

# 瓦里关地区大气降水化学特征及离子来源

李明<sup>1,2</sup> 李宝鑫<sup>1,2</sup> 罗文昭<sup>1,2</sup> 任磊<sup>1,2</sup> 王宁章<sup>1,2</sup>

(1 中国大气本底基准观象台, 西宁 810001; 2 青海省温室气体及碳中和重点实验室, 西宁 810001)

**摘要:** 基于瓦里关地区2011—2019年采集的604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、富集因子、相关分析及后向轨迹法, 讨论了降水化学特征和离子来源。结果表明: 1) 瓦里关地区降水pH值变化范围为4.37~8.13, 加权平均值为6.13; 2) 电导率变化范围为2.47~153.2  $\mu\text{s}/\text{cm}$ , 加权平均值为14.87  $\mu\text{s}/\text{cm}$ ; 3) 离子总浓度变化范围为21.46~2027.55  $\mu\text{eq}/\text{L}$ , 加权平均总浓度为232.05  $\mu\text{eq}/\text{L}$ , 各离子加权平均浓度大小顺序为 $\text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{F}^- > \text{K}^+$ ;  $\text{Ca}^{2+}$ 是降水中主要的阳离子, 其浓度为89.73  $\mu\text{eq}/\text{L}$ , 对离子总浓度的贡献率为39%,  $\text{SO}_4^{2-}$ 为降水中主要的阴离子, 其浓度为38.34  $\mu\text{eq}/\text{L}$ , 对离子总浓度的贡献率为17%; 瓦里关地区降水中各离子浓度除 $\text{NH}_4^+$ 外, 均表现出冬春季偏高, 夏春季较低的趋势; 4) 中和因子分析表明,  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 对降水酸性的中和起主导作用; 5) 海盐示踪法和相关性分析显示, 研究区降水离子主要来自陆源贡献,  $\text{Na}^+$ 与 $\text{Cl}^-$ 基本来源于海源,  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 基本由陆源贡献, 海源和陆源对 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 都有一定的贡献; 6) 后向轨迹分析显示, 瓦里关地区降水离子浓度主要受西风源和局地源影响。

**关键词:** 瓦里关, 降水化学, 相关性分析, 富集因子, 后向轨迹

DOI: 10.3969/j.issn.2095-1973.2023.04.003

## Chemical Characteristics and Potential Sources of Precipitation in Waliguan Area

Li Ming<sup>1,2</sup>, Li Baoxin<sup>1,2</sup>, Luo Wenzhao<sup>1,2</sup>, Ren Lei<sup>1,2</sup>, Wang Ningzhang<sup>1,2</sup>

(1 China Global Atmosphere Watch Baseline Observatory, Xining 810001; 2 Greenhouse Gas and Carbon Neutral Key Laboratory of Qinghai Province, Xining 810001)

**Abstract:** Based on 604 precipitation samples collected from 2011 to 2019 in Waliguan Area, the pH, conductivity and ion concentration of precipitation were analyzed, and the chemical characteristics and ion sources were discussed by factor analysis, enrichment factor analysis, correlation analysis and backward trajectory method. The results show that: 1) The pH value of precipitation in Waliguan Area ranges from 4.37 to 8.13, with a weighted average of 6.13. 2) The conductivity varies from 2.47 to 153.2  $\mu\text{s}/\text{cm}$ , with a weighted average of 14.87  $\mu\text{s}/\text{cm}$ . 3) The total ion concentration varies from 21.46 to 2027.55  $\mu\text{eq}/\text{L}$ , with a weighted average of 232.05  $\mu\text{eq}/\text{L}$ ; The weighted average concentration ion size order is  $\text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{F}^- > \text{K}^+$ .  $\text{Ca}^{2+}$  is the main cation in precipitation, and its concentration of 89.73  $\mu\text{eq}/\text{L}$  contributes 39% to the total ion concentration, while  $\text{SO}_4^{2-}$  is the main anion in precipitation, and its concentration of 38.34  $\mu\text{eq}/\text{L}$  contributes 17% to the total ion concentration. Except  $\text{NH}_4^+$ , the concentration of each ion in precipitation in Waliguan Area shows a trend of higher in winter and spring, and lower in summer and spring. 4) Neutralization factor analysis shows that  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{NH}_4^+$  play a leading role in the neutralization of precipitation acidity. 5) The sea salt tracer method and correlation analysis indicate that precipitation ions in the study area are mainly from terrestrial sources,  $\text{Na}^+$  and  $\text{Cl}^-$  are mainly from marine sources,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  are mainly from terrestrial sources, and both marine and terrestrial sources contribute to  $\text{K}^+$  and  $\text{Mg}^{2+}$  to a certain extent. 6) Backward trajectory analysis shows that the precipitation ion concentration in Waliguan Area is mainly affected by the west wind source and local sources.

