

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017.05.2016112003

石晓非, 牛贺文, 何元庆, 等. 丽江-玉龙雪山地区大气降水化学特征[J]. 环境化学, 2017, 36(5): 994-1002.

SHI Xiaofei, NIU Hewen, HE Yuanqing, et al. Characteristics of rainwater chemistry in Lijiang-Yulong Snow Mountain [J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(5): 994-1002.

## 丽江-玉龙雪山地区大气降水化学特征\*

石晓非<sup>1,2</sup> 牛贺文<sup>2\*\*</sup> 何元庆<sup>1,2\*\*</sup> 齐翠珊<sup>1,2</sup> 蒲焘<sup>2</sup> 史晓宜<sup>1,2</sup>

(1. 兰州大学资源环境学院, 西部环境教育部重点实验室, 兰州, 730000;

2. 中国科学院西北生态环境资源研究院, 冰冻圈科学国家重点实验室, 兰州, 730000)

**摘要** 2014年6—8月分别对丽江-玉龙雪山索道区, 甘海子, 丽江市区, 龙蟠镇等4个地区进行降水采集, 共采集87个样品, 对主要化学离子( $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ )电荷浓度进行分析. 结果表明, 离子总浓度丽江市区>龙蟠镇>甘海子>索道区. 阳离子含量最高的为 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{NH}_4^+$ , 阴离子含量最高的为 $\text{SO}_4^{2-}$ . 分析1997—2014年丽江降水离子含量,  $\text{SO}_4^{2-}$ 与 $\text{NO}_3^-$ 的比值逐年下降, 表明旅游业和交通运输业对丽江大气环境质量影响显著. 采用主因子分析法进行分析,  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 在第一因子中为高载荷, 受人类污染的影响,  $\text{Na}^+$ 与 $\text{K}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 在第二因子中高载荷, 受海洋源影响.  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 在第三因子中高载荷, 受陆地源影响.

**关键词** 丽江-玉龙雪山, 雨水化学, 人类活动.

## Characteristics of rainwater chemistry in Lijiang-Yulong Snow Mountain

SHI Xiaofei<sup>1,2</sup> NIU Hewen<sup>2\*\*</sup> HE Yuanqing<sup>1,2\*\*</sup> QI Cuishan<sup>1,2</sup> PU Tao<sup>2</sup> SHI Xiaoyi<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Western China's Environmental Systems, Ministry of Education, Lanzhou University, Lanzhou, 730000, China;

2. Northwest Institute of Eco-Environment and Resources, Chinese Academy Sciences, Lanzhou, 730000, China)

**Abstract:** From June to August of 2014, a total of 87 rainwater samples were collected from glacial park (at Yulong Snow Mountain), Ganhaizi Basin, Lijiang City and Longpan Town. The major ions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) of the samples were analyzed. The results showed that the total ion concentration decreased in the following order: Lijiang City > Longpan Town > Ganhaizi Basin > glacial park.  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{NH}_4^+$  had the highest concentrations among cations, and  $\text{SO}_4^{2-}$  was the dominant anion. In addition, our result showed that the ratio of  $\text{SO}_4^{2-}$  to  $\text{NO}_3^-$  decreased gradually in rainwater from 1997 to 2014, indicating that transportation and tourism had a great impact on the quality of atmospheric environment in Lijiang city. We also used factor analysis methods to investigate the source of chemical ions in the precipitation. We found that  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  were high loaded in the first factor. They were closely related to anthropogenic emissions.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  were high loaded in the second factor. They were mainly originated from sea salt particulates.  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  were high loaded in the third factor. They were mainly from local dust.

**Keywords:** Lijiang-Yulong Snow Mountain, rainwater chemistry, anthropogenic activities.

2016年11月20日收稿(Received: November 20, 2016).

\* 冰冻圈变化及其影响研究(973项目)(2013CBA01801)和国家自然科学基金委员会创新研究群体科学基金(41421061)资助.

**Supported by** the Major National Science Research Program (973 Program) (2013CBA01801) and National Natural Science Foundation of China (41421061).

\* \* 通讯联系人, Tel: 0931-4967371. E-mail: niuhw@lzb.ac.cn, yqhe@lzb.ac.cn

**Corresponding author**, Tel: 0931-4967371. E-mail: niuhw@lzb.ac.cn, yqhe@lzb.ac.cn

大气降水化学是研究大气中物质成分变化的有效手段,它能准确反应当地大气质量的现状,是监测人类活动对大气环境影响的重要依据<sup>[1-3]</sup>.人类活动及自然界都不断地向大气排放各种各样的物质,当大气中某种物质的浓度超过了正常水平而对人类、生态或其他环境要素产生不良效应时,就构成了大气污染<sup>[4]</sup>.而降水能够稀释大气中多种种类的气体和气溶胶<sup>[5]</sup>,大气降水中的化学组成不仅揭示了其所在地区的人类污染影响,更传达了大气气溶胶的远距离传输过程以及对整个生态系统的影响<sup>[6]</sup>.大气降水化学是对污染组分的来源、其在大气中的化学行为和浓度以及将它们清除的机制的研究,为制定控制措施提供有力的科学依据<sup>[4]</sup>.

