (4372)
基于原料类型及末端治理的典型溶剂使用源 VOCs 排放系数·····	梁小明, 陈来国, 孙西勃, 赵伟, 卢清, 孙家仁, 陈朋龙, 叶代启 (4382)
北京市典型溶剂使用行业 VOCs 成分谱·····	方莉, 刘明文, 陈丹妮, 李国昊, 王迪, 邵霞, 聂磊 (4395)
民用固体燃料源的 IVOCs 排放特征及燃烧温度的影响·····	卢雅静, 冯艳丽, 钱哲, 韩勇, 陈颖军 (4404)
利用地面观测资料和 AIRS 卫星资料评估 MACC 再分析臭氧数据中国地区的适用性·····	王闰芳, 马晓丹, 赵天良, 王红磊, 丁涵, 郑小波 (4412)
镁铝水滑石衍生复合氧化物的 COS 水解性能·····	魏征, 张鑫, 张凤莲, 蒋国霞, 张雨萌, 周化兵, 郝郑平, 解强 (4423)
长江源区大气降水化学特征及离子来源·····	汪少勇, 何晓波, 吴锦奎, 丁永建, 胡召富, 王利辉, 杨贵森 (4431)
连续极端降雨对东江流域水质影响分析·····	车蕊, 林澍, 范中亚, 李文静, 曾凡棠, 毛本健, 石雷, 黄志伟 (4440)
基于湖泊与出入湖水水质关联性研究:以鄱阳湖为例·····	黄冬凌, 倪兆奎, 赵爽, 张波涛, 冯明雷, 陈宏文, 李晓秀, 王圣瑞 (4450)
金泽水库上游来水及库区水质变化时空分布特征·····	刘明坤, 童俊, 胡波, 朱慧峰, 白晓慧 (4461)
太湖不同介质电导率时空变化特征·····	王瑞, 代丹, 张弛, 邓义祥, 何成达, 于涛 (4469)
大型浅水湖泊磷模型参数不确定性及敏感性分析·····	施媛媛, 李一平, 程月, 程一鑫 (4478)
基于 MODIS 影像的洪泽湖水生植被覆盖时空变化特征及影响因素分析·····	李娜, 施坤, 张运林, 龚志军, 查勇, 张毅博 (4487)
草型湖区沉积物营养盐分布与污染评价·····	张杰, 汪院生, 郭西亚, 朱金格, 邓建才 (4497)
太湖草型湖区沉积物中生物易降解物质组成与分布规律·····	祁闯, 方家琪, 张利民, 司泽君, 黄和笑, 王卓森, 李翔, 王磊, 王国祥 (4505)
淀山湖浮游动物群落时空分布特征及其与环境因子的关系·····	杜彩丽, 杨丽, 赵诣, 吴晓敏, 徐慕, 王丽卿, 张玮 (4513)
岩溶区不同土地利用下地下水碳同位素地球化学特征及生态意义·····	任坤, 潘晓东, 曾洁, 焦友军, 彭聪, 梁嘉鹏 (4523)
岩溶地下水化学对城镇化进程的时序响应·····	杨应增, 何守阳, 吴攀, 吴起鑫, 韩志伟, 罗维 (4532)
巴中北部岩溶山区地下水化学特征及演化分析·····	唐金平, 张强, 胡漾, 邵江, 何文君, 张宇 (4543)
δ-MnO ₂ /沸石纳米复合材料同时去除地下水中的铁锰氨氮·····	马文婕, 陈天虎, 陈冬, 刘海波, 程鹏, 张泽鑫, 陶琼, 张玉珠 (4553)
不同香蒲预处理方式对水平潜流人工湿地脱氮的强化效果·····	熊家晴, 卢学斌, 郑于聪, 王晓昌 (4562)
不同控制策略下短程硝化启动及运行工况优化·····	刘安迪, 赵凯亮, 刘宏, 黄利, 倪蓉, 陈永志 (4569)
启动三级 PN/A 颗粒污泥反应器处理高浓度氨氮废水·····	吉晓庆, 齐泽坤, 钱飞跃, 沈耀良, 王建芳 (4578)
聚丙烯环生物滴滤塔去除实际市政污水厂硫化氢性能及微生物群落分析·····	孙事昊, 贾沛沛, 陈凯琦, 彭永臻, 张亮 (4585)
典型工业区土壤多环芳烃污染特征及影响因素·····	冉宗信, 陈靖宇, 王亚婷, 邢智, 魏威, 余江 (4594)
5 种典型有机磷酸酯在水-土壤界面吸附特征及影响因素·····	何明靖, 杨志豪, 魏世强 (4604)
Cu ²⁺ 和 Pb ²⁺ 在 BS-12 两性修饰膨润土上的吸附及其交互作用·····	卜帅宾, 孟昭福, Sambath Yek, 张梦飞, 王腾, 任爽, 张凌恺 (4611)
滇东南峰丛洼地土壤重金属含量、来源及潜在生态风险评价·····	洪涛, 孔祥胜, 岳祥飞 (4620)
贵州罗甸北部喀斯特地区耕地土壤镉含量特征与风险评价·····	唐启琳, 刘秀明, 刘方, 汪花, 王世杰 (4628)
渝西地区镉轻度污染稻田安全利用技术·····	李娜, 贺红周, 冯爱煊, 李伟, 蒋珍茂, 魏世强 (4637)
不同作物对土壤中 Cd 的富集特征及低累积品种筛选·····	陈小华, 沈根祥, 白玉杰, 郭春霞, 钱晓雍, 顾海蓉, 胡双庆, 赵庆节, 王振旗, 付侃 (4647)
小麦和水稻对纳米硒的吸收和转运·····	王雅琦, 朱丽娜, 李奎, 王琪, 王康, 郭岩彬, 李花粉 (4654)
微塑料对小麦生长及生理生化特性的影响·····	廖苑辰, 娜孜依古丽·加合甫别克, 李梅, 王晓琳, 蒋丽娟 (4661)
药渣生物炭基质联合麦饭石对土壤-黑麦草体系的调控与机制·····	肖亮亮, 丁园 (4668)
磺胺甲噁唑污染土壤中微生物群落结构与抗生素抗性基因的分布特征·····	张海丰, 史明明, 孙艳梅, 程首涛, 高浩泽, 王旭明 (4678)
生活垃圾渗滤液处理过程中抗生素抗性基因的变化特征·····	黄福义, 周曙仡聃, 颜一军, 苏建强, 朱永官, 张炯 (4685)
有机肥施用对土壤有机碳组分和团聚体稳定性的影响·····	邵慧芸, 李紫玥, 刘丹, 李熠凡, 鲁璐, 王旭东, 张阿凤, 王彦丽 (4691)
灌水和生物炭施用对水稻土呼吸温度敏感性的影响·····	周鹏, 祁乐, 牛海东, 王子芳, 高明 (4700)
柑橘/大蒜盖套作下土壤 CO ₂ 排放及其效率对秸秆还田量的响应·····	游璟, 倪九派, 黄容, 张洋, 谢德体 (4708)
增温及秸秆施用对豆-麦轮作土壤微生物量碳氮及细菌群落结构的影响·····	张婷婷, 陈书涛, 王君, 王朝辉, 胡正华 (4718)
O ₃ 胁迫下冬小麦总初级生产力的损耗模拟·····	徐静馨, 郑有飞, 王圣, 王立稳, 赵秀勇, 麦博儒 (4725)
2000~2015 年中国地级市化肥使用量的时空变化特征·····	潘晓东, 李品, 冯兆忠, 段昌群 (4733)
《环境科学》征订启事 (4394) 《环境科学》征稿简则 (4449) 信息 (4584, 4593, 4653)	