**Keywords:** Waliguan, precipitation chemistry, correlation analysis, enrichment factor, backward trajectory

## 0 引言

大气降水是水循环过程的重要组成部分, 降水组成受自然过程和人类活动的共同影响, 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<sup>[1]</sup>。降水化学成分研究还可表征人为污染源通过沉积过程对生态系统的影响, 降水化学受多种因素的影响, 如当地污染物的排放、地区间污染物的传输、气象条件、海拔高度等地理学特征和高差等<sup>[2-3]</sup>。此外, 不

收稿日期: 2022年5月13日; 修回日期: 2023年5月10日  
第一作者: 李明(1993—), Email: 798168010@qq.com  
通信作者: 李宝鑫(1989—), Email: li\_bao\_xin@163.com  
资助信息: 中国气象局创新发展专项科研项目(CXFZ2022J061);  
青海省气象局科研项目(QXRC2023-10, QXTD2023-04, QXMS2023-48)

同的气候条件也影响降水的化学组成,根据降水的化学成分、分布特征及其变化趋势,可判断由于经济发展、人口膨胀、工业化程度加剧、能耗增加等导致人类赖以生存的环境系统恶化的程度<sup>[4-6]</sup>。我国大规模酸雨监测和研究始于20世纪70年代末,当时发现长江以南部分地区出现了酸雨。为了查明中国酸雨污染的状况,国家环保部门于1982年建立了全国酸雨监测网<sup>[7]</sup>,中国气象局也于1989年建立了气象部门的全国酸雨监测网<sup>[8]</sup>。两大酸雨监测网为中国降水化学研究积累了大量数据,对我国酸雨控制和研究起了重要作用。在过去几十年中,研究人员对大气降水的化学特征研究已经在各地区开展,并取得了一些进展。汤洁等<sup>[9]</sup>发现瓦里关地区降水中 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 离子的来源可能与局地生物体燃烧排放关系密切;侯思宇<sup>[10]</sup>指出我国四个地区酸雨污染程度的空间特征为:西南地区>华东地区>华南地区>西北地区,且西南、华东和西北地区大气降水的pH值均随时间有所升高,而华南地区在2015年以后降水酸性有所降低;张占峰等<sup>[11]</sup>发现在2007—2009年瓦里关地区降水已受到大气污染的影响;杨东贞等<sup>[12]</sup>对风向对降水中诸离子浓度的影响进行研究;曹晏风<sup>[13]</sup>在对兰州市大气降水化学时空变化及影响因子研究中指出,冬季因常出现混合层浅、气压高、降水量少、风速低等停滞的气象条件,会截留大量的污染物,提高大气中 $\text{SO}_2$ 和 $\text{NO}_2$ 的浓度,最终通过大气不均相反应产生 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 等离子组分。

本文通过对瓦里关本底站2011年4月4日至2019年11月25日连续收集的604个降水样品的pH值、电导率和离子成分的特征分析,描述瓦里关地区降水化学特征和离子来源,为认识瓦里关地区大气环境的背景值提供参考。瓦里关(100°54' E, 36°17' N, 海拔3816 m)位于青藏高原腹地,相对远离人类活动,大气环境受人类影响较少,其观测数据可代表欧亚大陆大气化学本底值,在大气化学过程的科学研究、气候变化评估等领域有着极其重要的意义<sup>[14-15]</sup>。

## 1 样品采集与分析

降水样品采集地点位于瓦里关本底站观测场,采样时间为2011—2019年,共采集604个降水样品。本文分析所采用的龙凤山、临安、上甸子、金沙四个区域本底站的数据均由中国气象局大气探测中心大气成分室分析提供,其中龙凤山资料为2010—2017年共142个降水采样的实验室分析结果,临安资料为2010—2017年共343个降水采样的实验室分析结果,上甸子资料为2011—2017年共227个降水采样的实验室分析结果,金沙资料为2010—2017年共605个降水

采样的实验室分析结果。

采样由自动采样器采集,由于降水中化学成分的浓度经常是十分低的,采样过程中污染会引起很大的误差,因此所有于降水接触的表面必须呈惰性且清洁。瓦里关采样容器用的是特制的双层复合塑料袋,内层是聚乙烯膜、外层是尼龙膜。每天09时(北京时,下同)更换由采样袋覆盖的塑料桶,距地1.5 m。采样器于每次下雨时打开,下雨结束时关闭,确保了样品采集过程不受到其他污染源的污染。收集到的样品保存在聚乙烯采样瓶中,并保存在冷藏室内。样品以冷藏状态运抵中国气象局大气探测中心大气成分室分析。为减小湿沉降量和不同电荷对离子浓度带来的可能影响,把离子浓度单位由 $\text{mg/L}$ 转化成 $\mu\text{eq/L}$ <sup>[16-17]</sup>。研究中降水的pH值、电导率以及离子浓度的平均值均为降水量加权平均值,具体计算方法见参考文献<sup>[17]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 pH值和电导率特征