近年来,越来越多的研究者通过研究降水化学来分析地区型的实际状态及酸雨酸化程度<sup>[7-8]</sup>.从20世纪80年代以来,一些北美<sup>[9-10]</sup>和欧洲<sup>[7,11]</sup>的研究者对降水化学进行了系统的研究.数十年来,东亚地区重工业的崛起,在带动经济快速发展的同时,大规模化石燃料的燃烧使得大气中 $\text{SO}_2$ 和 $\text{NO}_x$ 急剧上升,加重了环境污染.为了进一步探究我国的大气污染与酸雨过程,诸多研究者分别对我国的京津冀地区<sup>[12-14]</sup>、长江沿岸地区<sup>[15-17]</sup>、珠江流域<sup>[18-20]</sup>、西南地区<sup>[21-22]</sup>、西北地区<sup>[23-24]</sup>及青藏高原<sup>[25-26]</sup>进行了综合研究.详细阐述和分析了降水酸化形式、化学组成特征、时空分布及酸化机理.西南地区已成为我国四大酸雨区之首,云南省近年来经济特别是旅游业的蓬勃发展对生态环境造成了显著的影响.丽江市作为云南省重要的旅游城市,其环境质量与生态健康同样不可忽视.

在以往的研究中,对于丽江地区的降水化学特征进行了不同程度的探讨.李宗省等对丽江的大气降水和雪坑中的常量离子做了初步分析<sup>[27-29]</sup>.朱国锋等对玉龙雪山地区不同水体的化学特征进行了详细的研究<sup>[30-32]</sup>.牛贺文等对降水化学的组成进行了补充并延长采样期进行了季风期和非季风期的离子变化研究<sup>[33-36]</sup>.但是对于降水化学的时空分布特征的研究并不多.本研究通过对丽江地区(丽江-玉龙雪山索道区、甘海子、丽江市区、龙蟠镇)不同海拔地区和不同时间段降水样品中阴阳离子含量进行系统分析,从而探究其人类污染源及时空变异性.

## 1 材料与方法(Materials and methods)

### 1.1 研究区概况

玉龙雪山( $26^{\circ}59' - 27^{\circ}17' \text{ N}$ ,  $100^{\circ}04' - 100^{\circ}15' \text{ E}$ )位于我国一二级阶梯交界处(图1),青藏高原东南部,横断山脉的最南端,是中国纬度最低的雪山,也是欧亚大陆距赤道最近的海洋性冰川.该地区地形复杂,由于地震、滑坡、泥石流等自然灾害频发,山上发育陡坡及活断层.玉龙雪山为一南北宽35 km,东西长18 km的褶皱断块山,主峰扇子陡海拔5596 m.地貌格局主要受南北向的断裂控制.玉龙雪山东麓从北向南依次为大具盆地、甘海子洼地和丽江盆地.同时该区地貌还受北北西向和北北东向的两组断裂控制,形成了金沙江石鼓-龙蟠宽谷盆地(称“长江第一湾”).山上共发育现代冰川15条,包括山谷冰川、冰斗冰川和悬冰川等各类冰川,总覆盖面积7.67  $\text{km}^2$ .位于玉龙雪山东坡的白水1号冰川是本区最大的冰川,长2.7 km,面积1.52  $\text{km}^2$ ,冰舌部分裂隙密布,支离破碎,冰川运动速度较快,崩塌较为强烈.

丽江市( $27^{\circ}10' - 27^{\circ}40' \text{ N}$ ,  $100^{\circ}07' - 100^{\circ}10' \text{ E}$ )坐落于玉龙雪山南端25 km处,总人口1244769人(第六次人口普查).自1996年以来,旅游业的蓬勃发展带动了丽江经济的快速发展,成为经济发展的主导因素.2007年玉龙雪山冰川景区成为国家首批5A级景区,1997年丽江古城被列入世界文化遗产名录.现如今,丽江及周边地区已形成“二山,一城,一湖,一江,一文化,一风情”的综合旅游景区<sup>[37]</sup>,据不完全统计,丽江每年接待国内外游客四百五十万人次,成为云南省旅游发展的新标杆.丽江地区多年平均气温为12.6度,年均降水量853.6 mm,每年的5月—10月为季风期,受西南和东南季风的影响,降雨量大,气温相对较凉爽,每年的11月—次年的4月为非季风期,主要受西风环流南支和青藏高原冬季风控制,气温相对较低,降水量较小.2010年,玉龙雪山大索道恢复运行,索道全长2914 m,垂直高差1150 m,起点下部站海拔3356 m,终点上部站海拔4506 m,是我国海拔最高的旅游客运索道之一.

甘海子盆地位于玉龙雪山的东部,海拔约3046 m,是观赏玉龙雪山的好场地.近年来,该地区相继建成大型高尔夫球场与冰川博物馆,吸引众多游客前来观光.由于地形相对开阔,该区建有多个大型停车场,成为玉龙雪山旅游游客主要停靠与集散地.

龙蟠镇位于玉龙雪山西南部,金沙江东畔,海拔约 2000 m.近年来,随着丽江旅游业的快速发展,带动周边各县镇逐步发展.