长江源区大气降水化学特征及离子来源

汪少勇^{1,2,3}, 何晓波^{1,2*}, 吴锦奎^{1,2}, 丁永建^{1,2,3}, 胡召富^{1,3}, 王利辉^{1,2,3}, 杨贵森³

(1. 中国科学院西北生态环境资源研究院, 冰冻圈科学国家重点实验室, 兰州 730000; 2. 中国科学院西北生态环境资源研究院, 内陆河流域生态水文重点实验室, 兰州 730000; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 基于长江源区冬克玛底流域 2013 年 6~9 月采集的 64 个降水样品, 分析了降水的 pH 值、电导率及离子浓度特征, 并应用因子分析、相关分析、富集因子及后向轨迹法, 讨论了降水离子主要来源及其与大气环流的联系。结果表明, 长江源区冬克玛底流域降水 pH 值变化范围为 5.26~9.25, 加权平均值为 6.70; 电导率变化范围为 0.23~28.70 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 加权平均值为 3.45 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 低于瓦里关全球大气本底站降水电导率; 总离子浓度变化范围为 7.0~376.9 $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均总浓度仅为 40.8 $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$; 各离子加权平均浓度大小顺序为: $\text{HCO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$; HCO_3^- 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 和 NO_3^- 是降水中的主要离子, 占总离子浓度的 74.75%; 相对酸度(FA)分析表明, 有 97.8% 的降水酸度被碱性物质中和, 同时中和因子(NF)分析表明 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 对降水酸性的中和起主导作用; 研究区降水离子主要来自陆源的贡献, 而来自海源的输入则相对较少; 结合气团的后向轨迹分析发现, 不同来源的总离子浓度差异明显, 其加权平均浓度大小顺序为: 局地源 > 西风源 > 季风源, 表明不同的大气环流背景和气团来源对降水化学组成具有重要影响。长江源区大气降水受人类活动影响较小, 其降水化学特征一定程度上可以代表偏远地区的大气质量状况和本底值。研究结果能够为长江源区水质的保护以及为评估人类活动对该区域大气环境的影响提供科学依据。

关键词: 青藏高原; 长江源区; 大气降水; 化学; 离子来源

中图分类号: X131; X51 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)10-4431-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201903223

Chemical Characteristics and Ionic Sources of Precipitation in the Source Region of the Yangtze River

WANG Shao-yong^{1,2,3}, HE Xiao-bo^{1,2*}, WU Jing-kui^{1,2}, DING Yong-jian^{1,2,3}, HU Zhao-fu^{1,3}, WANG Li-hui^{1,2,3}, YANG Gui-sen³

(1. State Key Laboratory of Cryospheric Sciences, Northwest Institute of Eco-Environment and Resources, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. Key Laboratory of Ecohydrology of Inland River Basin, Northwest Institute of Eco-Environment and Resources, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Using 64 precipitation samples collected from June to September 2013 in the Dongkemadi Basin in the source region of the Yangtze River, the pH, conductivity, and main ionic concentration characteristics of precipitation were analyzed. The main ionic sources of precipitation and their relationships with atmospheric circulation were examined using factor analysis, correlation analysis, enrichment factor analysis, and backward trajectory analysis. The results showed that the range of precipitation pH values varied from 5.26 to 9.25 with a weighted average of 6.70, and conductivity ranged from 0.23 to 28.70 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ with a weighted average of 3.45 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. The conductivity of precipitation was lower than for the Mt. Waliguan basin (China Global Atmosphere Watch baseline observatory). The total ionic concentrations in the precipitation ranged from 7.0 to 376.9 $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$ with a weighted average of 40.8 $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$. The ranked order of ionic concentrations was $\text{HCO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$. HCO_3^- , NH_4^+ , Ca^{2+} , and NO_3^- were the dominant ions, which accounted for 74.75% of the total ionic concentration. Fractional acidity (FA) analysis showed that 97.8% of the precipitation acidity was neutralized by alkaline constituents. Neutral factor (NF) analysis indicated that NH_4^+ and Ca^{2+} were the dominant neutralization constituents in the precipitation. The precipitation ions in this study area were mainly derived from terrestrial material, while input from marine sources was relatively low. Backward trajectory analysis revealed that the total ionic concentrations varied significantly between the different sources, which followed the order of local sources > westerly sources > monsoon sources. This indicates that different atmospheric circulation conditions and air mass sources have a significant influence on the chemical composition of precipitation in this area. To some extent, the chemical characteristics of precipitation could reflect the air quality and background values for remote areas due to the limited effect of human activities. The results of this study provide a scientific basis for the protection of water quality and the assessment of the impact of human activities on the atmospheric environment in the source region of the Yangtze River.

Key words: the Qinghai-Tibet Plateau; source region of the Yangtze River; precipitation; chemical; ionic sources

收稿日期: 2019-03-25; 修订日期: 2019-05-08

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFC0405704, 2017YFC0405706); 国家自然科学基金重点项目(41730751); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(CKSF2017045); 冰冻圈科学国家重点实验室自主课题项目(SKLCSS-ZZ-2018)

作者简介: 汪少勇(1992~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为寒区水文, E-mail: wangshaoyong17@mails.ucas.ac.cn

* 通信作者, E-mail: hxb@lzb.ac.cn

大气降水是水循环过程中的重要部分,研究其化学特征是探讨大气中物质组成变化的重要方法之一^[1]. 青藏高原相对较远离人类活动,大气环境受人类的影响较小,其降水化学可反映大气化学的背景值. 研究青藏高原降水化学特征有助于进一步对大气环流过程酸性物质的转化、传输及酸雨的形成过程和机制理解^[2]. 此外,在青藏高原冰川区开展降水化学研究对揭示冰芯中记录的环境信息具有十分重要的科学意义.

国际上的大气降水化学研究始于 19 世纪 40 年代,而我国则始于 20 世纪 70 年代末^[3]. 中国西部冰冻圈地区的降水化学研究也是始于 20 世纪 70 年代末,初期主要集中在珠穆朗玛峰、希夏邦马峰等高海拔冰川区表层雪冰化学的研究^[2]. 目前,随着中国冰冻圈研究的深入和发展,我国学者在青藏高原地区开展了大量的降水化学研究. 其中,1994 年在青藏高原东北部建立中国大气本底基准观象台——瓦里关山本底台^[4],首次在高原开展了降水化学的长期定点监测. 目前,青藏高原降水化学研究集中在祁连山、阿尔泰山、昆仑山、唐古拉山、喜马拉雅山、藏东南、横断山以及帕米尔高原等地区^[2],并取得了许多重要的研究成果. 然而,青藏高原腹地长江源头冰川区流域的降水化学研究主要集中在雪坑和冰芯上,对直接大气降水化学的研究则较为缺乏.

由于过去 30 a 我国经济和工业的快速发展,导致大量的大气污染物被排放到大气中,极大地影响了我国的大气环境质量^[5],而这些大气污染物可通过大气环流(季风和西风等)扩散到偏远地区. 青藏高原是我国重要生态屏障区和水源涵养区,大气质量状况直接影响到江河源区的水源质量和安全,因而本文利用 2013 年 6~9 月在长江源区冬克玛底流域采集的 64 个大气降水样品,深入分析降水化学特征及离子来源,探究其与大气环流背景的内在联系,以期为长江源区水质的保护以及评估人类活动对该区域大气环境质量的影响提供科学依据.

1 研究区概况

长江源区冬克玛底流域(E91°58'~92°06', N33°00'~33°06')位于青藏高原腹地的长江源头区域(图 1),平均海拔大于 5 000 m,是长江源区较为典型的冰川区流域,流域面积约为 50.96 km²,主要植被为高寒草甸. 在冬克玛底河的源头发育着面积为 16.40 km² 的复式山谷冰川,该冰川分布在海拔 5280~6104 m 之间. 流域多年平均气温为 -6.0℃,多年平均降水量约为 443 mm,降水类型以

固态为主,且降水主要集中在每年的 5~9 月,年平均相对湿度为 65%^[6]. 流域没有明显的四季变化,仅有冷(10 月至翌年 5 月)和暖(6~9 月)两季,冷季主要由西风环流控制,气候寒冷干燥,而暖季气受印度夏季风影响,气候温凉湿润.

