

贾小芳, 汤洁, 张本志, 等, 2026. 泰山地区降水酸度和离子成分的长期变化特征[J]. 气象, 52(10): 1232-1245. Jia X F, Tang J, Zhang B Z, et al, 2026. Long-term variation characteristics of precipitation acidity and ion composition in the Mount Taishan Area[J]. Meteor Mon, 52(10): 1232-1245(in Chinese).

泰山地区降水酸度和离子成分的长期变化特征^{*}

贾小芳^{1,2,3} 汤洁^{1,2,3} 张本志^{1,2,3} 陈怡羽^{1,2,3} 尹祥坤⁴ 刘明⁵

1 中国气象局气象探测中心, 北京 100081

2 临近空间环境特性及效应全国重点实验室, 北京 100081

3 中国气象局气象探测工程技术研究中心, 北京 100081

4 泰山国家基准气候站, 山东泰安 271000

5 泰安农业气象试验站, 山东泰安 271000

提 要: 为深入了解我国典型北方地区酸雨污染的新变化, 本文在对 1993—2021 年泰山站和 2007—2021 年泰安站降水 pH 值和电导率资料统计分析的基础上, 进一步利用 2018 年 5 月至 2019 年 4 月在 2 个站同步开展的降水化学加强观测资料, 分析云下过程和远距离输送对泰山地区酸性降水的贡献, 并结合早期研究结果, 探讨近年来泰山地区酸雨变化的新形势及其成因。结果表明, 1993—2021 年泰山站降水 pH 年均值在 4.36~6.47, 2007—2021 年泰安站在 4.73~6.66。泰安站在较强云下冲刷作用下, 碱性污染物中和作用更强, 降水酸性较泰山站显著降低。1993—2021 年, 泰山站降水酸性经历了减弱—增强—较缓的减弱—相对平稳或轻微增强的阶段性变化, 碱性污染物中和作用在酸雨污染长期变化趋势中呈现重要影响。泰山地区降水中 SO_4^{2-} 离子浓度约下降到 2004—2008 年的 50%, 泰山站 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 离子浓度平均比值由 2.84~3.98 下降到 1.21, 降水酸化的污染物来源已经由 SO_2 主导转变为 SO_2 、 NO_x 并重。泰山站和泰安站降水中 NO_3^- 离子浓度约分别增加了 47% 和 20%, 与同时段全国和山东省 NO_x 排放量呈下降趋势的结果相反。后向轨迹气团分析显示泰山站降水特性主要受山东、京津冀及内蒙古等周边省份污染排放影响。

关键词: 泰山, 降水化学, 酸雨, 长期趋势, 长距离输送

中图分类号: P402, X517

文献标志码: A

DOI: 10.7519/j.issn.1000-0526.2026.022802

Long-Term Variation Characteristics of Precipitation Acidity and Ion Composition in the Mount Taishan Area

JIA Xiaofang^{1,2,3} TANG Jie^{1,2,3} ZHANG Benzhi^{1,2,3} CHEN Yiyu^{1,2,3} YIN Xiangkun⁴ LIU Ming⁵

1 CMA Meteorological Observation Centre, Beijing 100081

2 State Key Laboratory of Environment Characteristics and Effects for Near-Space, Beijing 100081

3 CMA Research Centre of Meteorological Observation Engineering Technology, Beijing 100081

4 Taishan National Reference Climatological Station, Shandong, Tai'an 271000

5 Tai'an Agricultural Meteorological Experiment, Shandong, Tai'an 271000

Abstract: To understand the new variation features of acid rain pollution deeply in typical northern regions of China, the precipitation pH value and conductivity at Taishan Station during 1993—2021 and Tai'an Station during 2007—2021 are analyzed. On this basis, synchronous intensive observation data of precipitation chemistry which was performed from May 2018 to April 2019 are analyzed to get the contributions of