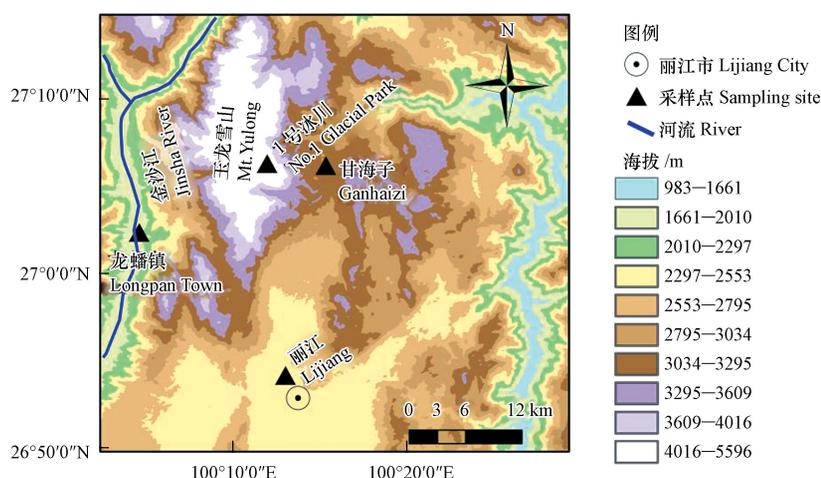


图 1 研究区位置及采样点分布

Fig.1 The location of study area and the sampling sites

## 1.2 样品采集与分析方法

2014 年 6 月至 8 月,分别在玉龙雪山索道区(索道上部站),甘海子盆地,丽江市区和龙蟠镇采集雨水样品共 87 个,每个样品采集都为一次完整的降水事件.采样时,将直径为 20 cm,高为 1.5 m 的铁皮桶置于地面,将聚乙烯保鲜膜覆盖在桶口上.降雨开始时,雨水会聚集在保鲜膜上,结束后,将雨水倒入干净的聚乙烯瓶子里,雨水收集和操作过程中都戴一次性手套.之后所有样品都冷冻保存在中科院玉龙雪山冰川与环境观测研究站冰柜里.样品以冷冻状态运至中国科学院西北生态环境资源研究院进行实验分析.阳离子( $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ )和阴离子( $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ )分别用 Dionex 300 和 Dionex 600 离子色谱仪进行分析,检测限为 0.01—0.05  $\text{ueq} \cdot \text{L}^{-1}$ .由于本实验测量时未进行碳酸氢根的测量,因此离子平衡可能与理想状态存在一定差距.

主因子分析法是将相关性较强的变量归在同一类,从而分析各变量间的相似性及控制因素的方法,是离子分析中常用的方法.主因子分析法最重要的就是降维,把多指标转化为少数几个指标,其中每个综合指标都能反映原始数据的大部分信息,且互不重复.相关性分析是对多个具备相关性变量进行分析,从而衡量其密切程度的方法,是研究离子间相互关系及离子来源的重要方法.

## 2 结果与讨论(Results and discussion)

### 2.1 离子的空间变化特征

如表 1 所示,丽江-玉龙雪山地区大气降水中总离子浓度为丽江市>龙蟠镇>甘海子>索道区. $\text{NH}_4^+$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  分别为含量最高的阳离子和阴离子,这与泰山地区的离子含量相似<sup>[38]</sup>,大气降水中过高的  $\text{NH}_4^+$  说明该地区  $\text{NH}_4^+$  的污染源较强,可能与丽江地区的农业生产和化肥的使用<sup>[37]</sup>等人类活动有关.其次最高的阳离子为  $\text{Ca}^{2+}$ ,丽江-玉龙雪山地区石灰岩广布,致使大气降水中含有丰富的碳酸盐,是  $\text{Ca}^{2+}$  偏高的主要原因.丽江市区和龙蟠镇地区的阳离子以  $\text{Ca}^{2+}$  为主,其次为  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{K}^+$  和  $\text{Na}^+$  含量偏低.4 个采样区中,阴离子浓度序列均为  $\text{SO}_4^{2-}$ > $\text{NO}_3^-$ > $\text{Cl}^-$ ,区域内除了地壳微粒等自然因素外,近年来丽江旅游业的发展等人为因素也使得  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  在降水中的含量增加.

图 2 为索道区(4506 m)、甘海子(3046 m)、丽江市区(2395 m)和龙蟠镇(2000 m)常量离子的空间分布图.由图 2 可知, $\text{Na}^+$  在索道区含量达到最大值,丽江市区高于甘海子和龙蟠镇. $\text{Cl}^-$  的含量索道区最高,其次随海拔降低而逐渐升高.一般  $\text{Na}^+$  被认为为海洋源和陆地源两种来源方式, $\text{Na}^+$  含量高于  $\text{Cl}^-$ ,而过多的  $\text{Na}^+$  很可能是含有  $\text{Na}^+$  的岩石经过风化,使得大气中  $\text{Na}^+$  含量升高<sup>[33]</sup>,索道区海拔高,风力大,石

灰岩裸露面积较大,促使含  $\text{Na}^+$  的微粒更多的进入大气中.丽江市离子总含量相对较大,因此各离子含量较高. $\text{K}^+$  的含量在甘海子为最低值,丽江市和龙蟠镇地区含量接近且偏大,大气降水中  $\text{K}^+$  以海洋源为主,但仍有局地源的影响,硅酸盐矿物的风化以及植被系统或农业活动都会增加降水中  $\text{K}^+$  离子的含量<sup>[39]</sup>. $\text{NO}_3^-$  在索道区含量最小,甘海子、丽江市区和龙蟠镇含量较接近,说明索道区海拔高,大气污染相对较小. $\text{NH}_4^+$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  含量最大值出现在丽江市区,海拔较高的索道区和甘海子含量较小. $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  为人类活动影响的离子<sup>[29]</sup>,因此越靠近人类活动区,离子含量越高.近年来丽江市经济特别是旅游业的快速发展,旅游人数和交通工具的急增以及服务于旅游业的化石燃料的燃烧,使得大气中  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  含量明显增高. $\text{Ca}^{2+}$  在丽江市区达到最大值,在索道区和甘海子含量接近且较低. $\text{Ca}^{2+}$  的来源主要为陆地源,海拔较高地区岩石裸露,碳酸盐和蒸发盐风化物及碱土金属的硅酸盐风化程度高,山谷风盛行,有利于大气中  $\text{Ca}^{2+}$  的富集<sup>[39]</sup>,但由于海拔较高地区大气降水中离子总含量较低,因此在索道区  $\text{Ca}^{2+}$  的含量最低. $\text{Mg}^{2+}$  的含量随海拔下降而逐渐上升,在龙蟠镇达到最大值. $\text{Mg}^{2+}$  以陆源贡献为主,其浓度高低与区域小气候密切相关,海盐离子对于  $\text{Mg}^{2+}$  也有一定的贡献<sup>[39]</sup>.