降水中的电导率和pH值是反映降水化学的综合指标<sup>[18]</sup>。如图1a所示,2011—2019年瓦里关地区大气降水pH值的变化范围为4.37~8.13,加权平均值为6.13,年加权平均值呈波动上升趋势,由2011年的5.91上升至2019年的6.10。pH值月平均变化(图1b)呈春冬季偏高、夏秋季偏低的特点。如图1c所示,瓦里关地区2011—2019年pH值小于5.6的降水次数为29次,占455个降水样品的6.4%,pH值介于5.6~6.0的降水占总降水次数的27.7%,pH值介于6.0~6.5的降水占比为49.0%,pH值介于6.5~7.0的降水占比为15.2%,pH值大于7.0的降水占比为1.8%。瓦里关地区大气降水pH值较其他本底站均偏高(图1d),2010—2019年,各本底站pH值均有所上升,主要受2006年以来 $\text{SO}_2$ 排放量的逐年下降以及2010年以来氮氧化物排放量逐年下降的双重影响,对近年来我国酸雨污染的持续改善均有显著的贡献。按照降水化学特性的酸碱性分类方法<sup>[19]</sup>: $\text{pH} \geq 5.6$ 为碱性,不会对环境造成影响,所以研究区目前受酸雨危害较小。

2011—2019年瓦里关地区大气降水电导率值在2.47~153.2  $\mu\text{s/cm}$ ,加权平均值为14.87  $\mu\text{s/cm}$ 。电导率年加权平均值(图2a)呈逐年下降的趋势,由2011年的19.02  $\mu\text{s/cm}$ 降至2019年的9.96  $\mu\text{s/cm}$ 。月加权平均值(图2b)最大值出现在4月,为53.78  $\mu\text{s/cm}$ ,最小值出现在10月,为10.65  $\mu\text{s/cm}$ 。瓦里关地区大气降水电导率值较其他各个站点均较低(图2c)。各个站点电导率值的差异与不同区域沙尘活动的频繁程度以及各个观测点的具体位置不同有较大关系,降水样品电导率

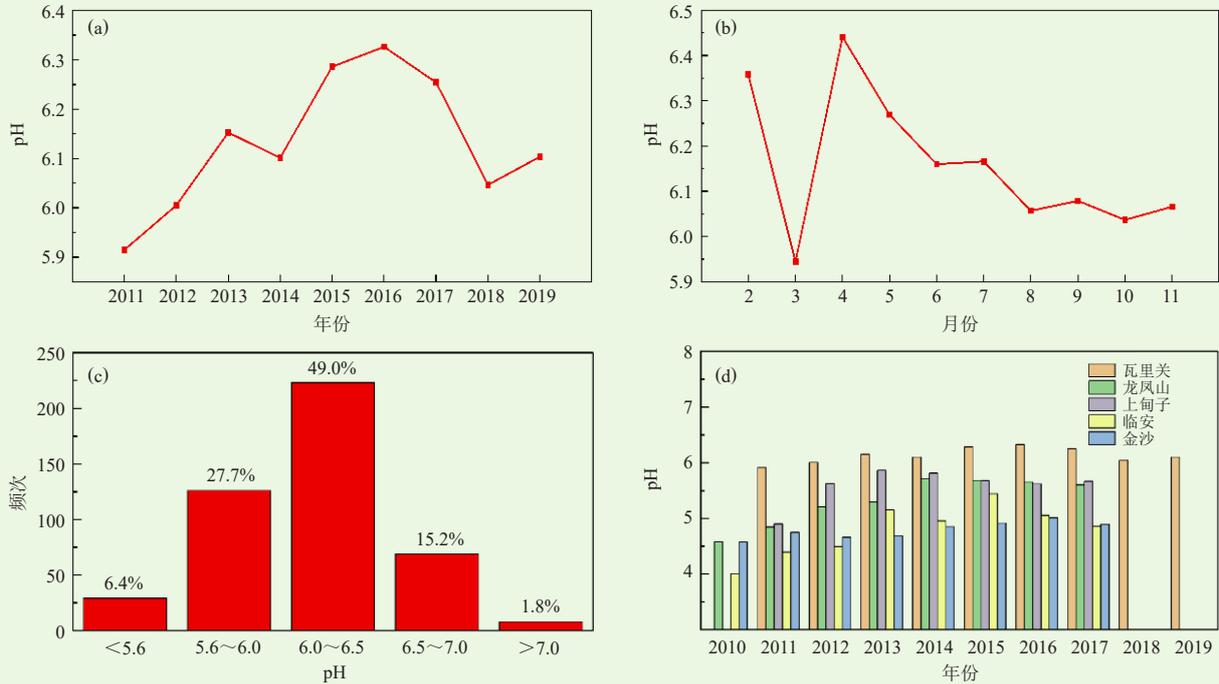


图1 2011—2019年瓦里关地区降水样品pH值的年(a)、月(b)变化曲线、频率分布(c)及其与其他本底站的比较(d)  
Fig. 1 Annual (a) and monthly (b) variation curves as well as frequency distribution (c) of pH values in precipitation samples in Waliguan Area from 2011 to 2019 and the comparison with pH values from other baseline stations (d)