^{*} 国家重点研发计划(2016YFC0200506)和中国气象局大气化学重点开放实验室 2024 年开放课题(2024B03)共同资助

2025 年 11 月 14 日收稿; 2026 年 6 月 23 日收修定稿

第一作者: 贾小芳, 主要从事大气化学研究. E-mail: jiaxf@cma.gov.cn

通讯作者: 汤洁, 主要从事大气化学研究. E-mail: tangj1114@sina.com

below-cloud processes and long-distance transport to acid precipitation in the Mount Taishan Area. Combined with the results of earlier studies, the new situation and causes of acid rain in the Mount Taishan Area in recent years are investigated. The study results show that the annual precipitation pH value at Taishan Station varied in the range from 4.36 to 6.47 during 1993–2021, while that at Tai'an Station ranged from 4.73 to 6.66 during 2007–2021. Owing to the strong below-cloud scavenging effect at Tai'an Station, the neutralization effect of alkaline pollutants was more pronounced, leading to a significant reduction in precipitation acidity compared with that at Taishan Station. During 1993–2021, the precipitation acidity at Taishan Station experienced a phased variation process, i. e., weakening, intensifying, moderately weakening, and relatively stabilizing or slightly intensifying. The neutralization effect of alkaline pollutants exerted an important influence on the long-term variation trend of acid rain pollution. The concentration of SO_4^{2-} in precipitation in the Mount Taishan Area decreased to approximately 50% of that from 2004 to 2008 and the $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ at Taishan Station dropped from 2.84–3.98 to 1.21, which indicates that the source of acid rain had shifted from SO_2 dominated to SO_2 and NO_x dominated. It is noteworthy that the NO_3^- concentration in precipitation at Taishan Station and Tai'an Station increased by approximately 47% and 20%, respectively, which was contrary to the decreasing trend of NO_x emissions in the whole China and Shandong Province during the same period. Backward trajectory air mass analysis shows that the precipitation characteristics at Taishan Station were mainly affected by the pollution emissions from Shandong Province and its surrounding provinces, including the Beijing-Tianjin-Hebei Region and Inner Mongolia.

Key words: Mount Taishan, precipitation chemistry, acid rain, long-term trend, long-distance transport

引 言

降水是地球系统圈层之间物质循环的重要过程之一,净化大气中的气体和颗粒物,其化学组成和性质反映了特定区域的空气质量、排放源特征及各类大气成分进入降水所伴随的输送、转化过程信息(Calvo et al, 2010; Niu et al, 2014)。国内很多学者对全国乃至各个区域酸性降水进行了较为系统的研究(Duan et al, 2016; 王苗等, 2019; Liu et al, 2020),高山降水受云下冲刷影响小,在一定程度上反映了云水的化学特征,具有较好的大尺度区域代表性(王文兴和许鹏举, 2009)。但较平原地区,高山观测难度较大,研究报道相对较少,其中泰山是受关注较多的站点之一。泰山是华北平原最高峰,其主峰海拔为 1545 m,是进行华北平原乃至北方地区降水化学/酸雨观测研究的理想代表性地点。王艳等(2006a; 2006b)、Wang et al(2008)、Li et al(2011)着重对泰山山顶降水的化学特征及其受长距离输送的影响进行了较深入分析。孙根厚和汤洁(2013)、陈善炳等(2018)、刘恒德等(2023)分析了泰山山顶降水 pH 值的长期变化趋势,其中孙根厚和汤洁(2013)还结合泰安站的观测资料,初步分析讨论了

云下冲刷对降水酸性的影响。

近年来,我国大气污染状况已显著改善(Zheng et al, 2018; Wei et al, 2023; 宿兴涛等, 2023),大气污染治理已进入多污染物协同控制的新阶段。在新形势下,酸雨污染前体物的排放情形发生了改变,降水化学组分变化及酸雨成因也呈现新特征(易灵等, 2024)。在具有良好大尺度区域代表性的泰山地区,深入研究降水化学性质的长期变化趋势和新特点,对更好地理解华北平原以及全国酸雨污染形势及其成因的变化是十分重要的。本文拟在前期研究基础上,利用 1993–2021 年泰山站(山顶站点)、2007–2021 年泰安站(山下站点)的降水 pH 值和电导率资料,引入非氢电导率(non-hydrogen conductivity, NHC)计算,综合分析泰山地区降水酸度的长期变化趋势特征;利用本试验获取的 2018 年 5 月至 2019 年 4 月 2 个站的降水化学加强观测资料,分析泰山地区降水中离子组成特点及云下过程对该地区降水酸化过程的影响;利用后向气流轨迹模式对降水气团的来源方向和运动路径进行分析,探讨湿沉降中污染物的来源及对该地区降水化学组成的贡献;综合探讨近年来我国华北平原酸雨形势及其成因的新变化。

1 站址、数据与方法

1.1 站址

如图 1 所示,泰山站(海拔为 1534 m)和泰安站(海拔为 129 m)分别为位于泰山山顶日观峰和山下泰安市泰安区的 2 个国家级气象观测站,地处华北平原东部,水平相距约 8.9 km,高度差约为 1400 m,均为中国气象局酸雨观测业务站点。

