

2019年怀柔区降水化学特征分析

单瑞娟¹ 张爱英² 宋燕³ 李雅洁¹ 吴琳¹ 陈倩倩¹ 刘文霞¹

(1北京市怀柔区气象局,怀柔 101400;2北京市气象服务中心,北京 100089;3中国气象局干部培训学院,北京 100081)

摘要:为揭示北京市怀柔区酸雨污染现状及降水化学组分,利用怀柔区2019年全年降水资料,对酸雨频率、降水pH值、季节变化规律及化学组分等进行分析。结果表明:2019年降水pH平均值为5.85,共出现4次弱酸性降水,占酸性降水总次数的8.9%;降水pH值呈现出春季>冬季>夏季>秋季变化趋势;年平均电导率为39.8 $\mu\text{s}/\text{cm}$,其中7月-9月平均电导率均低于50 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 。降水中关键性化学组分为 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Cl^- ,其中对酸性中和能力较强的碱性离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 NH_4^+ ,分别占中和作用的30.0%、11.9%和58.1%; SO_4^{2-} 和 NO_3^- 当量浓度比平均值为5.0,表明降水属于硫酸型或燃煤型。 Cl^-/Na^+ 平均值为3.81,说明 Cl^- 和 Na^+ 除了由海洋输送外,还在一定程度上受到人为活动的影响; Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 主要受沙尘天气带来外源影响;春季 NH_4^+ 浓度偏高受大风天气影响。降水中 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的相关系数均高于 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的相关系数,说明了碱性阳离子 NH_4^+ 对致酸阴离子 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的中和作用大于 Ca^{2+} 。

关键词:怀柔区,降水,酸雨,成因

DOI:

Analysis of chemical characteristics of precipitation in Huairou District in 2019

Shan Ruijuan¹, Zhang Aiyong², Song Yan³, Li Yajie¹, Wu Lin¹, Chen Qianqian¹, Liu Wenxia¹

(1Huairou Meteorological Bureau, Huairou 101400;2Beijing Meteorological Service Center, Beijing 100089;3China Meteorological Administration Cadre Training College, Beijing 10081)

Abstract:To reveal the current status of acid rain pollution and chemical composition of precipitation in Huairou District, Beijing. Using the 2019 annual precipitation data in Huairou District, the frequency of acid rain, precipitation pH value, seasonal change patterns, and chemical composition are analyzed. The results

收稿日期: ; 修回日期:

作者简介: 单瑞娟(1988—), E-mail: shanrj@126.com.

通讯作者: 张爱英(1974—), E-mail: bjzhangay@bj.cma.gov.cn

资助信息: 北京市怀柔区科技项目(NY2019-1)

showed that the average pH of precipitation in 2019 was 5.85, and there were 4 weakly acidic precipitation times, accounting for 8.9% of the total acidic precipitation times. The order of pH values for seasonal precipitation was spring>winter>summer>autumn, The annual average conductivity was $39.8\mu\text{s}/\text{cm}$, with the average conductivity from July to September all below $50\mu\text{s}/\text{cm}$. The key chemical components in the precipitation of Huairou District were Ca^{2+} , NH_4^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , NO_3^- , and Cl^- , among which Ca^{2+} , Mg^{2+} and NH_4^+ showed strong ability in acid rain neutralization, accounting for 30.0%, 11.9% and 58.1%, respectively. The average ratios of $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ at 5.0 illustrated that the acid rain was sulfuric acid type or coal-burning type. The average value of Cl^-/Na^+ was 3.81, indicating that Cl^- and Na^+ are influenced to a certain extent by human activities in addition to being transported from the ocean; Ca^{2+} and Mg^{2+} are mainly influenced by external sources brought by dust weather; the high concentration of NH_4^+ in spring is influenced by windy weather. Compared to Ca^{2+} , NH_4^+ performed better in the acid rain neutralization based on their correlation coefficients with SO_4^{2-} or NO_3^- .

Key words: Huairou District, Precipitation, Acid rain, Causes

0 引言

酸雨是全球性大气污染问题^[1], 我国的酸雨污染在 20 世纪 80 年代呈现加重的趋势, 90 年代已经成为世界第三大污染区^[2], 21 世纪初期我国酸雨区面积已占国土面积的近 30%, 成为继欧洲和北美地区之后世界第三大酸雨区^[3]。与此同时, 酸雨问题不仅给人们健康和生产带来了严重危害, 也严重影响了社会经济的发展。