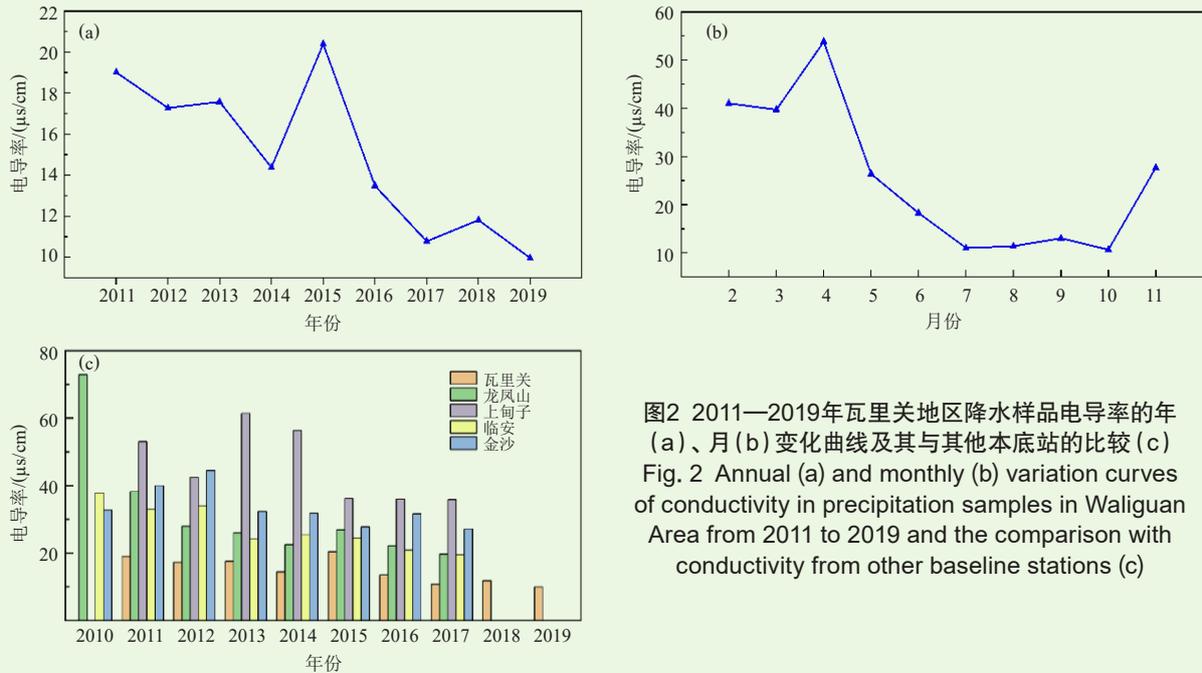


图2 2011—2019年瓦里关地区降水样品电导率的年(a)、月(b)变化曲线及其与其他本底站的比较(c)  
Fig. 2 Annual (a) and monthly (b) variation curves of conductivity in precipitation samples in Waliguan Area from 2011 to 2019 and the comparison with conductivity from other baseline stations (c)

主要由其中水溶性离子成分决定，其数值与水溶性离子浓度总和有关<sup>[20-21]</sup>，降水中离子成分有一部分来源于降水对大气污染物的清除过程，因此，电导率对降水的污染程度具有一定的指示作用<sup>[22-29]</sup>。2010—2019年，各本底站电导率值均显著性下降，并呈现北高南低的总体分布特征。

## 2.2 降水中离子浓度特征

瓦里关地区2011年离子加权平均总浓度为273.48  $\mu\text{eq}/\text{L}$ ，2019年为131.52  $\mu\text{eq}/\text{L}$ ，所有离子浓度较2011年均有较大幅度的下降。2011—2019年大气降水离子总浓度变化范围为21.46~2027.55  $\mu\text{eq}/\text{L}$ ，加权平均总浓度为232.05  $\mu\text{eq}/\text{L}$ ；各离子加权平均浓度大

小顺序为 $\text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{F}^- > \text{K}^+$ ，其中 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{NH}_4^+$ 是降水中主要的阳离子，其浓度分别为 $89.73 \mu\text{eq/L}$ 和 $44.51 \mu\text{eq/L}$ ，对离子总浓度的贡献率分别为39%和19%。较高的 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度可能是受富集钙的大陆粉尘影响，较高的 $\text{NH}_4^+$ 浓度说明瓦里关地区有较强的大气 $\text{NH}_4^+$ 来源。相关研究<sup>[9]</sup>表明，熏烟状态下的生物质燃烧可以产生较高的 $\text{NH}_4^+$ 排放。瓦里关地区牧民生活中大量燃烧生物质（如干牛粪）很可能是该地区降水含有较高浓度的 $\text{NH}_4^+$ 的一个重要原因<sup>[17]</sup>。另外，除了生物燃烧排放，由土壤有机质矿化形成的地表土壤粉尘颗粒也是大气 $\text{NH}_4^+$ 的重要来源。 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{NO}_3^-$ 是降水中主要的阴离子，其浓度分别为 $38.34 \mu\text{eq/L}$ 和 $18.22 \mu\text{eq/L}$ ，对离子总浓度的贡献率分别为17%和8%。降水中的 $\text{SO}_4^{2-}$ 由燃煤等释放的 $\text{SO}_2$ 转化而来，说明在我国北方偏远山区的降水中制酸物质仍然为硫酸盐粒子。降水中的 $\text{NO}_3^-$ 主要来自汽车尾气排放的氮氧化物经过大气化学过程生成的气态或固态的硝酸、硝酸盐。