1.2 降水 pH 值和电导率的长期观测资料

按照《酸雨观测规范》(中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会,2017)的技术要求,采集 2 个站的日降水样品,测量其 pH 值和电导率;2 个站在中国气象局酸雨观测站网盲样考核(汤洁等,2018)中均保持较好成绩。1993—2021 年在泰山站和 2007—2021 年在泰安站分别获得 2030 条和 804 条完整观测记录,经 K-pH 不等式方法检验后(汤洁等,2008),在泰山站和泰安站分别获取了 1944 组和 786 组降水 pH 值和电导

率数据;NHC 值通过计算获得(汤洁等,2010;Tang et al,2010)。本文采用氢离子-降水量加权方法计算降水 pH 值平均值,采用降水量加权方法计算电导率和 NHC 值的平均值。

利用 Sen's 线性趋势估算方法(王涛等,2022)和 Mann-Kendall 趋势检验法(Feng et al,2020;Mann,1945;Yao and Zhang,2020)对降水 pH 值、电导率和 NHC 值的长期变化趋势进行分析。Sen's 法和 Mann-Kendall 法均为非参数算法,受异常值和数据缺断的影响较小,广泛应用于气象学、水文学和环境科学等领域的长时间序列数据分析。

1.3 降水样品的采样和离子成分分析

2018 年 5 月至 2019 年 4 月在泰山站和泰安站分别采集了 79 个和 48 个有效降水样品。降水样品密封在聚乙烯瓶内,用低温保温箱将其运送至中国气象局大气化学重点开放实验室进行离子成分分析。该实验室每年接受两次世界气象组织降水化学质量保证中心实验室组织的盲样比对测试,成绩长期保持优良水平。降水样品中的 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 离子浓度由赛默飞世尔 Dionex ICS-3000 离子色谱系统分析获得,阴、阳离子淋洗液分别为 $Na_2CO_3/NaHCO_3$ 溶液和甲磺酸溶液;由日立 Z-2000 原子吸收分光光度仪分析 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子浓度。

本文中降水无机离子浓度均以离子电荷浓度表示,平均浓度采用降水量加权法计算。图 2 显示,泰山站和泰安站降水阴、阳离子的总浓度间决定系数分别为 0.9571 和 0.9012,具有较好的一致性。然而,因离子色谱方法缺失 HCO_3^- 离子分析,导致 2 个站阴离子浓度较阳离子浓度平均亏欠约 20%。



图 1 泰山站和泰安站位置
Fig. 1 The locations of Taishan Station and Tai'an Station

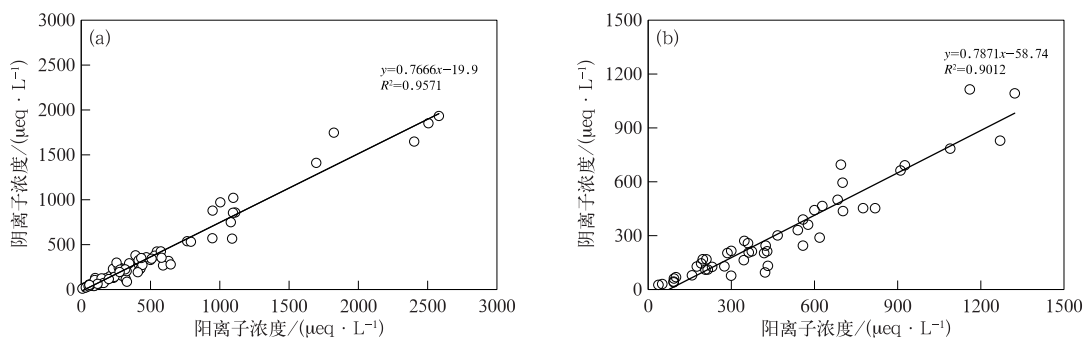


图 2 2018 年 5 月至 2019 年 4 月(a)泰山站和(b)泰安站阴阳离子浓度平衡图
Fig. 2 The anion-cation concentration balance of precipitation samples at (a) Taishan Station and (b) Tai'an Station from May 2018 to April 2019