早在 20 世纪 80、90 年代, 欧洲和北美科研人员就开展了酸雨的研究。美国研究人员与中国科学家合作, 在云南高原观测站进行了长期背景降水观测并揭示了中国西南地区地面降水的基本信息^[4]; Arsene^[5]等研究了罗马尼亚东北部地区雨水的化学成分, 雨水平均 pH 值为 5.92, 人为源相关离子(例如, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+)的浓度在欧洲站点中是最高的。近年来, 我国学者针对全国和部分区域酸雨来源、成因机制及控制对策等开展了大量研究和实践工作。解淑艳等^[6]利用 2003 至 2018 年全国酸雨监测网的监测数据对全国酸雨状况变化趋势进行研究, 研究表明全国酸雨频率、覆盖总面积、酸雨城市比例均呈降低趋势; 随后, 李亚军等^[7]利用 2006 至 2019 年山西省不同时间尺度上的酸雨资料, 具体分析了山西省酸雨次数和频率、降水 pH、电导率的变化以及空间分布特征, 发现了 2006 至 2019 年山西省酸雨次数和酸雨频率均呈下降趋势; 同样地, 刘灿^[8]等学者则是对重庆市长序列酸雨数据进行分析, 研究表明 2011 至 2016 年间, 重庆市大部分地区酸雨强度明显减弱, 酸雨频率明显下降; 蒲维维^[9]、乔晓燕等^[10]等学者则是通过整合北京市观象台、上甸子站、昌平站酸雨的相关数据, 对北京市酸雨污染相关情况进行分析, 得出酸雨发生频率在夏季和秋季明显高于春季和冬季的结论。

怀柔区作为首都的生态涵养发展区和新城之一, 承担着涵养生态、保护水源等城市功能^[11,12]。生态环境优美, 促使怀柔区旅游业的蓬勃发展。为了科学的保护生态环境, 持续

刺激经济发展，怀柔区政府加大环境污染治理力度。但目前，尚未有针对怀柔区酸雨污染举措，前人研究也未能提供数据支持。单瑞娟等^[13]初步研究了怀柔区降水与大气污染物的关系，研究表明，降水对 SO₂ 和 NO_x 的去除效果不明显，小雨天气时，容易出现大气污染物浓度增长，但未能精细化分析大气污染物对降水（pH 值、离子、电导率）产生的影响。为了更加深入清晰地了解怀柔区酸雨污染情况、大气污染物对降水的影响，本文以怀柔区 2019 全年间大气降水样品为例，研究分析了怀柔区降水污染类型、酸性成因以及阴阳离子的相关性，一起为怀柔区生态环境保护以及大气污染防治提供重要的科学依据。

1 研究区概况

作为北京市面积第二大辖区，怀柔区行政辖区总面积约为 2123 平方公里，其中山区面积占总面积的 89%。怀柔区位于北京市东北部，与中心城区距离约 50 公里，北与河北省丰宁、滦平、赤城三县接壤^[14]。怀柔区地属暖温带型半湿润气候，夏季湿润，冬季寒冷少雪，四季分明，雨热同季。怀柔区（以怀柔国家气象站为代表）常年年平均气温为 11.8℃，日照常年时间为 2345 小时，降水量常年值为 585.2 毫米。

2 数据来源与处理

2.1 实验仪器

怀柔站降水样品使用长沙湘蓝科学仪器有限公司 APS-3A 型降水降尘自动采样器采样。水样分为两部分：一部分用于 pH 值和电导率测试，另一部分用于离子分析。降水样品被置于预先清洗过的聚乙烯瓶中并在 4℃ 环境下保存。在进行离子浓度分析前，降水样品通过微孔膜（孔径为 0.45μm）过滤以去除不溶性物质。阴离子和阳离子的分析方法参考 Li^[15] 等提出的方法。本文所用 pH 平均值、酸雨频率以及电导率平均值均按照中国气象局《酸雨观测规范》（GBT 19117-2017）中的方法计算得出。降水数据已经北京市气象局数据中心质控，pH 和电导率数据采用汤洁等^[16] 提出的方法进行质量检验。采集及分析过程所涉及到的仪器如表 1 所示。

表 1 降水样品采集及分析仪器

Table.1 Precipitation sample collection and analysis instruments

指标	仪器	型号	品牌
pH 值	离子计	PXSJ-216 型	雷磁
电导率	电导率仪	DDS-307 型	雷磁
K ⁺ 、Na ⁺ 、Mg ²⁺ 、Ca ²⁺	电感耦合等离子体光谱仪	iCAP 7200 Duo 型	美国赛默飞
NH ₄ ⁺	紫外可见分光光度计	759 型	上海仪分
NO ₃ ⁻ 、SO ₄ ²⁻ 、Cl ⁻ 、F ⁻	离子色谱仪	ICS600 型	美国赛默飞
降水	降水降尘自动采样器	APS-3A	长沙湘蓝科学仪器有限公司