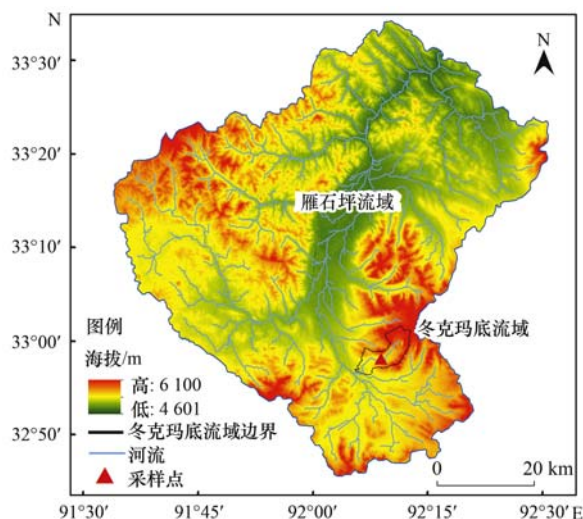


图 1 研究区及采样点位置示意

Fig. 1 Location of the study area and sampling site

2 材料与方法

2.1 样品采集与分析

降水样品采集地点位于长江源区冬克玛底流域的大本营气象观测场,采样时间为 2013 年 6~9 月,共采集 64 个完整降水事件的降水样品,其中液态样品 22 个,固态样品 42 个. 在中国科学院冰冻圈科学国家重点实验室进行水化学参数测定,其中 pH 是由雷磁 PHS-3E 型 pH 计测定,精度为 ± 0.01 . 电导率测定仪器为 DDSJ-308A 电导率仪,测定误差为 $\pm 0.5\%$. 阳离子(NH_4^+ 、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+})测定仪器为 Dionex 公司的 DX-600 型离子色谱仪,阴离子(Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^-)测定仪器为 Dionex 公司的 ICS-2500 型离子色谱仪,测定误差小于 1%,所有离子的检测限均为 $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 为减小湿沉降量和不同电荷对离子浓度带来的可能影响,把离子浓度单位 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 转化成 $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$,其换算公式为^[7]:

$$c_i = \frac{c'_i \times e_i}{M_i} \times 10^6 \quad (1)$$

式中, c'_i 为第 i 种离子的浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; c_i 为转化单位后的离子浓度, $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$; e_i 为第 i 种离子的电荷; M_i 为第 i 种离子的摩尔质量, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

本研究降水的 pH、电导率以及离子浓度的平均值均采用降水量加权平均值,其计算公式分别为:

$$\overline{\text{pH}} = \frac{\sum_{i=1}^n \text{pH}_i \times P_i}{\sum_{i=1}^n P_i} \quad (2)$$

$$\overline{\text{EC}} = \frac{\sum_{i=1}^n \text{EC}_i \times P_i}{\sum_{i=1}^n P_i} \quad (3)$$

$$\bar{c} = \frac{\sum_{i=1}^n c_i \times P_i}{\sum_{i=1}^n P_i} \quad (4)$$

式中, pH_i 为历次降水 pH 值; EC_i 为电导率, $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$; c_i 为离子浓度, $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$; P_i 为历次降水事件相应的降水量, mm; n 为总降水事件数。

2.2 数据质量控制

通常降水中总的阳离子浓度与总的阴离子浓度基本会相等, 为了检查数据质量情况, 需要检验降水阴、阳离子的浓度平衡。通过计算发现, 降水阴离子总浓度占离子总浓度的 33.93%, 阳离子总浓度占离子总浓度的 66.07%, 二者之比为 0.514, 说明降水中阴阳离子浓度不平衡, 可能至少缺测了某种阴离子。相关研究发现^[5,8], 在青藏高原地区缺测的这种阴离子很可能是 HCO_3^- 。根据阴离子和阳离子浓度的平衡(假设 CO_3^{2-} 可以忽略不计)来计算 HCO_3^- 的浓度, 而后统计总阴离子与总阳离子浓度之间的相关性, 发现二者之间存在显著的相关关系, 其皮尔逊相关系数为 0.96, 并通过了 0.001 的显著性检验, 说明计算的 HCO_3^- 浓度和整体的数据质量可靠^[5]。

2.3 相对酸度和中和因子

通常将降水中的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 作为主要致酸离子^[9], 其主要源自人类活动产生的 SO_2 和 NO_x 。相对酸度(fractional acidity, FA)是评价降水的酸度受到中和程度的一种指标, $\text{FA}=1$ 表明降水的酸度没有被碱性物质所中和, 其计算公式为^[10]:

$$\text{FA} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]} \quad (5)$$

式中, $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 和 $[\text{NO}_3^-]$ 为对应离子的浓度, $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

中和因子(neutralization factor, NF)是评价降水中的致酸离子被碱性物质中和的一个参数, 其计算公式为^[11]:

$$\text{NF} = \frac{[\text{X}_i]}{[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]} \quad (6)$$

式中, $[\text{X}_i]$ 是碱性离子浓度, $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2.4 富集因子及不同离子来源贡献

富集因子(enrichment factor, EF)可用于判断大气降水中离子的来源。通常以 Na^+ 和 Ca^{2+} 分别作为海洋和土壤中的参考元素来计算降水离子的富集因子^[12]。其计算公式如下^[13]:

$$\text{EF}_{\text{marine}} = \frac{([X]/[\text{Na}^+])_{\text{rainwater}}}{([X]/[\text{Na}^+])_{\text{marine}}} \quad (7)$$

$$\text{EF}_{\text{soil}} = \frac{([X]/[\text{Na}^+])_{\text{rainwater}}}{([X]/[\text{Na}^+])_{\text{soil}}} \quad (8)$$

式中, $[X]$ 代表降水中各离子浓度, $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$; 海洋中的 $[X]/[\text{Na}^+]$ 和土壤中 $[X]/[\text{Ca}^{2+}]$ 比值分别参考文献[14,15]的研究结果。若 EF 接近于 1 表示与参考元素有相似的来源; EF 远大于 1, 表示降水中相应离子相对于参考物被富集; EF 远小于 1 时, 表示该离子相对于参考物被稀释^[13]。

为了解释长江源区大气降水离子可能来源, 把离子来源分为海源输入(SSF)和陆源(NSSF), 其中陆源又包括岩石/土壤风化(CF)及非海源和非岩石/土壤风化源(NSSCF), 其计算公式为^[16]:

$$\text{SSF} = \frac{([X]/[\text{Na}^+])_{\text{marine}}}{([X]/[\text{Na}^+])_{\text{rainwater}}} \times 100\% \quad (9)$$

$$\text{CF} = \frac{([X]/[\text{Ca}^{2+}])_{\text{soil}}}{([X]/[\text{Ca}^{2+}])_{\text{rainwater}}} \times 100\% \quad (10)$$

$$\text{NSSCF} = 100\% - \text{SSF} - \text{CF} \quad (11)$$

同样, 式中的 $[X]$ 代表降水中各离子浓度, $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$; 海洋中的 $[X]/[\text{Na}^+]$ 和土壤中 $[X]/[\text{Ca}^{2+}]$ 比值分别参考文献[14,15]的研究结果。

2.5 气团的后向轨迹

气团在运移过程中会不断捕获水汽通道上的粉尘颗粒和气溶胶, 最终表现为降水中化学组分浓度的变化。气团源区、传输路径及传输过程中温度、湿度、风速及风向等变化均可对降水中的物质组成产生影响^[15]。本文运用美国国家海洋大气研究中心空气资源实验室开发的 HYSPLIT 模型对研究区降水气团的后向轨迹进行追踪(https://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php)。具体步骤: 以唐古拉站为轨迹终点, 经纬度坐标为 $92^{\circ}00'\text{E}$ 、 $33^{\circ}04'\text{N}$, 初始高度 2 000 m (地面以上 2 000 m 左右是水汽输送最大的高度带^[17]), 运行时间 120 h, 最后利用 ArcGIS 10.5 软件进行综合分析。

3 结果与讨论

3.1 pH 值和电导率特征

长江源区冬克玛底流域大气降水 pH 值变化范围为 5.26~9.25, 加权平均 pH 值为 6.70。由降水 pH 值的频率分布中可以看出(图 2), 次降水事件

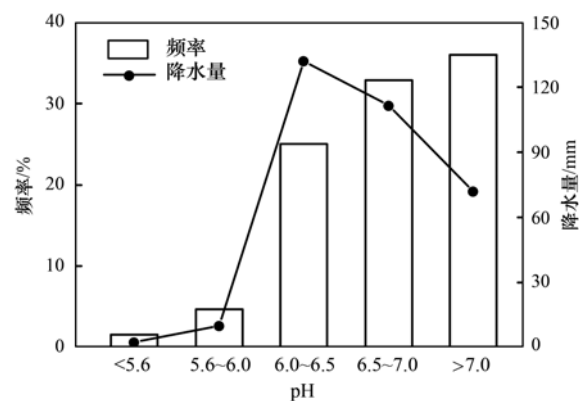


图2 降水 pH 值频率分布与降水量

Fig. 2 Frequency distribution of precipitation pH and rainfall amount

的 pH 值基本在 6.0 以上, 其中 pH > 7.0 的降水频率最大, 为 35.9%; pH 值介于 6 ~ 6.5 的降水频率为 25%, 并且其降水量总和最大, 为 132.1mm; pH < 5.6 的降水事件频率最低, 仅占有所有降水事件的 1.6%, 表明研究区酸雨的发生频率小. 通常自然界的降水呈弱酸性, 而研究区大气降水基本呈中性, 其 pH 值略高于我国降水背景点瓦里关山降水

的平均 pH 值(6.4)^[4], 同时明显高于我国西南地区(4.5 ~ 5.6)^[18] 以及沿海酸雨城市, 如上海(4.68)和广州(4.34)^[19]. 已有研究表明^[20], 青藏高原降水较高的 pH 值是由于干旱和半干旱地区的降水可从大气浮尘中获得足够的碱性物质, 而这些浮尘多为来自于表土的多属盐碱土. 另一方面, 流域位于高原腹地, 远离经济发达地区且工业化程度低, 大气降水相对洁净, 基本无酸性物质污染, 也是研究区降水 pH 相对较高的原因.