1.4 后向气团轨迹计算和聚类分析

通过后向轨迹聚类可获取影响站点的气团的运行方向和途经区域(许建明等,2023)。为深入分析气团输送对泰山站酸性降水形成的影响,采用美国国家海洋和大气管理局与澳大利亚气象局联合研发的 HYSPLIT(混合单粒子拉格朗日积分轨迹)模型(Draxler and Hess,1998),计算降水离子成分加强观测期间(2018 年 5 月至 2019 年 4 月)到达泰山站上方 500 m,每日 00:00、06:00、12:00、18:00(世界时)4 个时段 72 h 的气团的后向轨迹。模型输入数据采用全球气象同化数据集(GDAS, <https://www.ready.noaa.gov/data/archives/gdas1/>),空间分辨率为 $1^{\circ} \times 1^{\circ}$ 。为揭示气团传输路径的共性规律,采用基于欧氏距离的聚类算法对轨迹进行分类,通过总空间方差变化率确定最优聚类结果。所有数据处理及空间可视化均通过 MeteoInfoMap 软件实现(Wang,2014)。

2 泰山站和泰安站的降水 pH 值和电导率

2.1 变化范围

图 3 给出了泰山站和泰安站降水 pH 值和电导率的出现频次及降水量占比。泰山站降水 pH 值主要分布在 4.00~7.00(图 3a),该区间累计出现频次和降水量占比分别为 90.7%和 94.7%。而泰安站降水 pH 值主要分布在 5.50~7.00(图 3c),频次和降水量累计占比分别为 82.3%和 79.2%,其中在 6.50~7.00 占比最高(频次和降水量占比分别为 44.8%和 34.1%)。与山顶的泰山站降水 pH 值主要分布区间内较为平坦的特征相比,位于山下的泰安站的降水 pH 值分布显现出向较高 pH 值集中的偏态分布。泰山站酸雨(pH 值 <5.60)频次较高,为 48.9%(对应降水量占比为 54.3%);而泰安站仅

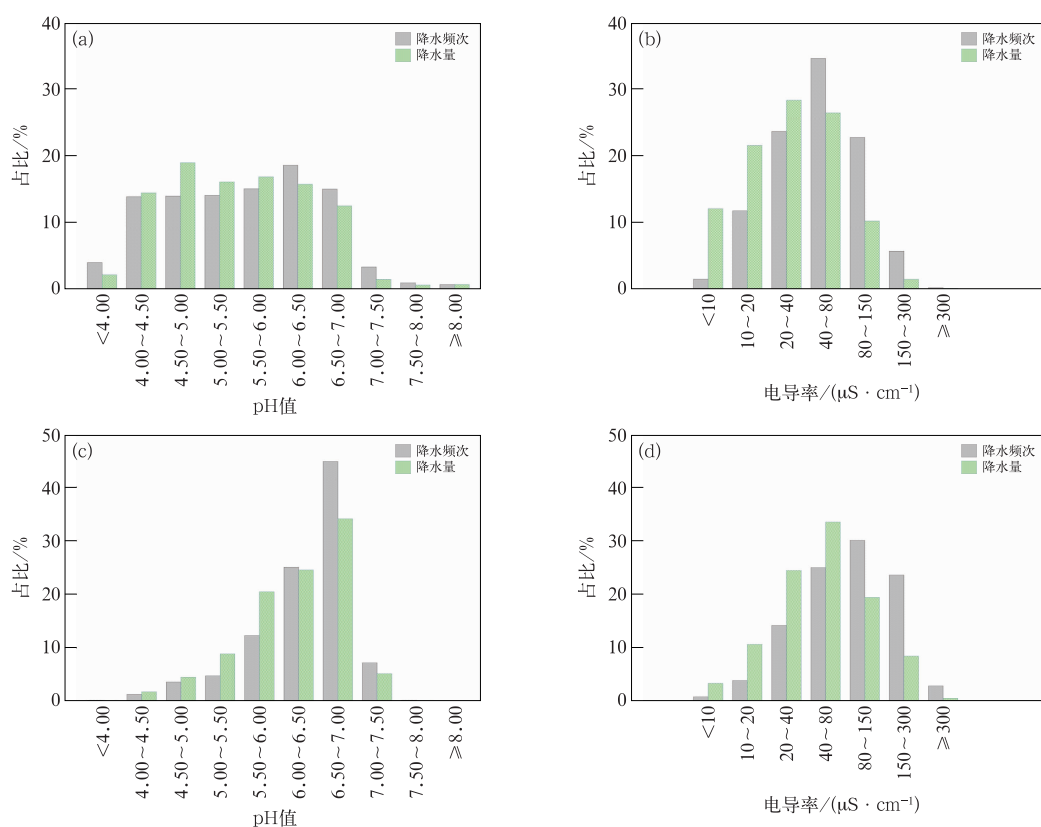


图 3 (a,b)1993—2021 年泰山站和(c,d)2007—2021 年泰安站降水中不同 (a,c)pH 值和(b,d)电导率的出现频次及其降水量占比

Fig. 3 Frequency and precipitation percentage of (a, c) pH and (b, d) conductivity in precipitation at (a, b) Taishan Station during 1993—2021 and (c, d) Tai'an Station during 2007—2021