2.2 实验方法

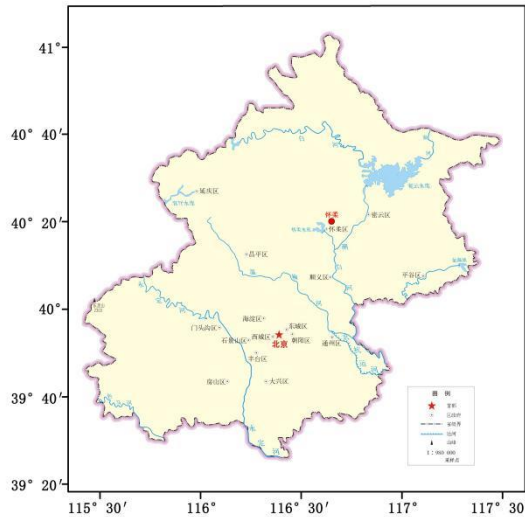


图 1 怀柔区酸雨站图

Fig.1 Distribution of acid rain stations in Huairou

北京每日 08 时为酸雨观测的降水采样日界,当日 08 时至次日 08 时为一个降水采样日。若一个降水采样日内有数次降水过程,则使用同一个降水采样容器进行多次采样,合并为一个降水样品。本研究仅针对一次降雨过程中,降水量大于 1mm 的水样进行分析。参考酸雨和酸雨区等级标准(QX/T 372-2017),将降水 pH 值小于 4.5 时定义为强酸雨,介于 4.5 与 5.6 之间时定义为弱酸雨,大于等于 5.6 时定义为非酸雨。使用气象划分法划分四季,以 3 月至 5 月为春季,6 月至 8 月为夏季,9 月至 11 月为秋季,12 月至次年 2 月为冬季。

3 怀柔区降水数据分析

3.1 降水 pH 值和电导率

图 2 为怀柔区 2019 年降水 pH 值(体积加权平均值)、电导率(体积加权平均值)和降水量随时间变化的特征。研究可得,2019 年 1 月至 12 月间,有效水样采集量达 44 个(除去降水量小于 1mm 的水样),水样的 pH 值介于 5.14-7.31 之间,年降水 pH 平均值为 5.85。在本次研究中出现 4 次降水 pH 在 5.0-5.6 之间,为弱酸性降水,占酸性降水总次数的 8.9%,其余降水 pH 值均大于 5.6。随后,对降水的变化进行逐月分析,结果显示,降水集中在 7、8 月份(降水量均高于 150mm),而其他月份降水量均不超过 100mm,且水样 pH 值呈现“W”型变化趋势,即 7 月降水 pH 值最低(5.45),其次为 11 月(5.48)。从季节尺度分析可得,怀柔区降水 pH 值呈现出春季(6.82)>冬季(6.75)>夏季(5.72)>秋季(5.58)的变化规律。

引起电导率发生变化的主要因素为沉淀的总可溶性离子,其可以反映出大气降水的污染程度。大气中的污染物会随着降水淋洗进入降水中,因此,降水的电导率越高,降水的污染程度越高。怀柔区全年电导率变化范围为 9.15-623 $\mu\text{s}/\text{cm}$,年均电导率为 39.8 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 。其中,7 月至 9 月降水平均电导率均低于 50 $\mu\text{s}/\text{cm}$,9 月份降水电导率最低,为 20.08 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 。而春季的电导率明显高于秋、冬季,其原因为春季多沙扬尘天气,大量污染物在空中漂浮,一旦产生降水,污染物就会随之进入到降水中。夏季降水频率较多且降水量较大,对空气中漂浮的污染物产生显著的洗脱作用,且有利于进行频繁的淋洗^[17]。而怀柔区主要降水集中在 7、8 月,因此,7、8 月怀柔大气中漂浮的污染物较少,电导率也较低。

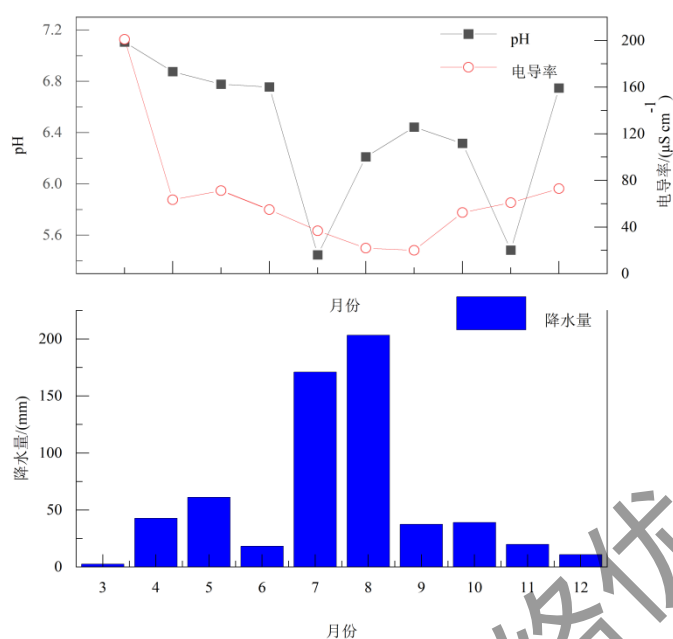


图 2 2019 年怀柔区降水 pH 值、电导率和降水量随时间变化

Fig.2 The variation of precipitation pH, conductivity and precipitation over time in Huairou District in 2019