电导率是反映溶液中所含可溶性离子的综合指标, 可以反映区域大气污染的程度^[21]. 由表 1 和图 3 可知, 研究区降水电导率值与降水中总离子浓度及各个离子组分浓度呈显著的正相关关系, 说明降水的电导率主要受降水中水溶性离子的控制. 研究区大气降水的电导率变化范围在 0.23 ~ 28.70 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 之间, 其平均值为 3.45 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 可见研究区降水的电导率低于瓦里关山降水的平均电导率(14.8 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)^[4], 表明长江源区大气降水受人类活动的影响比较小, 大气环境质量相对较好.

表 1 降水电导率与各离子组分浓度的相关关系¹⁾

Table 1 Correlation coefficients for conductivity and ionic constituents of precipitation

项目	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻
P	0.69 **	0.74 **	0.62 **	0.89 **	0.79 **	0.87 **	0.85 **	0.57 **	0.74 **

1) * 表示在 0.05 级别(双尾)上相关性显著; ** 表示在 0.01 级别(双尾)上相关性显著, 下同

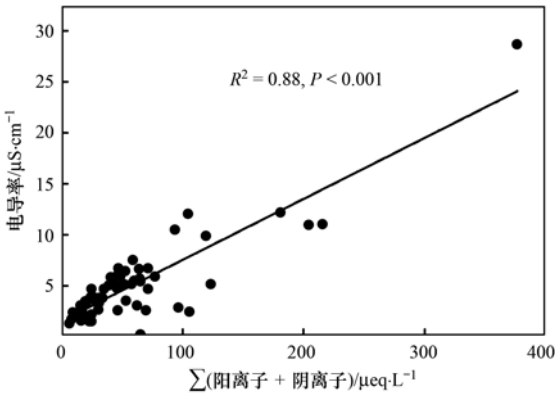


图3 降水电导率与阴阳离子当量之和的相关性

Fig. 3 Correlation between conductivity and the total ionic concentration in precipitation

3.2 离子浓度特征

研究区 2013 年大气降水离子总浓度范围在 7.0 ~ 376.9 $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, 加权平均浓度为 40.8 $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$. 降水中离子加权平均浓度大小顺序为: $\text{HCO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ (表 2), 其中阳离子的大小顺序为: $\text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$, 与地壳中所含离子的

顺序一致(除 NH_4^+), 说明该区的阳离子一定程度上受陆源物质控制; NH_4^+ 和 Ca^{2+} 是降水中主要的阳离子, 其浓度分别为 9.3 $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 5.4 $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$, 对离子总浓度的贡献率分别为 22.79% 和 13.24%; 浓度较大的阴离子是 HCO_3^- 和 NO_3^- , 其浓度分别为 11.1 $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 4.7 $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$, 对离子总浓度的贡献率分别为 27.21% 和 11.52%; 而 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 Cl^- 、 K^+ 和 Mg^{2+} 浓度相对较低, 分别占总浓度的 10.54%、10.05%、2.45%、1.47% 和 0.74%. 较高比例的 HCO_3^- 和 Ca^{2+} 可能是受富集钙的大陆粉尘影响, 可见研究区降水化学体现了典型的陆源性特征; NH_4^+ 浓度在阳离子中最高, 说明该地区具有较强的大气 NH_4^+ 来源. 相关研究表明^[4], 熏烟状态下的生物质燃烧可以产生较高的 NH_4^+ 排放. 长江源广大地区主要是牧区, 牧民生活中大量燃烧生物体(如干牛粪)很可能是该地区降水含有较高浓度的 NH_4^+ 离子的一个重原因. 另外, 除了生物排放, 由土壤有机质矿化形成的地表土壤粉尘颗粒也是大气 NH_4^+ 的重要来源.

将长江源区降水各离子浓度同我国其他地区对

比(表2),发现研究区降水中阴阳离子总浓度明显低于我国沿海地区(上海和广州)、北方地区(西安)及青藏高原地区(东北部的瓦里关、南部的那木错和拉萨),仅丽江地区的降水离子浓度与本研究区相当.从青藏高原空间上看,长江源区降水总离子浓度低于高原北部和南部,并表现出向高原腹地降低的趋势,这主要与两个大气传输过程有关:由夏季风携带的海盐离子越往北浓度逐渐降低,而陆源离子由于由北向南扬尘天气过程有所减弱使得降水离子浓度逐渐降低,这两种过程在唐古拉山地区达到准平衡^[22].

从各离子浓度来看,研究区降水的Na⁺和Ca²⁺浓度仅比丽江高;NH₄⁺除高于拉萨和丽江外,都比其他地区低;NO₃⁻稍微高于丽江;Cl⁻、K⁺、SO₄²⁻

和Mg²⁺均低于其他地区;HCO₃⁻明显低于青藏高原南部的拉萨和那木错.值得注意的是,研究区降水中各离子浓度均低于降水背景点瓦里关山.

总体上而言,研究区大气降水离子浓度较低,除了与两个大气传输过程有关外,研究区较高的海拔以及夏季较高的降水频次对大气具有一定的清洗作用也可能是其浓度较低的原因;同时,研究区降水离子浓度特征与丽江地区相似,但需要指出的是丽江地区的降水离子数据是1991~1993年间所测,离子浓度较低与当时经济落后和无重工业对大气的污染有关,而研究区降水离子浓度与之相近,进一步说明长江源区大气降水基本上不受经济发展的影响,其降水化学特征一定程度上可以代表偏远地区,尤其是高寒高海拔地区大气的质量状况和本底值.

表2 研究区降水离子浓度及其与我国其他地区的对比¹⁾/μeq·L⁻¹

Table 2 Ionic concentrations of rainwater in the study area and a comparison with other regions in China/μeq·L ⁻¹											
地区	降水时段	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻	总离子浓度
本研究	2013 年夏季	4.1	9.3	0.6	0.3	5.4	1.0	4.3	4.7	11.1	40.8
瓦里关 ^[4]	2007~2009 年	8.7	45.5	3.8	12.1	34	6.1	24.0	8.3	—	142.5
那木错 ^[8]	2005~2006 年	15.44	18.13	14.49	7.43	65.58	19.17	15.5	10.37	72.34	238.45
拉萨 ^[23]	1998~2000 年	9.75	8.70	9.82	11.76	198.78	21.55	6.12	7.28	222.8	496.56
丽江 ^[4]	1991~1993 年	0.8	8.0	3.9	2.1	4.9	3.5	10.4	2.8	—	36.4
广州 ^[24]	2005 年夏季	13.9	54.6	8.1	7.5	91.4	15.6	162.1	46.7	—	399.9
上海 ^[25]	2009 年夏季	11.3	97.9	4.5	9.6	39.3	42.6	102.5	48.1	—	355.8
西安 ^[26]	2009 年夏季	30.3	171	13.7	37.6	225.6	39.3	303.6	67.5	—	888.6

1) “—”表示无观测数据

3.3 相对酸度和中和因子

降水的酸度由致酸前体物与中和离子的浓度决定,而SO₄²⁻和NO₃⁻是降水的主要致酸离子.已有相关研究将pA_i=-lgA_i定义为输入酸度,其中A_i=2[SO₄²⁻]+[NO₃⁻],mol·L⁻¹^[27],pA_i表示在无碱性物质中和的情况下,仅由SO₄²⁻和NO₃⁻作用而产生的降水最大酸度^[4].pH是真实酸度的反映,如果pH与pA_i之间存在差异,表示降水中存在中和作用.通过计算得到研究区降水的pA_i值为5.04,低于加权平均pH值(6.70),同时由图4也可以看出pA_i值显著低于pH值,说明输入的酸度高,真实的酸度低,表明降水中的中和离子对降水酸度有一定的中和作用.为了定量分析降水受到中和作用的程度,通过公式(5)计算得到降水相对酸度(FA)为0.022,表明有97.8%的降水酸度被碱性物质中和.