将瓦里关地区降水各离子浓度同我国其他区域本底站对比（表1），发现瓦里关地区降水中阴阳离子总浓度低于金沙（湖北）和上甸子（北京）本底站，稍高于龙凤山（黑龙江）和临安（浙江）本底站。从各离子浓度看，瓦里关地区降水中的 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度远高于其他区域本底站，且对离子总浓度的贡献率较高（图3），主要因为瓦里关受沙尘天气的影响较大； $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{NO}_3^-$ 等主要制酸性离子浓度较其他站均较低，说明瓦里关站至观测日期受到的工业或者汽车尾气等人为影响相对较低。

表1 瓦里关地区降水离子浓度及其与其他本底站的对比  
Table 1 Precipitation ion concentration in Waliguan Area and its comparison with data from other baseline stations

站点	离子浓度/( $\mu\text{eq/L}$ )									
	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	总浓度
瓦里关	3.15	13.75	18.22	38.34	44.51	2.55	12.41	89.73	9.39	232.05
龙凤山	1.54	7.39	33.69	47.16	61.49	3.66	10.76	38.86	7.15	211.70
上甸子	3.33	14.53	80.70	128.36	153.33	5.21	28.10	61.46	18.72	493.75
临安	1.86	9.97	38.34	48.16	43.02	3.61	18.39	50.15	11.02	224.54
金沙	2.41	11.09	41.28	77.16	55.64	7.38	5.99	68.78	6.44	276.17

### 2.3 中和因子

中和因子 $NF$ 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<sup>[30]</sup>：

$$NF = \frac{[X_i]}{[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]}, \quad (1)$$

式中， $X_i$ 是碱性离子浓度。

利用公式（1）分别计算 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、

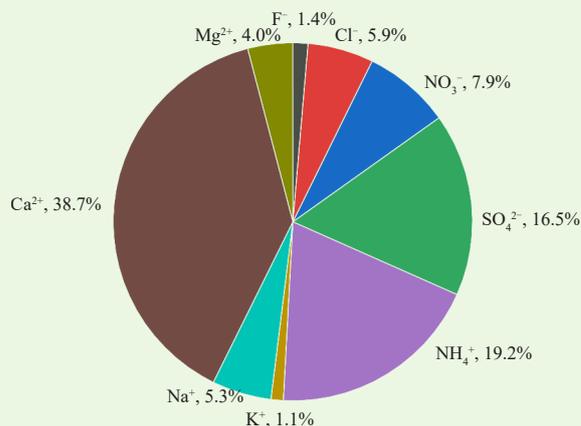


图3 2011—2019年瓦里关地区大气降水中各离子占总浓度的百分比

Fig. 3 Percentage of each ion in the total concentration of atmospheric precipitation in Waliguan Area from 2011 to 2019

$\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 的 $NF$ 值，结果显示，其平均中和因子分别为1.59、0.79、0.22、0.16、0.04，说明 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{NH}_4^+$ 对酸性物质具有较强的中和作用， $\text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{K}^+$ 的中和作用几乎可以忽略不计，说明瓦里关地区降水的酸性较弱与气溶胶中元素Ca浓度高有关，主要致酸离子 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{NO}_3^-$ 被中和。

### 2.4 富集因子及不同离子来源贡献

富集因子 $E_x$ 可用于判断大气降水中离子的来源，通常认为海洋是 $\text{Na}^+$ 的唯一来源， $\text{Na}^+$ 被作为参考元素来计算降水中不同组分来自海盐部分（SSF）和非海盐部分（NSSF）的贡献。富集因子的计算公式为<sup>[31]</sup>：

$$E_x = \frac{\left(\frac{P_x}{P_{\text{Na}^+}}\right)}{\left(\frac{S_x}{S_{\text{Na}^+}}\right)}, \quad (2)$$

式中， $P_x$ 指降水中离子的浓度； $P_{\text{Na}^+}$ 指降水中 $\text{Na}^+$ 的浓度； $S_x$ 指海水中离子的浓度； $S_{\text{Na}^+}$ 指海水中 $\text{Na}^+$ 的浓度。降水中各离子的海盐部分 $X_{\text{SSF}}$ 和非海盐部分 $X_{\text{NSSF}}$ 计算公式为<sup>[31]</sup>：

$$X_{\text{SSF}} = \frac{P_{\text{Na}^+} \times \left(\frac{S_x}{S_{\text{Na}^+}}\right)}{P_x}, \quad (3)$$

$$X_{\text{NSSF}} = 100 - X_{\text{SSF}}. \quad (4)$$

表2是瓦里关地区降水中 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 和 $\text{NO}_3^-$ 相对于 $\text{Na}^+$ 的比例及其富集因子 $E_x$ 和这些组分在降中海盐和非海盐部分的比例。通过计算瓦里关降水离子的富集因子发现， $\text{NO}_3^-$ 和 $\text{Ca}^{2+}$ 的富集系数都远高于100，说明这两种离子的非海盐部分接近100%，几乎没有海洋源贡献。 $\text{NO}_3^-$ 主要来自

表2 瓦里关地区降水中不同离子海盐和非海盐部分的比较  
Table 2 Comparison of different ionic sea salt and non-sea salt fractions in precipitation in Waliguan Area

指标	Cl <sup>-</sup> /Na <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup> /Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>
海水比例	1.17	0.00	0.13	0.02	0.04	0.23
雨水比例	1.11	1.47	3.09	0.21	7.23	0.76
$E_x$	0.95	73437.46	24.72	9.35	164.35	3.33
$X_{SSF}$	1.05	0.00	0.04	0.11	0.01	0.30
$X_{NSSF}$	98.95	100.00	99.96	99.89	99.99	99.70