3.2 怀柔区降水中离子变化特征

怀柔区 2019 年 1 月—12 月降水离子组成(体积加权平均值)月变化规律如图 3 所示。图 3a 显示 7、8 月份 SO_4^{2-} 浓度较低, 但 9、10、11、12 月呈现持续升高的趋势, 最终, 在 3 月份, 达到最高。众多专家学者研究表明^[18-20], 降水中 SO_4^{2-} 主要由降水冲刷大气中的 SO_2 和烟煤燃烧所释放的颗粒物转化而来。通过图 4k 中怀柔区 SO_2 月变化规律可以看出, 7-12 月份降水中 SO_4^{2-} 与 SO_2 变化规律相似, 但 3 月份降水中 SO_4^{2-} 的增加受大气 SO_2 浓度影响不显著。怀柔区 3 月份的沙尘天气在 $\text{PM}_{2.5}$ 的二次组分 SO_4^{2-} 对降水中 SO_4^{2-} 的增加中起主导作用。而降水中 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 存在相似的变化趋势, 变化范围大致为 0-80 $\mu\text{eq/L}$ (图 3b)。其可能原因为机动车数量的增加, 使 NO_3^- 对酸雨的贡献越来越大。 SO_2 主要来自于矿物燃料(如煤)的燃烧, NO 化物主要来自于汽车尾气等污染源。 SO_4^{2-} 与 NO_3^- 是降水中主要的致酸因素, 通常以 SO_4^{2-} 与 NO_3^- 浓度的比值来判断降水污染的类型: ① $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^- > 3.0$, 降水为硫酸型或燃煤型; ② $0.5 < \text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^- \leq 3.0$, 降水为混合型; ③ $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^- \leq 0.5$, 降水为硝酸型或燃油型^[21-26]。怀柔区降水中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度比(图 j)显示 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 明显高于 $\rho(\text{NO}_3^-)$, 其比值在 2.3-7.8 之间(平均值为 5.0), 表明怀柔区降水属于硫酸型或燃煤型。由于近几年北京周边地区改善了燃烧结构并实施了污染控制措施, 例如关闭燃煤电厂、改造供热锅炉、工业煤减排等措施, 同时从 2013 年开始北京农村地区也推行煤改清洁能源工作。大大减少燃煤带来的污染, 怀柔区降水类型逐渐有向混合型转变的趋势。

由于 Cl^- 和 Na^+ 主要来自海洋源, 因此, Cl^-/Na^+ 的当量比值应接近 1.0。在受到 Cl^- 污染影响的地区, 降水中 Cl^- 的含量较高, 故该比值可侧面表征研究区的 Cl^- 污染状况。怀柔区

降水中 Cl^-/Na^+ 平均值为 3.81 (图 c 和图 f)，而海洋性降水的 Cl^-/Na^+ 值大约为 1.16，说明怀柔区降水中 Cl^- 和 Na^+ 除有海洋输送作用外，还受到一定程度上人为活动的影响。2018 至 2019 年怀柔区气象局附近的刘各长村拆迁以及建设回迁房可能是造成降水中 Cl^- 严重污染的主要原因。

在阳离子中，钾是我国农作物秸秆燃烧产生的微量元素，可作为生物质燃烧的示踪物种^[27,10]。监测结果显示除了 12 月降水中 K^+ 浓度突然升高 (图 e)，其余月份变化不大。相关研究表明北京周边地区的农作物秸秆燃烧对北京市高 K^+ 水平的贡献很大。目前，怀柔区已禁止燃烧农作物秸秆，因此，12 月份降水中 K^+ 浓度突然升高主要由周边地区大气污染造成。

降水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 主要来源于两个方面：一是来自自然环境中土壤或碳酸盐岩局部风化或迁移，二是来自人类活动产生的污染，例如水泥厂运行和建筑扬尘^[28,29]。虽然怀柔区土壤富含 Ca^{2+} (图 g 和图 h)，且区内已无水泥厂，但 2019 年监测站周围正在施工。因此怀柔区降水中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的主要来源为土壤和碳酸盐岩局部风化，且部分来自于建筑扬尘。3 月份出现的沙尘天气带来外源 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ，也是导致这两种离子在 3 月份降水中浓度升高的重要原因。

大气降水中的 NH_4^+ 除了化工废气等工业排放源和农业施肥、生物质燃烧等农业活动源外，生物腐败、海洋和土壤挥发等也是 NH_4^+ 的主要天然来源，且 Li^[30] 等还指出 NH_3 迁移距离多数小于 100KM。怀柔区大气降水的 NH_4^+ 浓度的季节变化特征为 (图 i)：春季最高，3 月为 1116.7 $\mu\text{eq/L}$ ，其次为冬季，12 月为 604.2 $\mu\text{eq/L}$ ，夏季 6 月 433.4 $\mu\text{eq/L}$ 。其原因为，在春夏两季，大量农业活动中的施肥过程使得土壤向大气中释放 NH_3 ，冬季山区村民会燃烧生物质 (例如树枝、木头) 等取暖。而且由于怀柔区季节特点——春季多大风天气，且降水主要集中在夏季，高浓度的 NH_3 与大气中的酸性物质发生化学反应形成铵盐。所产生的铵盐则通过大气降水的冲刷淋洗进入雨水中，从而导致怀柔区春夏降水中 NH_4^+ 浓度较高^[31]。