通常情况下NH₄⁺和Ca²⁺是降水的主要中和因子(NF),通常以悬浮颗粒的形式存在于空气中^[24].利用公式(6)分别计算NH₄⁺、Ca²⁺、K⁺和Mg²⁺的NF值,结果显示,其平均中和因子(NF)分

别为1.03、0.60、0.07和0.03,说明NH₄⁺和Ca²⁺具有较强的中和能力,而Mg²⁺和K⁺的中和能力较弱,基本上可以忽略不予考虑.以上分析表明长江源区大气降水受碱性颗粒物或气溶胶影响,降水中的SO₄²⁻和NO₃⁻被中和,其中NH₄⁺和Ca²⁺对降水酸度中和起主导作用.

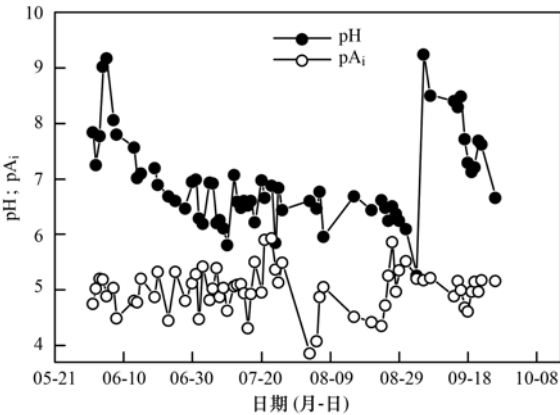


图4 降水的pH和pA_i对比

Fig. 4 Comparison of the pH and pA_i of precipitation

3.4 离子来源分析

3.4.1 离子的因子分析和相关性分析

表3为研究区降水中各离子的因子分析结果,

特征值大于 1 的 2 个成分占总方差的 89.78%。第一因子占总方差的 76.87%，第二因子占总方差的 12.91%。在因子 1 中，所有的离子成分都有较大的载荷，表明各离子在来源上可能具有一定的共性，陆源物质(地壳矿物粉尘、土壤粉尘、生物和人为排放等)可能是它们的一个重要来源；此外， NH_4^+ 和 K^+ 离子在因子 2 中也有一定的载荷，表明 K^+ 与 NH_4^+ 可能还有其他共同的来源，这种共同的来源与高原上的牧民生活中大量燃烧生物体排放有关，因为生物对 K^+ 也具有富集作用，生物体燃烧排放的气溶胶所含 K^+ 浓度高于土壤气溶胶^[4]。

降水中离子的相关系数反映了离子的物质来源或经历的化学反应过程特征^[28]，因而离子相关性分析是研究降水中各种离子关系来源的重要手段。表 4 为各离子浓度之间的相关系数，可以看出，整体上各离子之间的相关性均较好，表明它们具有相同的组分来源和存在形式。其中， K^+ 与 NH_4^+ 具有最显著的正相关性，二者与 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的相关性相对较差，表明 K^+ 与 NH_4^+ 具有共同的来源，进一步说明生物排放(包括生物质燃烧)也是研究区降水 K^+ 的重要来源，这与前面因子分析的结果相一致。

表 3 降水中主要离子的因子分析

Table 3 Factor analysis for the concentrations of major ions in precipitation

项目	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	HCO_3^-	贡献率/%
因子 1	0.897	0.612	0.770	0.936	0.928	0.967	0.960	0.801	0.954	76.87
因子 2	-0.186	0.765	0.575	-0.302	-0.301	-0.132	-0.084	-0.042	0.062	12.91

表 4 降水离子组分的相关关系

Table 4 Correlation coefficients among the ionic constituents of precipitation

	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	HCO_3^-
Na^+	1								
NH_4^+	0.42**	1							
K^+	0.57**	0.86**	1						
Mg^{2+}	0.92**	0.33*	0.57**	1					
Ca^{2+}	0.84**	0.34**	0.54**	0.97**	1				
Cl^-	0.89**	0.48**	0.69**	0.96**	0.93**	1			
SO_4^{2-}	0.88**	0.54**	0.68**	0.94**	0.90**	0.95**	1		
NO_3^-	0.63**	0.48**	0.53**	0.74**	0.73**	0.73**	0.74**	1	
HCO_3^-	0.85**	0.62**	0.77**	0.86**	0.89**	0.89**	0.89**	0.72**	1

3.4.2 离子的富集因子分析

利用公式(7)和(8)计算研究区降水离子的富集因子，结果如表 5 所示， K^+ 的 $\text{EF}_{\text{seawater}}$ 大于 1， EF_{soil} 仅为 0.204，说明 K^+ 相对于海洋富集，相对于土壤被稀释，表明 K^+ 主要来源于土壤； Na^+ 的 EF_{soil} 为 1.33，较接近 1，说明 Na^+ 主要来源于土壤； Ca^{2+} 和 HCO_3^- 的 $\text{EF}_{\text{seawater}}$ 远大于 1，说明其相对于海洋被富集，以非海源的贡献为主； Cl^- 的 $\text{EF}_{\text{seawater}}$ 为 0.219， EF_{soil} 远大于 1，表明 Cl^- 可能是来源于海洋，但不可忽视陆源的贡献； SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的

$\text{EF}_{\text{seawater}}$ 和 EF_{soil} 均远大于 1，说明二者相对于海洋和土壤均被富集，表明 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 主要是来自非海洋和非土壤的贡献，而人为源可能是其重要来源。值得注意的是， Mg^{2+} 的 $\text{EF}_{\text{seawater}}$ 和 EF_{soil} 值均小于海洋和土壤，说明 Mg^{2+} 相对于海洋和土壤均被稀释，表明水汽到达长江源区的过程中， Mg^{2+} 可能经历了较为强烈的淋洗作用，因为研究区海拔较高(5 000 m 以上)，水汽在输送到研究区的过程中，由于海拔不断抬升，水汽不断凝结，形成大量降水。事实上，不仅是 Mg^{2+} ，降水中的其他离子都经

表 5 降水中离子组分相对于海洋和土壤的富集因子

Table 5 Enrichment factors for ions in precipitation relative to seawater and soil

项目	K^+/Na^+	$\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$	$\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$	Cl^-/Na^+	$\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$	$\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$	$\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$
海洋中当量比值	0.022	0.044	0.227	1.167	0.121	0.000 02	0.005
降水中当量比值	0.136	1.320	0.069	0.256	1.062	1.160	2.74
$\text{EF}_{\text{seawater}}$	6.182	30.000	0.304	0.219	8.777	58 004.9	548.7
项目	$\text{K}^+/\text{Ca}^{2+}$	$\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$	$\text{Cl}^-/\text{Ca}^{2+}$	$\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}^{2+}$	$\text{NO}_3^-/\text{Ca}^{2+}$	$\text{HCO}_3^-/\text{Ca}^{2+}$
土壤中当量比值	0.504	0.569	0.561	0.003	0.019	0.002	—
降水中当量比值	0.103	0.757	0.052	0.194	0.804	0.879	—
EF_{soil}	0.204	1.330	0.093	64.667	42.316	439.5	—

历了一定的淋洗作用, 由 Mg^{2+} 与其他离子均呈极显著正相关关系也可以体现这一点.