表 1 丽江-玉龙雪山地区大气降水中主要离子浓度 ( $\text{ueq}\cdot\text{L}^{-1}$ )

Table 1 Ion concentrations in rainwater in Lijiang-Yulong Snow Mountain region

		$\text{Na}^+$	$\text{NH}_4^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	总离子浓度
索道区	平均值	4.48	29.23	1.31	1.88	14.27	2.64	6.25	1.49	
	最大值	16.70	64.47	4.69	14.43	63.92	8.06	22.30	4.49	61.07
	最小值	0.40	13.46	0.23	0.37	0.78	0.30	0.55	0.15	
甘海子	平均值	1.04	26.92	0.59	4.24	14.50	0.61	7.66	5.50	
	最大值	3.10	56.25	1.85	13.26	33.08	1.82	25.07	13.24	61.55
	最小值	0.13	9.02	0.15	1.08	4.61	0.18	1.05	1.73	
丽江市	平均值	3.70	35.25	1.96	6.82	39.20	1.19	17.34	5.70	
	最大值	9.95	80.69	7.49	31.05	181.08	4.95	89.00	15.36	111.16
	最小值	0.65	2.18	0.31	0.80	4.03	0.22	1.44	0.00	
龙蟠镇	平均值	1.92	21.20	1.92	10.66	30.00	1.60	11.05	6.21	
	最大值	14.94	56.81	7.45	35.10	74.12	12.28	40.88	17.82	84.56
	最小值	0.06	1.17	0.34	1.57	7.07	0.17	0.93	0.08	

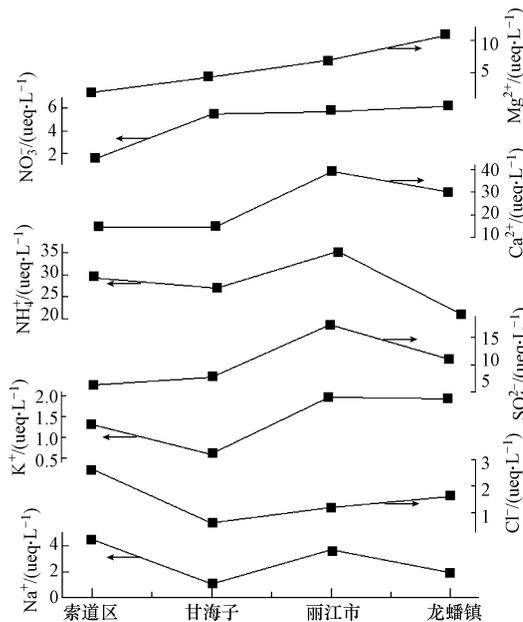


图 2 丽江地区降水中离子浓度空间分布

Fig.2 Spatial distribution of ion concentrations in rainwater in Lijiang-Yulong snow mountain region

表2列出了丽江同深圳<sup>[40]</sup>、北京<sup>[41]</sup>和拉萨<sup>[42]</sup>,以及玉龙雪山同天山和珠峰的降水离子含量的比较.离子浓度为北京>深圳>拉萨>丽江,天山高山站>玉龙雪山>珠峰.北京、深圳为城市发达人口稠密区,污染相对较严重,因此降水离子含量较高,拉萨和丽江地区人口较少,海拔较高,污染较小.北京地区NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的含量为4个城市之最,这与人类活动密切相关.深圳地区Na<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>含量达到最高,这可能与其靠近海洋,降水水汽的来源有关.拉萨地区Ca<sup>2+</sup>含量都高于其他地区,这是由于拉萨为内陆偏远地区,靠近沙漠戈壁,地表岩石风化程度大,开阔空旷土地面积大,空气中Ca<sup>2+</sup>含量高.丽江地区NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的含量低于北京和深圳,但高于拉萨,表明其环境污染程度要高于拉萨,这与丽江旅游业的发展密切相关.天山身居内陆,降水量小,空气相对干燥,风沙扬尘等天气较多,因此离子含量相对玉龙雪山高<sup>[5]</sup>,珠峰为世界最高峰,海拔高,空气稀薄洁净,大气中离子含量小.天山高山站的NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的总含量高于丽江,说明天山地区较玉龙雪山地区污染严重<sup>[43]</sup>.

表2 丽江及我国其他地区降水主要离子含量(ueq·L<sup>-1</sup>)

Table 2 Ion concentrations in rainwater in Lijiang and the other regions in China

	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
丽江	3.70	35.25	1.96	6.82	39.20	1.19	17.34	5.70
深圳 <sup>[40]</sup>	40.3	35.2	7.2	9.7	77.7	37.9	74.3	22.1
北京 <sup>[41]</sup>	16.3	234.0	12.0	33.8	191.2	31.5	248.9	94.1
拉萨 <sup>[42]</sup>	11.20	14.3	5.14	10.90	197.40	9.70	5.20	6.90
玉龙雪山	4.48	29.23	1.31	1.88	14.27	2.64	6.25	1.49
天山高山站 <sup>[5]</sup>	19.02	25.17	4.00	18.14	174.19	16.47	52.97	9.63
珠峰 <sup>[43]</sup>	0.41	0.34	0.15	0.23	1.71	1.02	0.72	1.14