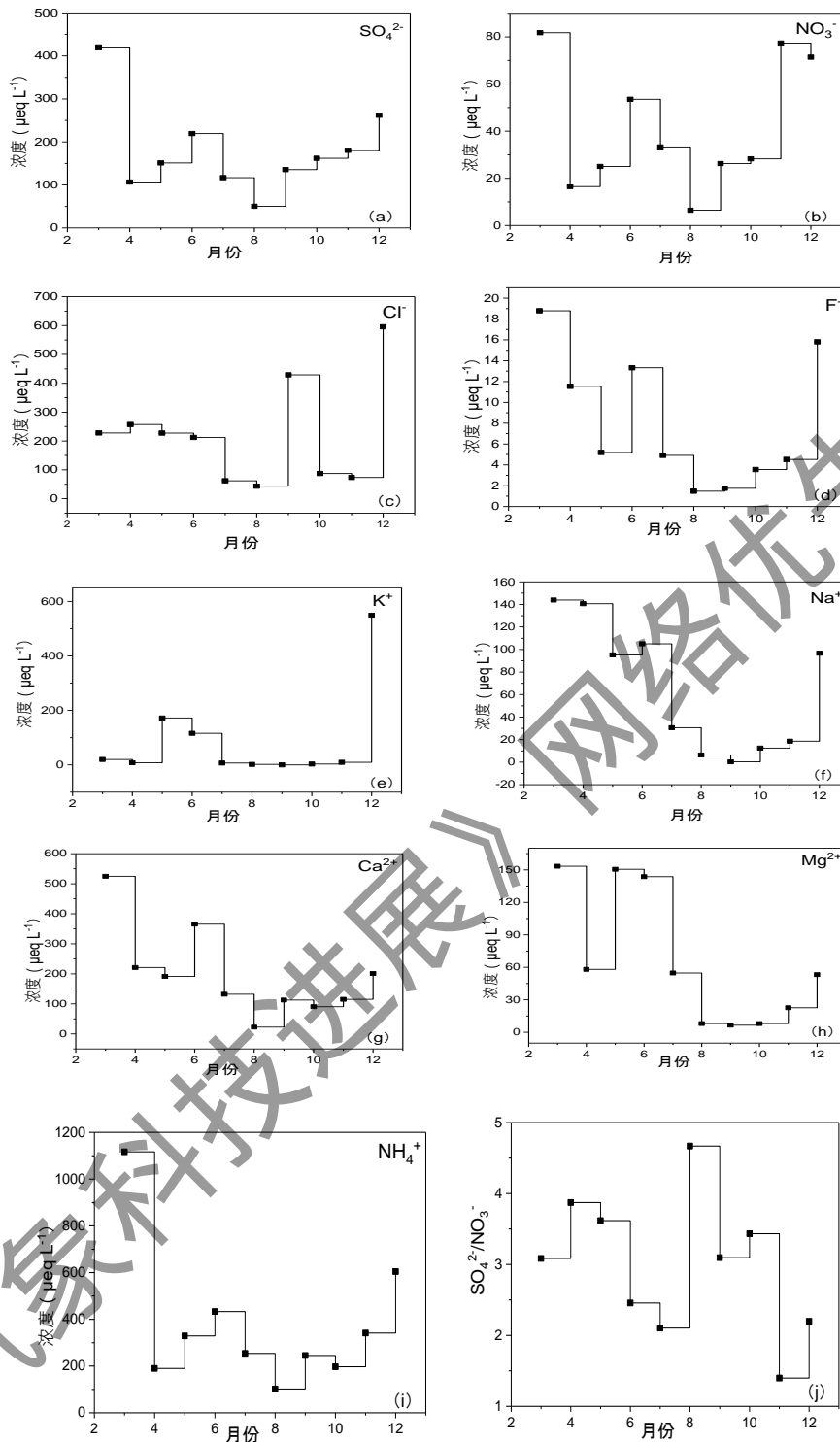
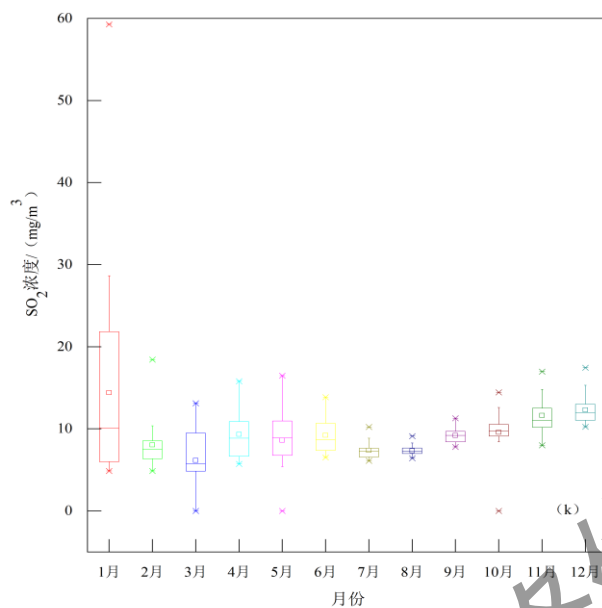


图3 2019年降水中离子浓度（体积加权平均值，a-j）和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 的时间变化

Fig.3 Temporal variation of ion concentration (volume-weighted average,a-j) and $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ in precipitation in 2019



注：箱线图最上边与最下边的两条短横线表示数据的最大值与最小值，箱体上下两端分别代表 25% 和 75% 分位值，* 表示异常值，箱子内部横线为中位数，方形点为算数平均值

图 4 2019 年大气中 SO₂ 月浓度变化规律

Fig.4 The variation pattern of monthly concentration of SO₂ in the atmosphere in 2019