汽车尾气的排放, Ca<sup>2+</sup>主要来源于地壳源, 包括土壤尘、道路扬尘和建筑施工活动等。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的非海盐部分比例在99.9%以上, 其富集系数为24.72, 说明SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>主要来源于陆源。K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>的非海盐部分均大于海盐部分, 但它们的富集系数均小于10, 说明海源和陆源对它们都有一定的贡献。Cl<sup>-</sup>的富集系数为0.95, 表明Cl<sup>-</sup>相对于海洋被稀释, 但其非海盐部分远大于海盐部分, 显示它有更多的来源, 部分来源于海源, 也不可忽视陆源的贡献。瓦里关周边有青海湖和较多的盐湖, 可能贡献了较多的K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>和Cl<sup>-</sup>。

## 2.5 相关性

为了研究瓦里关降水中主要离子的来源, 对降水中的各离子浓度进行了相关性分析(表3), 结果表明, K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>和Ca<sup>2+</sup>之间有良好的正相关性, 说明它们都有相同的来源, 且基本都来源于陆源。而Na<sup>+</sup>与K<sup>+</sup>和Mg<sup>2+</sup>的相关性都不高, 且与Ca<sup>2+</sup>呈负相关性, 这就预示着Na<sup>+</sup>与这些离子的来源不同, Na<sup>+</sup>几乎都来源于海源, 而Na<sup>+</sup>与Cl<sup>-</sup>的相关性最高, 在表2中可见, Cl<sup>-</sup>的富集系数为0.95, 说明瓦里关降水中Na<sup>+</sup>基本以NaCl的形式存在。Cl<sup>-</sup>基本与所有的离子都有较好的正相关性, 这显示瓦里关降水中一部分Cl<sup>-</sup>以KCl、CaCl<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub>的形式存在, 且与SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>具有相同的来源。降水中的NO<sub>3</sub><sup>-</sup>通常用来判断人类活动对大气环境的影响, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的相关性都较

表3 瓦里关地区降水中离子浓度的相关性分析  
Table 3 Correlation analysis of ion concentration in precipitation in Waliguan Area

	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
F <sup>-</sup>	1.00								
Cl <sup>-</sup>	0.41**	1.00							
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.68**	0.63**	1.00						
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.55**	0.28**	0.71**	1.00					
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.52**	0.21*	0.60**	0.80**	1.00				
K <sup>+</sup>	0.36**	0.50**	0.26**	0.26**	0.26**	1.00			
Na <sup>+</sup>	0.35**	0.40**	0.29**	0.19*	0.09	0.13	1.00		
Ca <sup>2+</sup>	0.23**	0.28**	0.15	0.07	0.09	0.54**	-0.16	1.00	
Mg <sup>2+</sup>	0.40**	0.43**	0.36**	0.30**	0.15	0.33**	0.42**	0.42**	1.00

注: \*\*表示在0.01水平(双尾)相关性显著; \*表示在0.05水平(双尾)相关性显著。

高, 所以人类活动对瓦里关地区降水中NO<sub>3</sub><sup>-</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的来源有较大的贡献。

## 2.6 气团后向轨迹

2019年瓦里关500 m高度的气流聚类轨迹模型的分析结果如图4所示, 根据每类轨迹所代表的典型空间类型和轨迹运行速度, 将其分为6类。到达瓦里关站的气流主要有3个来向: 1) 轨迹1、轨迹3、轨迹4、轨迹6来自于瓦里关的西方向, 青海海西地区和新疆贡献了45%左右的气团, 途径沙漠、草原等, 是Ca<sup>2+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>的主要来源。2) 轨迹2来自西北方向, 青海祁连山地区的气团贡献为14%左右。该类气团经过青海湖, 是Na<sup>+</sup>和Cl<sup>-</sup>主要来源。3) 轨迹5来自东北方向, 作为瓦里关最大人为影响源的兰州—西宁城市群地区气团贡献达到30.19%, 可能是SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的主要贡献源。

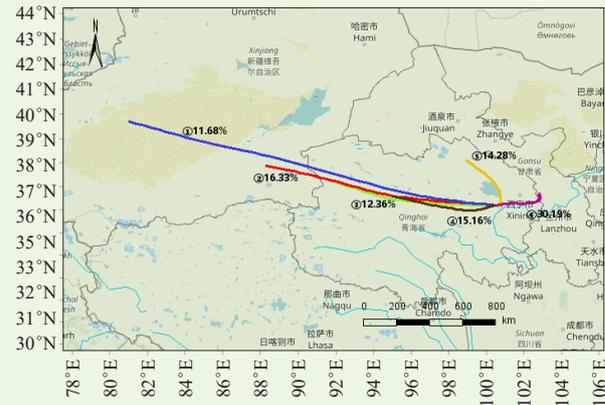


图4 2019年瓦里关地区气流聚类轨迹分析结果  
Fig. 4 The result of airflow clustering trajectory analysis in Waliguan Area in 2019