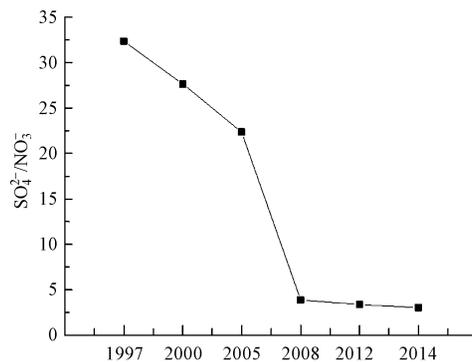
## 2.2 离子的时间变化特征

为了进一步研究丽江地区大气降水化学特征,我们进行了长时间尺度的分析.表3为1997—2014年丽江降水中各离子含量的年际变化.由表3可知,丽江降水中Na<sup>+</sup>和K<sup>+</sup>在2005年达到最大值,之后有所下降,Mg<sup>2+</sup>除了2005年含量偏低以外,其他年份基本呈稳定趋势.Ca<sup>2+</sup>和Cl<sup>-</sup>含量呈明显下降趋势,Ca<sup>2+</sup>含量的下降可能与丽江地区近年来工业粉尘排放减少,城市发展,绿化面积增加有关<sup>[40]</sup>.SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含量2005年达到最大值,之后逐渐下降.自2000年以来,丽江市工业得到快速发展,工业总产值由2000年的104864万元增长至2008年的571368万元,主要工业产品为原煤,焦炭,有色金属,水泥和化肥<sup>[37]</sup>.工业的生产向大气中排放大量的污染物质,对丽江的大气质量产生影响.但近年来,在宏观经济下行的背景下,受停产整顿政策性经济影响,全市整体工业生产下滑<sup>[37]</sup>,工业发展速度的降低使得丽江市的大气质量有所改善,2008年之后,降水中SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的含量逐渐下降.NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的含量在2008年达到最大值,之后稍有下降.自21世纪以来,丽江市旅游业发展势头强劲,旅游配套设施服务水平和接待能力提升.至2014年,全市已有星级宾馆258家,A级旅游景点18家,旅游人数持续增长,由2000年的322.1万人次增长至2014年的2663.81万人次,同时与旅游业相配套的公路和航空等交通运输业不断发展,客运量及旅客周转人数逐年上升<sup>[37]</sup>.旅游业和交通运输业的发展使得大气中NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的含量大幅度增加.近年来,丽江市为建设国家一流旅游度假城市,更加注重环境质量的改善,采取了一系列的环保措施,例如越来越多的景区中限制私家车及旅游大巴的驶入,改为景区统一的节能观光游览车.节能减排使得大气中NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的排放得到一定的缓解.但丽江旅游业整体的快速发展,对丽江地区的环境质量仍是个不小的挑战.图3为丽江市1997年到2014年降水中SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的变化.丽江市的大气降水中SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>与NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的含量比值从1997年的32.34一直下降到2014年的3.04.说明SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>离子不再是主导降水的酸性离子,丽江地区的污染类型由硫酸型向硫酸硝酸复合型转化.表明丽江地区的NO<sub>x</sub>污染物相对于SO<sub>2</sub>污染物越来越严重.据资料统计,2012到2014这三年间,丽江市氮氧化物的排放量总共为36887t,远远超过二氧化硫的排放量22023t.NO<sub>x</sub>污染的问题将会越来越突出,需要采取更加合理有效的措施进行治理.

表 3 丽江降水离子含量年际变化(ueq·L<sup>-1</sup>)

Table 3 Inter-annual variations of ion concentrations in rainwater in Lijiang

	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
1997 <sup>[29]</sup>	1.74	2.56	8.33	100.00	25.35	52.08	1.61
2000 <sup>[29]</sup>	2.17	1.28	5.83	37.50	28.20	31.25	1.13
2005 <sup>[39]</sup>	6.96	3.59	1.67	48.50	9.01	97.30	4.35
2008 <sup>[44]</sup>	4.35	3.33	7.50	52.00	5.63	31.88	8.23
2012 <sup>[33]</sup>	0.98	2.01	10.90	50.10	2.04	23.70	7.00
2014	3.7	1.96	6.82	39.2	1.19	17.34	5.7

图 3 丽江市降水中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的变化Fig.3 Variation of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup> of rainwater in Lijiang

### 2.3 离子的关系和来源

为了研究降水中阴阳离子之间的潜在联系,从而进一步探讨其来源机制,对降水中主要离子组分做了主因子分析.由表 4 可知,3 个主因子的方差贡献率分别为 51.19%、29.06%、13.25%,累积贡献率为 93.51%.NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 在第一因子中为高载荷,代表了人类污染的影响.NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的相关性系数分别为 0.542 和 0.676,3 种离子同为人为污染离子,主要为大气中酸性物质(HNO<sub>3</sub>和 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)和碱性物质(NH<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O 和 铵盐等)发生中和反应的结果<sup>[44]</sup>.近年来丽江农业,工业,特别是旅游业的发展,汽车尾气以及化石燃料的燃烧,化肥在农业生产活动中的使用,使得大气中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 含量不断升高,经济的发展对环境的影响显著,需要进一步加强重视.Na<sup>+</sup> 与 K<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup> 在第二因子中高载荷,代表了海洋源的影响.Na<sup>+</sup> 与 K<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup> 相关系数分别为 0.902 和 0.939,可能是大气的远距离传输使得海盐离子到达丽江地区,再通过大气降水进行湿沉降.Ca<sup>2+</sup> 与 Mg<sup>2+</sup> 在第三因子中高载荷,两者相关性系数为 0.830,一般认为两种离子的来源为陆源,丽江地区石灰岩广布,使得大气中存在大量的含有 Ca<sup>2+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup> 的微粒,同时 Ca<sup>2+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup> 对降水中中和反应的发生具有一定的贡献.表 5 中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 的相关性在置信度 <0.001 的条件下分别为 0.500 和 0.414, Mg<sup>2+</sup> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的相关性系数在置信度 <0.001 的条件下为 0.487,这主要是由于大气降水中的酸性物质 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 HNO<sub>3</sub> 与 Ca<sup>2+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup> 等碱性物质发生化学反应造成的<sup>[45]</sup>.