3.3 降水中离子的酸性中和能力

大气降水的酸度主要取决于降水中酸性离子和碱性离子的相对含量。上述分析可知，怀柔区降水中 SO₄²⁻、NO₃⁻ 是主要的致酸阴离子。Kulshrestha^[32] 等人研究表明，中和因子 NF 可以用来描述阳离子和阴离子之间的相互作用，可过以下方程式计算：

$$NF_{xi} = \frac{[xi]}{NO_3^- + SO_4^{2-}}$$

其中， xi 为主要评价的碱性离子，各离子单位均为 $\mu\text{g/L}$ 。根据上述公式计算可得怀柔区大气降水中碱性离子 Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺、Na⁺ 和 NH₄⁺ 对降水酸度的中和因子分别为 0.83、0.33、0.22、0.27 和 1.62。其中，Ca²⁺、Mg²⁺ 和 NH₄⁺ 三种离子在降水酸度的中和过程中占主要作用。图 5 以三角图的形式显示出这三种阳离子在中和作用中的占比。结果表明，Ca²⁺、Mg²⁺ 和 NH₄⁺ 三种离子分别占降水酸度中和作用的 30.0%、11.9% 和 58.1%。因此在大气降水中，对降水产生中和作用最明显的是 NH₄⁺ 和 Ca²⁺。

如上所述，NH₄⁺ 和 Ca²⁺ 是降水中酸度主要的中和成分，而 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 是降水中主要的酸化成分。为了评估酸碱度之间的平衡，本研究计算了 (NH₄⁺+Ca²⁺) / (SO₄²⁻+NO₃⁻) 的当量比。结果显示，该比值变化范围为 1.27-5.55，其平均值为 2.45，说明大气中钙铵等碱性物质的多少是导致怀柔区酸雨变化的主要原因。

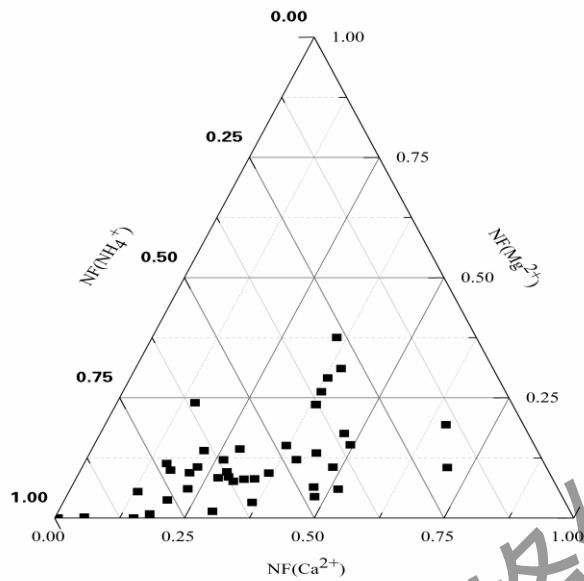


图 5 优势碱离子的 NF 三角图

Fig.5 Triangular diagram of NF of dominant alkali ions

3.4 降水中离子来源分析

本研究通过斯皮尔曼相关分析法，确定降水中的离子来源，分析结果如表 2 所示。当降水中的离子浓度相关性较好时，表示降水中的离子可能具有相似的来源或者具有相互潜在的关系^[33,34]。

由表 2 可知， SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的相关系数为 0.90，表明硫化物和氮氧化物在大气中具有相似的排放途径^[35]，例如汽车尾气的排放。此外， SO_4^{2-} 和 NH_4^+ （相关系数为 0.87）以及 NO_3^- 和 NH_4^+ （相关系数为 0.91）都具有显著相关性，说明大气降水中的离子主要是以硫酸铵、硫酸氢氨以及硝酸铵的形式存在^[36]。由于 NO_3^- 与 NH_4^+ 的相关性高于 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 的相关性，说明 NH_3 很可能先被 HNO_3 吸收，剩余部分被 H_2SO_4 吸收，大气中污染物可能以氮氧化物为主^[37]。 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 表现出较高的相关性（0.80），说明两者具有相同的来源。一般情况下，大气降水中的 Ca^{2+} 来源于地壳、大气扬尘以及建筑施工等^[38-40]，而 Mg^{2+} 来源于地壳以及岩石风化。怀柔区地处燕山南麓，全区 80%是山区，碳酸盐岩石风化导致大气颗粒物中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 含量较高，再通过湿沉降的方式使得降水中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 含量较高。此外，城市的快速发展也会使得大气中的颗粒物增多，使得人类活动成为大气中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的潜在来源。 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的相关系数（分别为 0.87，0.91）均高于 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的相关系数（分别为 0.59，0.62），表明怀柔区大气降水中的碱性阳离子 NH_4^+ 对致酸阴离子 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的中和作用可能大于 Ca^{2+} ，且在降水中多以 NH_4NO_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的形式存在。从 Cl^- 和 Na^+ 的相关系数为 0.64 可知， Cl^- 可能来自于远处海盐源外的工业排放源以及地壳源。 Na^+ 与 Mg^{2+} 的相关系数为 0.72，与 K^+ 的相关系数为 0.70，表明这些离子可能有相近的来源。 F^- 和 K^+ 相关系数为 0.60，可能与农业用肥和垃圾焚烧等人类活动相关。