为 11.1% (对应降水量占比为 18.3%), 明显低于泰山站。总体而言, 不论是泰山站还是泰安站, 其酸雨频次均低于其降水量占比, 说明发生酸性降水时降水量相对偏大。

由图 3b 和 3d 可见, 泰山站和泰安站降水电导率频次分布的主要范围分别为 $20 \sim 150 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (累计占比为 80.9%) 和 $40 \sim 300 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (累计占比为 78.5%); 而降水量分布的主要范围分别为 $10 \sim 80 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (累计占比为 76.2%) 和 $20 \sim 150 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (累计占比为 77.2%)。2 个站的降水电导率和降水量频次分布均呈现中部集中、两边减小的特征。泰安站主要分布区间的电导率水平整体高于泰山站。

泰山站和泰安站水平距离很近, 海拔差与典型大气边界层厚度大体相当, 因而泰安站降水受云下冲刷影响会显著大于泰山站, 尤其是大气边界层内局地污染物的云下冲刷可能是导致 2 个站降水 pH 值、电导率的量值及其分布出现差异的重要因素。

2.2 降水 pH 值的长期变化趋势

图 4 给出了 1993—2021 年泰山站和 2007—2021 年泰安站降水的年均 pH 值、电导率、NHC 值以及分时段拟合的变化趋势。

1993—2021 年泰山站降水的年均 pH 值主要分布范围为 $4.50 \sim 5.60$ (图 4a), 大部分年份属于轻度或较轻酸雨污染, 只有 2007 年、2008 年、2010 年、2011 年和 2012 年的降水年均 pH 值低于 4.50, 酸雨污染较严重, 而 1999 年、2001 年和 2016 年的降水年均 pH 值高于 5.60, 无明显酸雨污染。泰安站自 2007 年以来, 只有前期 (2007—2011 年) 降水年均 pH 值低于 5.60, 存在轻度或较轻酸雨污染, 2012 年以后均高于 5.60, 总体上无明显酸雨污染 (图 4a)。在 2012—2017 年, 泰安站降水年均 pH 值连续 6 年高于 6.00, 其中 2012 年为最高 (6.66)。2007—2021 年, 泰安站降水年均 pH 值整体高于泰山站。2 个站降水年均 pH 值相差 $0.25 \sim 2.19$, 平均相差 0.92。