表 4 离子浓度的主因子分析

Table 4 Factor analysis of ion concentrations in rainwater

	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	方差贡献率/%
因子 1	-0.144	0.896	0.332	0.165	0.458	-0.020	0.961	0.900	51.19
因子 2	0.944	0.056	0.762	0.127	0.102	0.942	-0.048	0.041	29.06
因子 3	0.248	0.353	0.383	0.967	0.864	-0.173	0.034	0.370	13.25

表 5 离子浓度的相关性分析

Table 5 Correlation analysis of ion concentrations in rainwater

	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Na <sup>+</sup>	1							
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.225	1						
K <sup>+</sup>	0.902 **	0.365	1					
Mg <sup>2+</sup>	0.184	0.356	0.304	1				
Ca <sup>2+</sup>	0.384 *	0.306	0.411 *	0.830 **	1			
Cl <sup>-</sup>	0.939 **	0.342	0.882 **	0.124	0.224	1		
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.356	0.542 **	0.380 *	0.414 *	0.500 **	0.271	1	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.171	0.676 **	0.243	0.487 **	0.291	0.24	0.494 **	1

\*\* 表示置信度<0.001 Confidence level<0.001; \* 表示置信度<0.05 Confidence level<0.05

### 3 结论 (Conclusion)

丽江-玉龙雪山地区大气降水中离子浓度为丽江市>龙蟠镇>甘海子>索道区,表明丽江地区降水离子含量与人类活动密切相关.其中 Ca<sup>2+</sup>和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>为含量较高的阳离子,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>为含量最高的阴离子,这与该区的石灰岩分布的地质条件和人类活动有关.Na<sup>+</sup>在索道区含量达到最大值,丽江市区高于甘海子和龙蟠镇.Cl<sup>-</sup>的含量索道区最高,其次随海拔降低而逐渐升高.K<sup>+</sup>的含量在甘海子为最低值,丽江市和龙蟠镇地区含量接近且偏大.SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>含量在丽江市区达到最高,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>含量随海拔的降低而逐渐升高.Ca<sup>2+</sup>在丽江市区含量最大,索道地区最小.Mg<sup>2+</sup>的含量随海拔降低而逐渐升高.

1997—2014年丽江降水中Na<sup>+</sup>和K<sup>+</sup>在2005年达到最大值,之后有所下降.Ca<sup>2+</sup>的含量明显下降,可能与丽江城市发展和绿化面积的增加有关.SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含量整体偏高,2005年之后有所下降,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>含量先上升后稍有下降.这与丽江工业和旅游业的发展密切相关.SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的比值大幅度下降,表明旅游业及交通运输业的发展对丽江的大气质量产生越来越大的影响,丽江市污染由硫酸型向硫酸硝酸复合型转变.

丽江大气降水中的主要离子分为3个因子,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>在第一因子中为高载荷,代表了人类污染的影响.Na<sup>+</sup>与K<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>在第二因子中高载荷,代表了海洋源的影响.Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>在第三因子中高载荷,两者相关性强,丽江石灰岩广布,这是岩石风化物进入大气所致.

### 参考文献 (References)

- [1] GALLOWAY J N, LIKENS G E, KEENE W C, et al. The composition of precipitation in remote areas of the world[J]. Journal of Geophysical Research, 1982, 87(NC11):128-130.
- [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.  
KANG S C, CONG Z Y. Progress in study on precipitation and aerosol chemistry in the Tibetan Plateau[J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2006, 28(3):371-379(in Chinese).
- [3] 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, HAN T D, et al. Progress in precipitation chemistry in cryosphere regions of western China[J]. Progress in Geography, 2011, 30(1):3-16(in Chinese).
- [4] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学[M]. 北京:高等教育出版社,2006.  
TANG X Y, ZHANG Y H, SHAO M. Atmospheric environmental chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 2006(in Chinese).
- [5] ZHAO Z P, TIAN L D, FISCHER E, et al. Study of chemical composition of precipitation at an Alpine site and a rural site in the Urumqi River Valley, eastern Tien Shan, China[J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(39):8934-8942.
- [6] MPHEPYA J N, PIENAAR J J, GALY-LACAUX C, et al. Precipitation chemistry in semi-arid areas of Southern Africa: A case study of a rural and an industrial site[J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 2004, 47(1):1-24.
- [7] AL-MOMANI I F, ATAMAN O Y, ANWARI M A, et al. Chemical composition of precipitation near an industrial area at Izmir, Turkey [J]. Atmospheric Environment, 1995, 29(10):1131-1143.
- [8] 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):266-281.  
WANG W X, XU P J. Research progress in precipitation chemistry in China[J]. Progress in Chemistry, 2009, 21(2):266-281(in Chinese).