表 2 北京怀柔区降水中各离子含量相关系数

Table.2 Correlation coefficient of each ion content in precipitation in Huairou District, Beijing

离子名称	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
Ca ²⁺	1.000								
Mg ²⁺	0.801**	1.000							
K ⁺	0.529**	0.554**	1.000						
Na ⁺	0.551**	0.720**	0.696**	1.000					
NH ₄ ⁺	0.550**	0.409**	0.571**	0.434**	1.000				
F ⁻	0.624**	0.504**	0.601**	0.509**	0.591**	1.000			
Cl ⁻	0.604**	0.481**	0.593**	0.638**	0.491**	0.472**	1.000		
NO ₃ ⁻	0.622**	0.377*	0.598**	0.409**	0.905**	0.630**	0.511**	1.000	
SO ₄ ²⁻	0.586**	0.361*	0.596**	0.443**	0.874**	0.558**	0.579**	0.904**	1.000

注：“**”表示 2 个变量之间极显著相关， $P < 0.01$ ；“*”表示 2 个变量之间显著相关， $P < 0.05$ 。

4 结论

本文通过对怀柔区 2019 年间大气降水样品的分析得出了怀柔区降水的污染类型、酸性成因以及阴阳离子的相关性，相关结论如下：

(1) 怀柔区 2019 年降水 pH 平均值为 5.85。全年共出现 4 次弱酸性降水，占酸性降水总次数 8.89%。与 3 个观测站季节变化规律相似，怀柔区降水 pH 值呈现出春季>冬季>夏季>秋季的变化趋势。

(2) 怀柔区降水中各阴阳离子年平均体积加权平均值从大到小排列为 $\text{NH}_4^+ > \text{Cl}^- > \text{Ca}^{2+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{NO}_3^- > \text{F}^-$ 。降水中关键性化学组分为 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Cl^- ，其中，降水中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 是主要的致酸阴离子；对酸性中和能力较强的碱性离子为 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 NH_4^+ ，分别占中和作用的 30.0%、11.9% 和 58.1%。 $(\text{NH}_4^+ + \text{Ca}^{2+}) / (\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$ 的当量比平均值为 2.45，说明大气中钙铵等碱性物质的多少是引起酸雨变化的主要原因。怀柔区降水中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 当量浓度比平均值为 5.0，表明降水属于硫酸型或燃煤型。

(3) 离子相关系数较高，表明有相似的来源： SO_4^{2-} 和 NO_3^- （相关系数 0.90）、 Na^+ 与 Mg^{2+} （相关系数为 0.72），与 K^+ （相关系数为 0.70）、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} （相关系数 0.80）； SO_4^{2-} 和 NH_4^+ （相关系数为 0.87）以及 NO_3^- 和 NH_4^+ （相关系数为 0.91），表明降水中这两种阴离子主要与阳离子 NH_4^+ 结合，形成盐类。并且由于 NO_3^- 与 NH_4^+ 相关性高于 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 相关性，说明大气中污染物可能以氮氧化物为主。 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的相关系数均高于 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的相关系数，说明大气降水中的碱性阳离子 NH_4^+ 对致酸阴离子 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的中和作用大于 Ca^{2+} ，且在降水中多以 NH_4NO_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的形式存在。