## 3 结论

1) 2011—2019年瓦里关降水pH值的变化范围为4.37~8.13, 加权平均值为6.13, 年加权平均值呈波动上升趋势。电导率值分布范围在2.47~153.2 μs/cm, 加权平均值为14.87 μs/cm, 年加权平均值呈逐年下降的趋势。pH值和电导率均呈春季偏高、夏季季偏低的变化特点。瓦里关和龙凤山、上甸子、临安、金沙本底站相比pH值较高, 电导率较低。期间受我国大气污染防治计划和SO<sub>2</sub>及氮氧化物排放量逐年下降的影响, 各本底站均呈现pH值上升、电导率值下降的趋势。

2) 2011—2019年瓦里关地区大气降水离子总浓度总离子浓度变化范围在21.46~2027.55 μeq/L, 加权平均总浓度为232.05 μeq/L; 各离子加权平均浓度大小顺序为Ca<sup>2+</sup>>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>>Cl<sup>-</sup>>Na<sup>+</sup>>

(下转40页)

28(4): 152-158.

[2] 昌立伟, 黄海波, 许丽丽, 等. 岳阳市冬季暴雪和一般性降雪条件对比分析. 气象科技进展, 2020, 10(3): 141-146.

[3] 高庆华, 马宗晋, 张业成, 等. 自然灾害评估. 北京: 气象出版社, 2007.

[4] 郝璐, 王静爱, 满苏尔, 等. 中国雪灾时空变化及畜牧业脆弱性分析. 自然灾害学报, 2002, 11(4): 42-48.

[5] 王玉娟, 刘晓燕, 白爱娟, 等. 1961—2017年三江源地区极端降雪指数变化特征分析. 气象与环境学报, 2018, 34(6): 108-115.

[6] 郭晓宁, 李林, 刘彩红, 等. 青海高原1961—2008年雪灾时空分布特征. 气候变化研究进展, 2010, 6(5): 332-337.

[7] Liu F, Mao X, Zhang Y, et al. Risk analysis of snow disaster in the pastoral areas of the Qinghai-Tibet Plateau. Journal of Geographical Sciences, 2014, 24(3): 411-426.

[8] 马东辉. 东北地区雪灾风险综合评价. 南京: 南京大学, 2017.

[9] 冯学智, 鲁安新, 曾群柱. 中国主要牧区雪灾遥感监测评估模型研究. 遥感学报, 1997, 1(2): 129-134.

[10] Tachiiri K, Shinoda M, Klinkenberg B, et al. Assessing Mongolian snow disaster risk using livestock and satellite data. Journal of Arid

Environments, 2008, 72(12): 2251-2263.

[11] 周秉荣, 申双和, 李凤霞. 青海高原牧区雪灾综合预警评估模型研究. 气象, 2006, 32(9): 106-110.

[12] 刘兴元, 梁天刚, 郭正刚, 等. 北疆牧区雪灾预警与风险评估方法. 应用生态学报, 2008, 19(1): 133-138.

[13] 张国胜, 伏洋, 颜亮东, 等. 三江源地区雪灾风险预警指标体系及风险管理研究. 草业科学, 2009, 26(5): 144-150.

[14] 白媛, 张兴明, 徐品泓. 青海省畜牧业雪灾风险评价研究. 青海师范大学学报(自然科学版), 2011, 27(1): 71-77.

[15] 邵全琴, 刘国波, 李晓东, 等. 三江源区2019年春季雪灾及草地畜牧业雪灾防御能力评估. 草地学报, 2019, 27(5): 1317-1327.

[16] DB63/T 372-2018, 气象灾害等级. 青海: 青海省质量技术监督局, 2018.

[17] 张文博, 肖鹏峰, 冯学智. 基于MODIS数据的我国天山典型区积雪特征研究. 遥感技术与应用, 2012, 27(5): 746-753.

[18] 邹铭, 范大一, 杨思全, 等. 自然灾害风险管理与预警体系. 北京: 科学出版社, 2010.

[19] 陈海山, 孙照渤. 积雪季节变化特征的数值模拟及其敏感性试验. 气象学报, 2004, 62(3): 269-284.

(上接28页)

$Mg^{2+} > F^- > K^+$ 。 $Ca^{2+}$ 是降水中主要的阳离子, 其浓度为 $89.73 \mu eq/L$ ,  $SO_4^{2-}$ 是降水中主要的阴离子, 其浓度为 $38.34 \mu eq/L$ 。

3) 通过中和因子、富集因子、相关性计算, 发现 $Ca^{2+}$ 和 $NH_4^+$ 对酸性物质具有较强的中和作用。 $Na^+$ 基本来源于海源,  $Ca^{2+}$ 、 $NO_3^-$ 和 $SO_4^{2-}$ 基本由陆地源贡献, 海源和陆源对 $K^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Cl^-$ 都有一定的贡献。人类活动对瓦里关地区降水中 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 和 $NH_4^+$ 的来源有较大贡献。

4) 瓦里关地区降水离子浓度主要受西风源和局地源影响。

#### 参考文献

[1] 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. 冰川冻土, 2006, 28(3): 371-379.

[2] 王剑, 徐美, 叶霞, 等. 沧州市大气降水化学特征分析. 环境科学与技术, 2014, 37(4): 96-102.