- [ 9 ] ZENG Y, Hopke P K. A study of the sources of acid precipitation in Ontario, Canada[J]. *Atmospheric Environment*, 1989, 23(7): 1499-1509.
- [10] ITO M, MITCHELL M J, DRISCOLL C T. Spatial patterns of precipitation quantity and chemistry and air temperature in the Adirondack region of New York[J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36(6):1051-1062.
- [11] Alastuey A, Querol X, Chaves A, et al. Bulk deposition in a rural area located around a large coal-fired power station, northeast Spain. [J]. *Environmental Pollution*, 1999, 106(3):359-367.
- [12] 汤洁, 徐晓斌, 巴金, 等. 近年来京津地区酸雨形势变化的特点分析—气溶胶影响的探讨[J]. *中国科学院大学学报*, 2007, 24(5):667-673.  
YANG J, XU X B, BA J, et al. Trend of precipitation acidity in Beijing-Tianjin region—The implication of particle abatement effort[J]. *Journal of the Graduate School of the Chinese Academy of Sciences*, 2007, 24(5):667-673(in Chinese).
- [13] 徐梅, 郑勇, 易笑园. 天津市酸雨及其成因初探[J]. *气象科技*, 2007, 35(6):792-796.  
XU M, ZHENG Y, YI, X, Y. Study of acid rain in Tianjin and its formation causes[J]. *Meteorological Science and Technology*, 2007, 35(6):792-796(in Chinese).
- [14] 胡敏, 张静, 吴志军. 北京降水化学组成特征及其对大气颗粒物的去除作用[J]. *中国科学*, 2005, 35(2):169-176.  
HU M, ZHANG J, WU Z J. Chemical composition of precipitation in Beijing and its effect on atmospheric particulate matter removal[J]. *Science in China*, 2005, 35(2):169-176(in Chinese).
- [15] 文涛, 袁丽清, 李萍. 长沙市酸雨的特点及防治措施研究[J]. *华南师范大学学报自然科学版*, 2008(3):89-94.  
WEN T, YUAN H Q, LI P. Features and countermeasures of acid rain in Changsha City[J]. *Journal of South China Normal University*, 2008(3):89-94 (in Chinese).
- [16] 巴金, 汤洁, 王淑凤, 等. 重庆地区近 10 年酸雨时空分布和季节变化特征分析[J]. *气象*, 2008, 34(9):81-88.  
BA J, TANG J, WANG S F, et al. Analysis of spatio-temporal distribution and seasonality of acid rain in Chongqing from 1997 to 2006[J]. *Meteorological Monthly*, 2008, 34(9):81-88(in Chinese).
- [17] 沙晨燕, 何文珊, 童春富, 等. 上海近期酸雨变化特征及其化学组分分析[J]. *环境科学研究*, 2007, 20(5):31-34.  
SHA C Y, HE W S, DONG C F, et al. Analysis on the variation of acidity and chemical compositions of rainwater in Shanghai[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2007, 20(5):31-34(in Chinese).
- [18] 刘辰, 何凌燕, 牛彧文, 等. 深圳降水中低分子量有机酸对降雨酸性的贡献[J]. *环境科学研究*, 2007, 20(5):20-25.  
LIU C, HE L Y, NIU Y W, et al. Wet deposition of low molecular weight carboxylic acids in Shenzhen[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2007, 20(5):20-25(in Chinese).
- [19] 陈伯通, 罗建中, 冯爱坤. 广州地区酸雨状况及其影响因素探讨[J]. *环境污染与防治*, 2006, 28(2):112-115.  
CHEN B T, LUO J Z, FENG A K. Acid raining in Guangzhou area[J]. *Environmental pollution and control*, 2006, 28(2):112-115(in Chinese).
- [20] 刘君峰, 宋之光, 许涛. 广州地区雨水化学组成与雨水酸度主控因子研究[J]. *环境科学*, 2006, 27(10):1998-2002.  
LIU J F, SONG Z G, XU T. Study on ionic composition of rainwater at Guangzhou and the primary factors of rainwater acidity[J]. *Environmental Science*, 2006, 27(10):1998-2002(in Chinese).
- [21] 马丽雅, 王斌, 杨俊国. 四川省酸雨时空分布特征[J]. *环境科学与管理*, 2008, 33(4):26-29.  
MA L Y, WANG B, YANG J G. Spatial-temporal distribution of acid rain in Sichuan Province [J]. *Environmental Science and Management*, 2008, 33(4):26-29(in Chinese).
- [22] 高一, 卫滇萍, 等. 贵州省 2002 年酸雨污染情况分析[J]. *地球与环境*, 2005, 33(1):59-62.  
GAO Y, WEI D P, et al. 2002 acid rain pollution in Guizhou province—A circumstance analysis[J]. *Earth and Environment*, 2005, 33(1): 59-62(in Chinese).
- [23] 刘新春, 何清, 霍文, 等. 新疆城市酸雨分布特征及变化趋势分析[J]. *水土保持研究*, 2009, 16(1):115-120.  
LIU X C, HE Q, HUO W, et al. Analysis of distribution and variation trend of acid rain in the cities of Xin Jiang[J]. *Research on Soil and water conservation*, 2009, 16(1):115-120(in Chinese).
- [24] 陈伟. 嘉峪关市降水偏碱性的成因初探[J]. *中国环境监测*, 2006, 22(2):72-74.  
CHEN W. Research on decline alkalinity of the precipitation factors in Jiayuguan [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2006, 22(2):72-74(in Chinese).
- [25] 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(in Chinese).
- [26] 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(in Chinese).
- [27] 李宗省, 何元庆, 贾文雄, 等. 丽江市夏季降水化学组成分析[J]. *环境科学*, 2009, 30(2):362-367.  
LI Z X, HE Y Q, JIA W X, et al. Analysis on chemical compositions of rainwater in Summer, Lijiang City, China[J]. *Environmental*