为了计算和解释不同源对离子的贡献, 把离子来源分为海源输入(SSF)和陆源(NSSF), 其中陆源又包括岩石/土壤风化(CF)及非海源和非岩石/土壤风化源(NSSCF)^[16]. 利用公式(9)~(11)计算降水中各种离子组分来源的贡献(表6), 结果显示, Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 HCO_3^- 主要来自陆源的贡献, 仅 1.55% 的 Cl^- 来自 CF, 但不能确定其他来源的贡献比例, 由 Cl^- 与 Na^+ 存在显著的相关关系可知 Cl^- 有一部分是来自陆源, 而这一部分来源可能是来自青藏高原北部及周边农业生产中含氟有机物(如地膜中的聚氟乙烯)和秸秆的燃烧^[29]. SO_4^{2-} 和 NO_3^- 主要来自 NSSCF, 所占比例分别为 86.25% 和 99.71%, 二者可能是来源于周边城市(拉萨、那曲和格尔木等地区)工业生产、汽车尾气及居民燃煤等人为的排放. 青藏高原地区分布较多的咸水湖泊和盐渍地, 由此形成的矿物粉尘可能对该地区的降水化学成分产生影响^[4], 因此局地或区域地表的矿物粉尘可能是长江源地区降水中 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 的主要贡献源, 但不能忽略 NSSCF, 如人为源对其的贡献. 由于 Mg^{2+} 相对于海洋和土壤是被稀释的, 所以不能通过公式计算其各来源的比例, 但从 Mg^{2+} 与其他离子均存在显著的相关关系来看, Mg^{2+} 可能主要来自陆源. 总体而言, 研究区降水离子主要来自于陆源的贡献, 而来自海源的输入则相对较低. 同时也证实了由因子分析和相关分析所得出的推断“各离子在来源上具有一定的共性”, 而这种在源上共性就体现在陆源物质的贡献上.

表6 不同来源对降水主要离子的贡献比例¹⁾/%

Table 6 Contribution of different sources to the ion content of precipitation/%

离子	SSF	NSSF	
		CF	NSSCF
Na^+	—	75.17	—
K^+	16.18	83.82	83.82
Ca^{2+}	3.33	96.67	96.67
Cl^-	—	1.55	—
SO_4^{2-}	11.39	2.36	86.25
NO_3^-	—	0.29	99.71
HCO_3^-	0.18	99.82	99.82

1) “—”表示无法通过公式确定相应的来源比例

3.4.3 气团后向轨迹分析

通过模拟降水来源的气团运移轨迹, 可以探究不同气团对降水中化学组成的影响. 图5是利用 HYSPLIT 模型的后向轨迹法模拟研究区的水汽后向轨迹. 同时, 为了探索大尺度的大气环流对降水离子的影响, 根据水汽传输路径将降水来源划分为3种类型: 季风源、西风源和局地源, 并统计出不同水汽来源的离子浓度. 如表7所示, 季风源、西风源和局地源的降水次数占总数的比例分别为 51.56%、21.88% 和 26.56%, 其降水量占总降水量的比例分别为 57.74%、12.26% 和 30.00%, 其中季风输送水汽是长江源区降水最主要的来源, 水汽通过西南季风的输送, 从印度北部、东北部和孟加拉湾翻越喜马拉雅山脉到达长江源区; 西风源水汽主要来自欧洲、地中海附近和中亚地区.

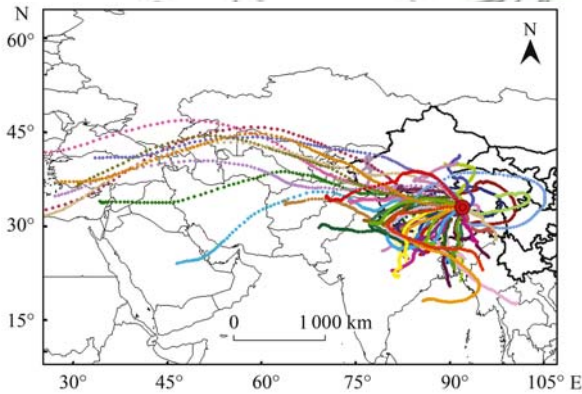


图5 HYSPLIT 模拟的水汽来源后向轨迹

Fig. 5 Backward trajectory of air masses traced by the HYSPLIT model

不同水汽来源的总离子加权平均浓度差异十分明显(表7). 局地源的降水总离子浓度最高($57.7 \mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$), 西风源次之($49.9 \mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$), 季风源最低($30.1 \mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$). 研究区降水主要由季风水汽贡献, 但总离子浓度却最低, 说明水汽到达研究区的过程中发生了较强的淋洗作用, 导致离子大量遗失; 西风源气团的水汽含量低, 离子淋洗作用弱, 且在长距离输送过程中吸收大量的粉尘颗粒和气溶胶, 导致研究区西风源降水的总离子浓度相对高于季风源; 局地源气团水汽含量同样较低, 且青藏高原分布的盐湖、盐碱地以及荒漠带为局地气团提供了充足的粉尘颗粒和气溶胶, 使得局地源降水中的

表7 不同水汽来源百分比及各离子加权平均浓度

Table 7 Percentage of different sources trajectories and weighted mean concentrations of major ions in precipitation

水汽来源	路径百分比 /%	降水百分比 /%	离子加权平均浓度/ $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$									
			Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	HCO_3^-	总离子浓度
季风源	51.56	57.74	2.9	8.0	0.3	0.1	2.3	0.8	3.8	5.0	6.9	30.1
西风源	21.88	12.26	3.5	7.6	0.3	0.4	13.2	0.8	3.9	3.7	16.5	49.9
局地源	26.56	30.00	6.5	12.7	1.2	0.6	8.0	1.5	5.5	4.7	17.0	57.7

离子浓度相对较高。

此外,不同来源降水的各离子浓度也存在一定的差异。季风源降水中各离子浓度相对较低,但 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度则与西风源和局地源相当,说明喜马拉雅山以南地区的大气污染物能够通过季风的输送影响到长江源区的降水化学组成。局地源降水各离子(除 Ca^{2+})均高于西风源,并且其 NH_4^+ ($12.7 \mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$)和 K^+ ($1.2 \mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$)浓度相对要高于其他来源,说明青藏高原及周边地区土壤粉尘和生物质燃烧是 NH_4^+ 和 K^+ 的重要来源,这与前面的分析结果十分一致。以上分析表明,不同的大气环流背景和气团来源对降水化学组成具有重要影响。

4 结论

(1) 研究区大气降水 pH 值的变化范围为 5.26~9.25,加权平均值为 6.70;降水的电导率变化范围在 $0.23 \sim 28.70 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 之间,其加权平均值为 $3.45 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,低于瓦里关山降水电导率,表明长江源区大气降水受人类活动的影响比较小,大气环境质量相对较好。

(2) 降水离子总浓度变化范围在 $7.0 \sim 376.9 \mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,总离子浓度为 $40.8 \mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$;离子加权平均浓度大小顺序为: $\text{HCO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$;总体上,降水离子浓度较低,其降水化学特征一定程度上可以代表偏远地区的大气质量状况和本底值。

(3) 降水的 pA_1 明显低于 pH 值,说明降水酸度受到一定的中和作用;降水的 FA 值为 0.022,表明有 97.8% 的降水酸度被碱性物质中和;通过计算阳离子的 NF 值,发现和 Ca^{2+} 具有较强的中和能力。

(4) 通过因子分析和相关分析,发现降水中的各离子在来源上具有一定的共性。通过计算各来源的贡献,发现研究区降水离子主要来自陆源的贡献,来自海源的输入则相对较少。

(5) 不同水汽来源的离子加权平均浓度差异十分明显,其平均浓度大小顺序为:局地源 > 西风源 > 季风源,表明不同的大气环流背景和气团来源对降水化学组成具有重要影响。

参考文献:

- [1] 康世昌,丛志远. 青藏高原大气降水 and 气溶胶化学特征研究进展[J]. 冰川冻土, 2006, **28**(3): 371-379.
Kang S C, Cong Z Y. Progress in study on precipitation and aerosol chemistry in the Tibetan Plateau [J]. Journal of Glaciology and Geocryology, **28**(3): 371-379.
- [2] 李向应,秦大河,韩添丁,等. 中国西部冰冻圈地区大气降水化学的研究进展[J]. 地理科学进展, 2011, **30**(1): 3-16.
Li X Y, Qin D H, Hang T D, et al. Progress in precipitation chemistry in cryosphere regions of western China[J]. Progress in Geography, 2011, **30**(1): 3-16.
- [3] 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.
- [4] 汤洁,薛虎圣,于晓岚,等. 瓦里关山降水化学特征的初步分析[J]. 环境科学学报, 2000, **20**(4): 420-425.
Tang J, Xue H S, Yu X L, et al. The preliminary study on chemical characteristics of precipitation at Mt. Waliguan [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2000, **20**(4): 420-425.
- [5] Zhang Y L, Kang S C, Li C L, et al. Wet deposition of precipitation chemistry during 2005-2009 at a remote site (Nam co station) in central Tibetan Plateau [J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 2012, **69**(3): 187-200.
- [6] 张寅生,姚檀栋,蒲健辰,等. 青藏高原唐古拉山冬克玛底河流域水文过程特征分析[J]. 冰川冻土, 1997, **19**(3): 214-222.
Zhang Y S, Yao T D, Pu J C, et al. The features of hydrological processes in the Dongkemadi river basin, Tanggula Pass, Tibetan Plateau[J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 1997, **19**(3): 214-222.
- [7] 王廷祥. 大气冷凝水化学特性研究[D]. 上海: 复旦大学, 2012. 1-148.
Wang T X. Study on chemical characteristics of air condensation water[D]. Shanghai: Fudan University, 2012. 1-148.
- [8] 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**(3-4): 351-360.
- [9] Barrie L A, Hales J M. The spatial distributions of precipitation acidity and major ion wet deposition in North America during 1980[J]. Tellus B: Chemical and Physical Meteorology, 1984, **36**(5): 333-355.
- [10] Balasubramanian R, Victor T, Chun N. Chemical and statistical analysis of precipitation in Singapore[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2001, **130**(1-4): 451-456.
- [11] Possanzini M, Buttini P, Di Palo V. Characterization of a rural area in terms of dry and wet deposition[J]. Science of the Total Environment, 1988, **74**: 111-120.
- [12] Xu Z F, Han G L. Chemical and strontium isotope characterization of rainwater in Beijing, China[J]. Atmospheric Environment, 2009, **43**(12): 1954-1961.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] Taylor S R. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1964, **28**(8): 1273-1285.
- [16] 肖红伟,肖化云,张忠义,等. 西沙永兴岛大气降水化学特征及来源分析[J]. 中国环境科学, 2016, **36**(11): 3237-3244.
Xiao H W, Xiao H Y, Zhang Z Y, et al. Chemical characteristics and source apportionment of atmospheric precipitation in Yongxing Island [J]. China Environmental Science, 2016, **36**(11): 3237-3244.
- [17] 张学文. 气流对物质和能量输送量的垂直分布[J]. 沙漠与

- 绿洲气象, 2009, **3**(2): 1-5.
- Zhang X W. Vertical distribution of the transported quantity of material and energy by airflow [J]. Desert and Oasis Meteorology, 2009, **3**(2): 1-5.
- [18] 周晓得, 徐志方, 刘文景, 等. 中国西南酸雨区降水化学特征研究进展[J]. 环境科学, 2017, **38**(10): 4438-4446.
- Zhou X D, Xu Z F, Liu W J, *et al.* Progress in the studies of precipitation chemistry in acid rain areas of southwest China[J]. Environmental Science, 2017, **38**(10): 4438-4446.
- [19] 郭晓方, 崔阳, 王开扬, 等. 近3年太原市夏季降水的化学特征研究[J]. 环境科学, 2015, **36**(2): 388-395.
- Guo X F, Cui Y, Wang K Y, *et al.* Chemical characteristics of 3-year atmospheric precipitation in summer, Taiyuan [J]. Environmental Science, 2015, **36**(2): 388-395.
- [20] 章典, 师长兴, 假拉. 西藏降水化学分析[J]. 干旱区研究, 2005, **22**(4): 471-475.
- Zhang D, Shi C X, Jia L. Analysis on chemical composition of rainfall on the Tibet Plateau[J]. Arid Zone Research, 2005, **22**(4): 471-475.
- [21] 黎彬, 王峰. 上海青浦地区大气降水的化学特征[J]. 中国环境监测, 2016, **32**(5): 24-29.
- Li B, Wang F. Chemical characteristics of atmospheric precipitation in Qingpu district of Shanghai[J]. Environmental Monitoring in China, 2016, **32**(5): 24-29.
- [22] 效存德, 秦大河, 任贾文, 等. 冰冻圈关键地区雪冰化学的时空分布及环境指示意义[J]. 冰川冻土, 2002, **24**(5): 492-499.
- Xiao C D, Qin D H, Ren J W, *et al.* Glaciochemistry distribution in the surface snow/ice in some key regions of the cryosphere: the environmental significance [J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2002, **24**(5): 492-499.
- [23] 章典, 师长兴, 假拉. 青藏高原降水化学研究[J]. 环境科学学报, 2004, **24**(3): 555-557.
- Zhang D, Shi C X, Jia L. A study of chemical properties of rains on the Tibetan Plateau [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2004, **24**(3): 555-557.
- [24] Huang D Y, Xu Y G, Peng P A, *et al.* Chemical composition and seasonal variation of acid deposition in Guangzhou, South China: comparison with precipitation in other major Chinese cities[J]. Environmental Pollution, 2009, **157**(1): 35-41.
- [25] 艾东升, 郑祥民, 周立旻, 等. 近2年上海市夏季降水地球化学特征研究[J]. 环境科学, 2010, **31**(9): 2002-2009.
- Ai D S, Zheng X M, Zhou L M, *et al.* Geochemical character of precipitation in summer of Shanghai 2008- 2009 [J]. Environmental Science, 2010, **31**(9): 2002-2009.
- [26] 田晶, 沈振兴, 张琨, 等. 西安市春、夏季大气降水的化学组成和来源分析[J]. 西安交通大学学报, 2011, **45**(5): 108-113.
- Tian J, Sheng Z X, Zhang K, *et al.* Chemical Composition and potential sources of water-soluble compounds in atmospheric precipitation in Xi'an in spring and summer[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2011, **45**(5): 108-113.
- [27] 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**(4): 563-575.
- [28] Başak B, Alagha O. The chemical composition of rainwater over Büyük? ekmece Lake, İstanbul [J]. Atmospheric Research, 2004, **71**(4): 275-288.
- [29] 贾文雄, 李宗省. 祁连山东段降水的水化学特征及离子来源研究[J]. 环境科学, 2016, **37**(9): 3322-3332.
- Jia W X, Li Z X. Hydrochemical characteristics and sources of ions in precipitation at the east Qilian mountains [J]. Environmental Science, 2016, **37**(9): 3322-3332.