参考文献

- [1] 张琪,顾沛澍,袁晶,等.南通市酸雨时空分布特征及其对人体健康的影响分析[J].安徽农学通报,2020,26(04):150-152.
- [2] 刘彬.酸雨的形成、危害及防治对策[J].环境科学与技术,2001,(04):21-23.
- [3] 张舵,许瑞广,赵一飞,等.2006—2021年中国酸雨年际变化特征分析[J].环境污染与防治,2023,45(06):849-854.
- [4] Liu, J.Q.,Keene,W.C.,1993.Study of the precipitation in Lijiang, China.China Environ.Sci.13(4),246-250 (in Chinese).
- [5] Arsene C, Olariu R I, Mihalopoulos N.Chemical composition of rainwater in the northeastern Romania, Iasi region (2003-2006)[J].Atmospheric Environment,2007,41(40):9452-9467.
- [6] 解淑艳,王胜杰,于洋,等.2003—2018年全国酸雨状况变化趋势研究[J].中国环境监测,2020,36(04):80-88.
- [7] 李亚军.2006—2019年山西省酸雨变化特征分析[J].气象与环境学报,2021,37(04):134-138.
- [8] 刘灿,李礼.基于GIS的重庆市酸雨时空分布及变化特征研究[J].绿色科技,2019,(24):110-114.
- [9] 蒲维维,张小玲,徐敬,等.北京地区酸雨特征及影响因素[J].应用气象学报,2010,21(04):464-472.
- [10] 乔晓燕,尹佳莉,李林,等.2003—2015年北京市观象台酸雨特征及长期趋势分析[J].沙漠与绿洲气象,2018,12(04):52-57.
- [11] 于庆丰,于海波,马哲军,等.迈向生态文明引领的绿色创新宜居城市典范——《怀柔分区规划(国土空间规划)(2017年-2035年)》的探索与实践[J].北京规划建设,2019(06):54-58.
- [12] 王永利.浅谈怀柔区大气污染治理经验及思考[J].中国环境监察,2015(3):55-57.
- [13] 单瑞娟,吴琳,杨宁.北京市怀柔区大气污染物浓度变化规律及与其他要素的相关性[J].环境工程技术学报,2021,11(04):647-656.
- [14] 张伶俐,李牧,赵媛,等.生态涵养区土地利用变化及生态风险时空演变分析——以北京市怀柔区为例[J/OL].自然资源情报,1-11[2024-08-21].
- [15] Yi L,Yu X,Cheng H,et al.Chemical characteristics of precipitation at three Chinese regional background stations from 2006 to 2007[J].Atmospheric Research,2010,96(1):173-183.
- [16] 汤洁,徐晓斌,杨志彪,等.电导率加和性质及其在酸雨观测数据质量评估中的应用[J].应用气象学报,2008,(04):385-392.
- [17] 宋玲玲,李宗杰,陈福昌,等.祁连山北麓降水酸碱度和电导率特点及其与气候因素的关系[J].环境污染与防治,2018,40(01):48-53.
- [18] 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(Z1):266-281.
- [19] 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(B辑化学),2005(02):169-176.
- [20] 肖致美,李鹏,陈魁,等.天津市大气降水化学组成特征及来源分析[J].环境科学研究,2015,28(07):1025-1030.
- [21] 程新金,黄美元.降水化学特性的一种分类分析方法[J].气候与环境研究,1998(1):83-89.
- [22] 张清华,黎永珊,于爽,等.桂林市大气降水的化学组成特征及来源分析[J].环境化学,2020,39(01):229-239.
- [23] 连纲,罗涛,傅智慧,等.2001—2018年浙江省酸雨变化特征及影响因素分析[J].中国环境监测,2021,37(04):104-110.
- [24] 朱海燕.桂林市大气降水酸性成因及来源解析[D].西北师范大学,2020.
- [25] 杨凤,王云琦,王玉杰,等.酸雨胁迫对缙云山马尾松幼苗光合生理特性的影响[J].长江流域资源与环境,2022,31(01):124-134.
- [26] Chen X,Shan X R,Shi Z J,et al.Analysis of the spatiotemporal changes in acid rain and their causes in China(1998-2018)[J].Journal of Resources and Ecology,2021,12(5):593-599.
- [27] Duan F k,Liu X D,Yu T,et al.Identification and estimate of biomass burning contribution to the urb

- an aerosol organic carbon concentrations in Beijing[J].*Atmospheric Environment*,2004,38(9):1275-1284.
- [28] Pu W W,Quan X J,Ma Z Q,et al.Impact of long-range transport on aerosol properties at a regional background station in Northern China[J].*Atmospheric Research*, 2015.
- [29] Chao N, Ji D S, Chen J S, et al.Characteristics of Gaseous Pollutants at a Regional Background Station in Southern China[J].*Atmospheric and Oceanic Science Letters*,2014,7(04):340-345.
- [30] Li L, Li H, Peng L, et al.Characterization of precipitation in the background of atmospheric pollutants reduction in Guilin: Temporal variation and source apportionment[J].*Journal of Environmental Sciences*, 2020,98(12):1-13.
- [31] 邓黄月.上海市大气降水的化学组成分析及来源解析[D].上海:华东师范大学,2016.
- [32] Kulshrestha U C, Sarkar A K, Srivastava S S, et al.Wet-only and bulk deposition studies at New Delhi (India)[J].*Water, Air, & Soil Pollution*,1995,85(4):2137-2142.
- [33] 张清华,黎永珊,于爽,等.桂林市大气降水的化学组成特征及来源分析[J].*环境化学*, 2020, 39(1): 229-239.
- [34] Xiao H W, Xiao H Y, Long A M, et al.Chemical composition and source apportionment of rainwater at Guiyang, SW China[J].*Journal of Atmospheric Chemistry*,2013(3):70.
- [35] 白莉,王中良.西安地区大气降水化学组成特征与物源分析[J].*地球与环境*,2008,36(4):289-297.
- [36] 卢欣,蒋晶,刘庆江,等.酸雨来源及控制策略分析[J].*油气田环境保护*,2016,26(4):22-25.
- [37] Gifford F A. Atmospheric chemistry and physics of air pollution[J].*Eos Transactions American Geophysical Union*.1987.68(46).
- [38] 唐喜斌.秸秆燃烧对灰霾天气的影响分析及其排放因子与颗粒物成分谱[D].华东理工大学,2014.
- [39] Sun J, Zhang M, Liu T. Spatial and temporal characteristics of dust storms in China and its surrounding regions, 1960-1999: Relations to source area and climate[J].*Journal of Geophysical Research Atmospheres*,2001,106(D10).
- [40] Wang Y, Zhuang G, Sun Y, et al. Water-soluble part of the aerosol in the dust storm season—evidence of the mixing between mineral and pollution aerosols[J].*Atmospheric Environment*,2005,39(37):7020-7029.