- Science, 2009, 30(2):362-367 (in Chinese).
- [28] 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[J].地理学报,2007,62(9):992-1001.  
LI Z X, HE Y Q, PANG H X, et al. Source of major anions and cations of snowpacks in the typical monsoonal temperate glacial region of China[J]. Acta Geographica Sinica, 2007, 62(9):992-1001 (in Chinese).
- [29] 李宗省,何元庆,院玲玲,等.丽江市降水中常量离子的化学特征[J].环境化学,2008,27(5):648-652.  
LI Z X, HE Y Q, YUAN L L, et al. Chemical characteristics on major ions of rainwater in Lijiang City[J]. Environmental Chemistry, 2008, 27(5):648-652 (in Chinese).
- [30] 朱国锋,何元庆,蒲焘,等.夏季玉龙雪山地区不同水体常规阴离子特征及其来源分析[J].环境科学,2011,32(3):626-631.  
ZHU G F, HE Y Q, PU T. Character and sources of conventional anion in different water bodies on the summer in Yulong Snow Mountain Area[J]. Environmental Science, 2011, 32(3):626-631 (in Chinese).
- [31] 朱国锋,何元庆,蒲焘,等.夏季玉龙雪山及丽江盆地水体主要无机离子特征[J].地理科学进展,2011,30(7):868-874.  
ZHU G F, HE Y Q, PU T. Characteristics of different water bodies in summer over Yulong Snow Mountain Area[J]. Progress in Geography, 2011, 30(7):868-874 (in Chinese).
- [32] 朱国锋,蒲焘,何元庆,等.雨季玉龙雪山白水1号冰川表层雪中无机离子特征及环境意义[J].自然资源学报,2013,28(4):678-686.  
ZHU G F, PU T, HE Y Q. Inorganic ion characteristics and climatic-environmental significance of rainy season surface snow in Baishui Glacier No.1, Yulong Snow Mountain, China[J]. Journal of Natural Resources, 2013, 28(4):678-686 (in Chinese).
- [33] NIU H W, HE Y Q, LU X X, et al. Chemical composition of rainwater in the Yulong Snow Mountain region, southwestern China[J]. Atmospheric Research, 2014, 144(3):195-206.
- [34] NIU H W, Kang S C, SHI X F, et al. Water-soluble elements in snow and ice on Mt. Yulong[J]. Science of the Total Environment, 2016, 574:889-900.
- [35] 牛贺文,何元庆,辛慧娟,等.玉龙雪山积雪中粉尘微粒的沉积特征[J].环境化学,2014,33(8):1347-1353.  
NIU H W, HE Y Q, XIN H J, et al. Characteristics of microparticles in the snow cover in Mt. Yulong region. [J]. Environmental Chemistry, 2014, 33(8):1347-1353 (in Chinese).
- [36] NIU H W, HE Y Q, ZHU G F, et al. Environmental implications of the snow chemistry from Mt. Yulong, southeastern Tibetan Plateau[J]. Quaternary International, 2013, 313(10):168-178.
- [37] 丽江市国民经济和社会发展统计公报[R].丽江市统计局,2015.  
Statistical bulletin of the national economic and social development of Lijiang[R]. Lijiang Municipal Bureau of Statistics, 2005 (in Chinese).
- [38] 王艳,葛福玲,刘晓环,等.泰山降水的离子组成特征分析[J].中国环境科学,2006,26(4):422-426.  
WANG Y, GE F L, LIU X H, et al. Analysis of ionic composition characteristics of precipitation at Mount Taishan [J]. China Environmental Science, 2006, 26(4):422-426 (in Chinese).
- [39] 朱国锋,何元庆,蒲焘,等.玉龙雪山地区不同海拔高度降水中常量无机离子特征分析[J].环境科学,2011,32(4):963-970.  
ZHU G F, HE Y Q, PU T, et al. Characteristics of constant inorganic ions in precipitation at different altitudes precipitation in Yulong Snow Mountain Area[J]. Environmental Science, 2011, 32(4):963-970 (in Chinese).
- [40] HUANG Y, WANG Y, ZHANG L. Long-term trend of chemical composition of wet atmospheric precipitation during 1986-2006 at Shenzhen City, China[J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(16):3740-3750 (in Chinese).
- [41] YANG F M, HE K B, LEI Y. Chemical characters of atmospheric precipitation in Beijing in years of 2001-2003.[J]. China Environmental Science, 2004, 24(5):538-541.
- [42] ZHANG D D, PEART M, JIM C Y, et al. Precipitation chemistry of Lhasa and other remote towns, Tibet[J]. Atmospheric Environment, 2003, 37(2):231-240.
- [43] KANG S, MAYEWSKI P A, QIN D, et al. Seasonal differences in snow chemistry from the vicinity of Mt. Everest, central Himalayas[J]. Atmospheric Environment, 2004, 38(18):2819-2829.
- [44] 王春风,何元庆,张宁宁,等.丽江-玉龙雪山不同区域大气降水化学特征[J].环境科学研究,2012,25(1):18-23.  
WANG C F, HE Y Q, ZHANG N N, et al. Chemical characteristics of rainwater in different regions of Lijiang-Yulong Snow Mountain. [J]. Research of Environmental Sciences, 2012, 25(1):18-23 (in Chinese).
- [45] 林雨霏,刘素美,纪雷等.黄海西部春、夏季湿沉降常量离子化学特征研究[J].环境化学,2005,24(5):617-619.  
LIN Y F, LIU S M, JI L, et al. Study on chemical characteristics of heavy metal ions in wet deposition in spring and summer in western of Yellow Sea. [J]. Environmental Chemistry, 2005, 24(5):617-619 (in Chinese).