CONTENTS

Vertical Distribution and Transport of PM _{2.5} During Heavy Pollution Events in the Jing-Jin-Ji Region	XIAO Zhi-mei, XU Hong, LI Peng, <i>et al.</i> (4303)
Source Apportionment of Air Pollutants for a Typical Pollution Event in Zhaoqing	CHANG Shu-cheng, LIAO Cheng-hao, ZENG Wu-tao, <i>et al.</i> (4310)
Diurnal Variations and Source Analysis of Water-soluble Compounds in PM _{2.5} During the Winter in Liaocheng City	YI Ya-nan, HOU Zhan-fang, MENG Jing-jing, <i>et al.</i> (4319)
Emission Characteristics of Exhaust PM and Its Carbonaceous Components from China III to China IV Diesel Vehicles in Shenyang ...	ZHAO Xue-yan, WANG Jing, ZHU Sheng-nan, <i>et al.</i> (4330)
Characteristics of Heavy Metal Pollutants of PM _{2.5} from Open Burning of Municipal Solid Waste (MSW) and the Associated Exposure Health Risks	CHENG Ke, JI Wan-wan, HAO Wei-wei, <i>et al.</i> (4337)
Size Distribution Characteristics and Inhalation Exposure of Particle-Bound PAHs in an Industrial City	WANG Juan, GUO Guan-lin, QIN Ning, <i>et al.</i> (4345)
High-frequency Evolution of Urban Atmospheric Ammonia and Ammonium and Its Gas-to-Particle Conversion Mechanism in Nanjing City	SHAO Sheng-cheng, CHANG Yun-hua, CAO Fang, <i>et al.</i> (4355)
Optical Absorption Properties of Brown Carbon Aerosols in Guangzhou	LI Zhu-jie, TAN Hao-bo, ZHENG Jun (4364)
Characteristics and Source Apportionment of Ambient VOCs in Spring in Zhengzhou	ZHANG Yi-xiang, YIN Sha-sha, YUAN Ming-hao, <i>et al.</i> (4372)
Raw Materials and End Treatment-based Emission Factors for Volatile Organic Compounds (VOCs) from Typical Solvent Use Sources	LIANG Xiao-ming, CHEN Lai-guo, SUN Xi-bo, <i>et al.</i> (4382)
Source Profiles of Volatile Organic Compounds (VOCs) from Typical Solvent-based Industries in Beijing	FANG Li, LIU Wen-wen, CHEN Dan-ni, <i>et al.</i> (4395)
Emission Characteristics of IVOCs from the Combustion of Residential Solid Fuels and the Impact of Burning Temperature	LU Ya-jing, FENG Yan-li, QIAN Zhe, <i>et al.</i> (4404)
Evaluation of MACC Reanalysis Ozone Data over China Using Ground-based and AIRS Satellite Observations	WANG Run-fang, MA Xiao-dan, ZHAO Tian-liang, <i>et al.</i> (4412)
Hydrolysis of COS over MgAl Mixed Oxides Derived from Hydrotalcites	WEI Zheng, ZHANG Xin, ZHANG Feng-lian, <i>et al.</i> (4423)
Chemical Characteristics and Ionic Sources of Precipitation in the Source Region of the Yangtze River	WANG Shao-yong, HE Xiao-bo, WU Jing-kui, <i>et al.</i> (4431)
Effects of Continuous Extreme Rainfall on Water Quality of the Dongjiang River Basin	CHE Rui, LIN Shu, FAN Zhong-ya, <i>et al.</i> (4440)
Correlation Analysis of Water Quality Between Lake Inflow and Outflow: A Case Study of Poyang Lake	HUANG Dong-ling, NI Zhao-kui, ZHAO Shuang, <i>et al.</i> (4450)
Spatio-temporal Distribution Characteristics of the Water Quality in the Jinze Reservoir and Its Inflow	LIU Ming-kun, TONG Jun, HU Bo, <i>et al.</i> (4461)
Temporal and Spatial Variations in the Conductivity in Different Media in Taihu Lake, China	WANG Rui, DAI Dan, ZHANG Chi, <i>et al.</i> (4469)
Uncertainty and Sensitivity Analysis of Phosphorus Model Parameters in Large Shallow Lakes	SHI Yuan-yuan, LI Yi-ping, CHENG Yue, <i>et al.</i> (4478)
Spatio-temporal Variations in Aquatic Vegetation Cover and the Potential Influencing Factors in Lake Hongze Based on MODIS Images	LI Na, SHI Kun, ZHANG Yun-lin, <i>et al.</i> (4487)
Distribution and Pollution Assessment of Nutrients in the Surface Sediments of a Macrophyte-Dominated Zone in Lake Taihu	ZHANG Jie, WANG Yuan-sheng, GUO Xi-ya, <i>et al.</i> (4497)
Composition and Distribution of Biodegradable Compounds in the Macrophyte Dominated Zone of Lake Taihu	QI Chuang, FANG Jia-qi, ZHANG Li-min, <i>et al.</i> (4505)
Temporal and Spatial Variation of Zooplankton Community Structure and Its Relationship with Environmental Factors in Dianshan Lake, Shanghai ...	DU Cai-li, YANG Li, ZHAO Yi, <i>et al.</i> (4513)
Geochemical Characteristics and Ecological Significance of Carbon Isotopes in Groundwater Under the Influence of Different Land Use Types in Karst Areas	REN Kun, PAN Xiao-dong, ZENG Jie, <i>et al.</i> (4523)
Temporal Response of Subterranean Karst Stream Hydrochemistry to Urbanization	YANG Ying-zeng, HE Shou-yang, WU Pan, <i>et al.</i> (4532)
Hydrochemical Characteristics of Karst Groundwater in the Mountains of Northern Bazhong City, China	TANG Jin-ping, ZHANG Qiang, HU Yang, <i>et al.</i> (4543)
Removal of Fe(II), Mn(II), and NH ₄ ⁺ -N by Using δ-MnO ₂ Coated Zeolite	MA Wen-jie, CHEN Tian-hu, CHEN Dong, <i>et al.</i> (4553)
Strengthening Effect of Different Cattail Pretreatment Methods on the Denitrification of Horizontal Subsurface Flow in a Constructed Wetland	XIONG Jia-qing, LU Xue-bin, ZHENG Yu-cong, <i>et al.</i> (4562)
Short-cut Nitrification Start-up and Optimization of Operating Conditions Under Different Control Strategies	LIU An-di, ZHAO Kai-liang, LIU Hong, <i>et al.</i> (4569)
Start-up of a Three-stage PN/A Granular Sludge Reactor for Treating Wastewater with High Concentrations of Ammonia	JI Xiao-qing, QI Ze-kun, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i> (4578)
Removal of Hydrogen Sulfide Produced in a Municipal WWTP Using a Biotrickling Filter with Polypropylene Rings as the Packing Material and Microbial Community Analysis	SUN Shi-hao, JIA Ti-pei, CHEN Kai-qi, <i>et al.</i> (4585)
Characteristics and Influencing Factors of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soils from Typical Industrial Areas of Chengdu	RAN Zong-xin, CHEN Jin-yu, WANG Ya-ting, <i>et al.</i> (4594)
Absorption Characterization and the Identification of Factors Influencing Five Organophosphate Esters in Water-Soil System	HE Ming-jing, YANG Zhi-hao, WEI Shi-qiang (4604)
Adsorption and Interaction of Cu ²⁺ and Pb ²⁺ on BS-12 Amphoteric Modified Bentonites	BU Shuai-bin, MENG Zhao-fu, Sambath Yek, <i>et al.</i> (4611)
Concentration Characteristics, Source Analysis, and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in a Peak-cluster Depression Area, Southeast of Yunnan Province	HONG Tao, KONG Xiang-sheng, YUE Xiang-fei (4620)
Cd Accumulation and Risk Assessment for Arable Soils in the Karst Region of Northern Luodian, Guizhou	TANG Qi-lin, LIU Xiu-ming, LIU Fang, <i>et al.</i> (4628)
Safe Utilization of Paddy Soils Lightly Polluted with Cadmium in Western Chongqing	LI Na, HE Hong-zhou, FENG Ai-xuan, <i>et al.</i> (4637)
Accumulation of Cd in Different Crops and Screening of Low-Cd Accumulation Cultivars	CHEN Xiao-hua, SHEN Gen-xiang, BAI Yu-jie, <i>et al.</i> (4647)
Absorption and Transportation of Selenium Nanoparticles in Wheat and Rice	WANG Ya-qi, ZHU Li-na, LI Kui, <i>et al.</i> (4654)
Effects of Microplastics on the Growth, Physiology, and Biochemical Characteristics of Wheat (<i>Triticum aestivum</i>)	LIAO Yuan-chen, Nazgul-Jahitbek, LI Mei, <i>et al.</i> (4661)
Regulation and Mechanism of a Dregs Biochar Matrix Combined with Maifanite on a Soil-Ryegrass System	XIAO Liang-liang, DING Yuan (4668)
Microbial Community Structure and the Distribution of Antibiotic Resistance Genes in Soil Contaminated by Sulfamethoxazole	ZHANG Hai-feng, SHI Ming-ming, SUN Yan-mei, <i>et al.</i> (4678)
Dynamics of Antibiotic Resistance Genes During the Municipal Solid Waste Leachate Treatment	HUANG Fu-yi, ZHOU Shu-yi-dan, YAN Yi-jun, <i>et al.</i> (4685)
Effects of Manure Application Rates on the Soil Carbon Fractions and Aggregate Stability	SHAO Hui-yun, LI Zi-yue, LIU Dan, <i>et al.</i> (4691)
Effects of Irrigation and Biochar Application on the Respiratory Temperature Sensitivity of Paddy Soil	ZHOU Peng, QI Le, NIU Hai-dong, <i>et al.</i> (4700)
Response of Soil CO ₂ Emissions to Straw-returning in Citrus/Mushroom Intercropping Systems	YOU Jing, NI Jiu-pai, HUANG Rong, <i>et al.</i> (4708)
Effects of Warming and Straw Application on Soil Microbial Biomass Carbon and Nitrogen and Bacterial Community Structure	ZHANG Ting-ting, CHEN Shu-tao, WANG Jun, <i>et al.</i> (4718)
Simulated Ozone Damage on Gross Primary Productivity (GPP) in a Winter Wheat Field	XU Jing-xin, ZHENG You-fei, WANG Sheng, <i>et al.</i> (4725)
Spatial and Temporal Variations in Fertilizer Use Across Prefecture-level Cities in China from 2000 to 2015	PAN Xiao-dong, LI Pin, FENG Zhao-zhong, <i>et al.</i> (4733)