[3] Calvo A I, Olmo F J, Lyamani H, et al. Chemical composition of wet precipitation at the background EMEP station in Vıznar (Granada, Spain) (2002—2006). Atmospheric Research, 2010, 96(2): 408-120.

[4] Li Z X, He Y Q, Pang H X, et al. Chemistry of snow deposited during the summer monsoon and in the winter season at Baishui Glacier No. 1, Yulong Mountain, China. Journal of Glaciology, 2009, 55(190): 221-228.

[5] Li Z X, Feng Q, Liu W, et al. Study on the contribution of cryosphere to runoff in the cold alpine basin: A case study of Hulugou River Basin in the Qilian Mountains. Global and Planetary Change, 2014, 122: 345-361.

[6] Li Z X, Feng Q, Liu W, et al. The stable isotope evolution in Shiyi glacier system during the ablation period in the north of Tibetan Plateau, China. Quaternary International, 2015, 380-381: 262-271.

[7] 王文兴, 许鹏举. 中国大气降水化学研究进展. 化学进展, 2009, 21(Z1): 266-281.

[8] 丁国安, 徐晓斌, 王淑凤, 等. 中国气象局酸雨网基本资料数据集及初步分析. 应用气象学报, 2004, 15(S1): 85-94.

[9] 汤洁, 薛虎圣, 于晓凤, 等. 瓦里关山降水化学特征的初步分析. 环境科学学报, 2000, 20(4): 420-425.

[10] 侯思宇. 我国典型地区大气降水化学特征及来源解析. 南京: 南京信息工程大学, 2021.

[11] 张占峰, 王红磊, 德力格尔, 等. 瓦里关大气降水的化学特征. 大

气科学学报, 2014, 37(4): 502-508.

[12] 杨东贞, 周怀刚, 张忠华. 中国区域空气污染本底站的降水化学特征. 应用气象学报, 2002, 13(4): 430-439.

[13] 曹晏风. 兰州市大气降水水化学时空变化及影响因子研究. 兰州: 西北师范大学, 2021.

[14] 王剑球, 祁栋林, 薛丽梅. 瓦里关全球大气本底站站址环境及部分观测要素变化特征. 环境化学, 2020, 39(8): 2084-2092.

[15] 程巴阳, 周凌晔, 安兴琴. 瓦里关站大气 $CO_2$ 本底浓度及其源汇区域代表性//第34届中国气象学会年会S9大气成分与天气、气候变化及环境影响论文集. 郑州: 中国气象学会, 2017.

[16] 王廷祥. 大气冷凝水化学特性研究. 上海: 复旦大学, 2012.

[17] 汪少勇, 何晓波, 吴锦奎, 等. 长江源区大气降水化学特征及离子来源. 环境科学, 2019, 40(10): 4431-4439.

[18] 李宗杰, 宋玲玲, 田青. 河西走廊东段大气降水特征及水汽来源分析. 环境化学, 2016, 35(4): 721-731.

[19] 程新金, 黄美元. 降水化学特性的一种分类分析方法. 气候与环境研究, 1998, 3(1): 83-89.

[20] Zhang X Y, Jiang H, Zhang Q X, et al. Chemical characteristics of rainwater in northeast China, a case study of Dalian. Atmospheric Research, 2012, 116: 151-160.

[21] 王艳, 葛福玲, 刘晓环, 等. 泰山降水化学及大气传输的研究. 环境科学学报, 2006, 26(7): 1187-1194.

[22] 黄德银. 广州大气降水中几类典型污染物的化学组成, 沉降能量及物质来源分析. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2007.

[23] 王剑, 侯启婧, 郭蕊, 等. 沧州市降水化学组成及其对大气颗粒物的清除作用. 沧州师范学院学报, 2022, 38(1): 19-24.

[24] 孙亚敏, 王欢. 安徽省近5年大气降水化学组分特征分析. 环境科学与技术, 2021, 44(S2): 89-92.

[25] 张丽明, 胡晓艳. 上海市中心城区大气降水化学组分变化趋势及来源研究. 环保科技, 2020, 26(6): 28-34.

[26] 侯思宇, 邱晨晨, 丁铖, 等. 西安市降水化学组成及来源解析. 环境化学, 2020, 39(9): 2384-2394.

[27] 钟玉婷, 范子昂, 刘新春, 等. 克拉玛依大气降水化学组分及来源分析. 干旱区地理, 2019, 42(5): 1038-1047.

[28] 成彩霞, 赵维俊, 王荣新, 等. 祁连山排露流域青海云杉林对降水化学特征的影响. 中南林业科技大学学报, 2017, 37(11): 127-131, 145.

[29] 牛晓文, 李新令, 黄震, 等. 华东区域背景地区降水化学特征及成因分析//第34届中国气象学会年会S9大气成分与天气、气候变化及环境影响论文集. 郑州: 中国气象学会, 2017.

[30] Possanzini M, Buttini P, Palo V D. Characterization of a rural area in terms of dry and wet deposition. Science of The Total Environment, 1988, 74: 111-120.

[31] 张泽锋, 沈利娟, 朱彬, 等. 南京市降水化学特征及其来源研究. 大气科学学报, 2015, 38(4): 473-482.