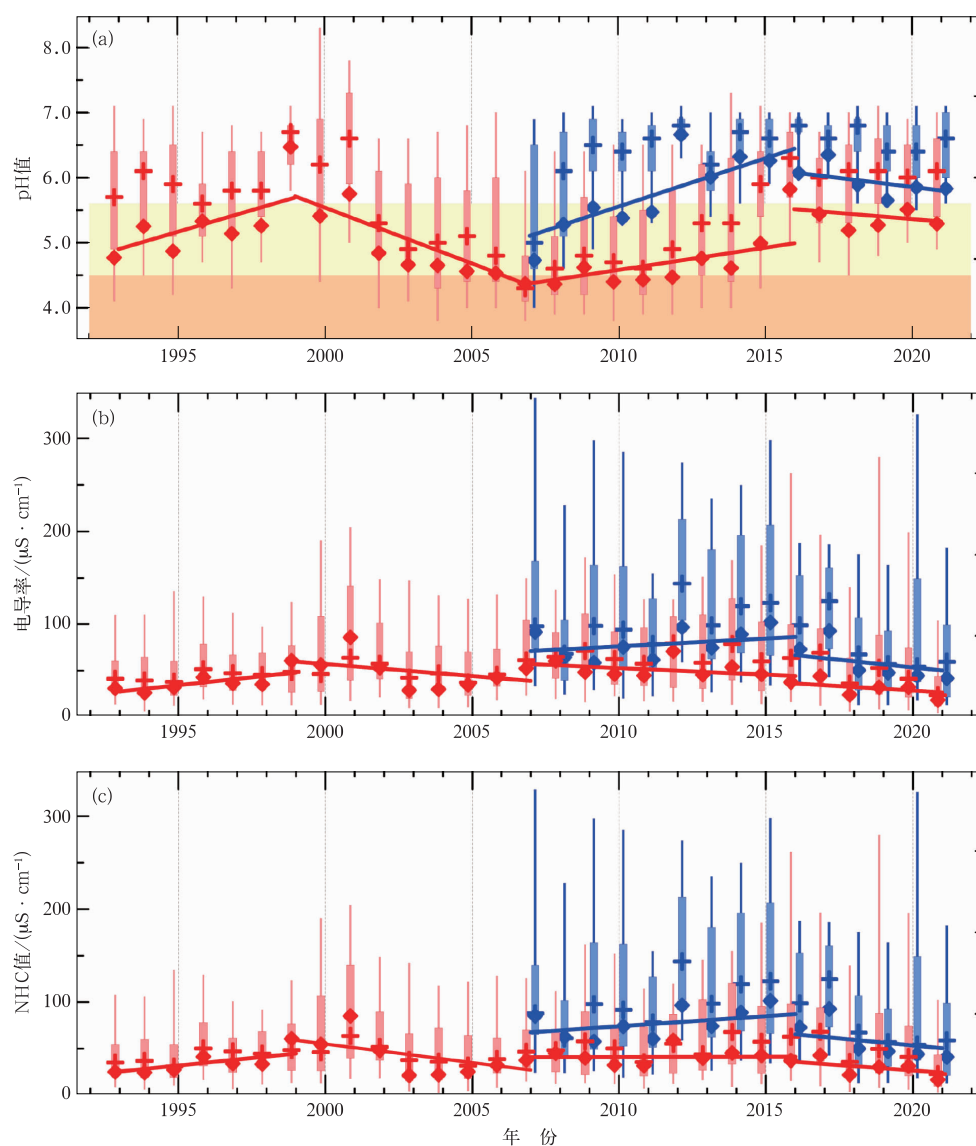
1993—2021 年泰山站的降水年均电导率分布范围为 $18.4 \sim 85.8 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (图 4b); 2007—2021 年泰安站降水年均电导率的分布范围为 $41.6 \sim 101.6 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 整体高于泰山站。2 个站年平均电导率差值范围为 $4.0 \sim 55.5 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 平均相差

$27.1 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

1993—2021 年泰山站降水年均 NHC 值分布范围为 $16.6 \sim 85.1 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 2007—2021 年泰安站降水年均 NHC 值分布范围为 $41.1 \sim 101.5 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (图 4c)。与降水电导率相似, 泰安站的降水年均 NHC 值整体高于泰山站。2007—2021 年, 2 个站降水年均 NHC 值差值范围为 $12.9 \sim 58.9 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 平均相差 $33.0 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

通过比较泰山站和泰安站的降水年均 pH 值、电导率可见, 泰安站降水酸性明显弱于泰山站。泰安站电导率及 NHC 值高于泰山站, 说明在较强云下冲刷作用下, 泰安站降水接受了更多的污染物, 其中碱性污染物中和作用显著, 致使泰安站降水酸性较泰山站显著降低。

孙根厚和汤洁 (2013)、刘恒德等 (2023) 的研究均指出泰山站降水酸性存在明显的阶段性变化特征, 前者以 1999 年为界将 1992—2010 年划分为两个时段, 后者以 2008/2009 年、2017/2018 年为界将 2006—2020 年分为 3 个时段, 分析讨论不同时段内泰山站降水酸性的变化趋势。本文采用了 1993—2021 年的观测资料, 基本覆盖了上述 2 个研究的时间跨度, 选取其间降水年均 pH 值的 3 个特征年份, 即 1999 年 (pH 值最高)、2007 年 (pH 值最低)、2016 年 (pH 值次高) 为分界点, 将其分为 4 个时段, 分别计算了各时段内泰山站降水年均 pH 值的平均年变率 (表 1)。结合图 4a 和表 1, 1993—1999 年降水年均 pH 值呈现较明显的波动上升趋势; 1999—2007 年呈现较明显的波动下降趋势, 其中前期 (1999—2002 年) 下降尤为显著, 后期相对平缓; 2007—2016 年再次呈现上升趋势, 其中前期上升相对平稳, 后期 (2014—2016 年) 上升特别显著; 2016—2021 年降水 pH 值的平均年变率较小, 且未能通过显著性水平检验, 说明 2016—2021 年降水 pH 值的变化以小幅波动为主, 与前 3 个时段 (其平均年变率均通过显著性水平检验) 相比趋势性变化并不明显。由图 4a 和表 1 可见, 泰安站降水年均 pH 值自 2007 年也经历了先升后降的变化。尽管 2016 年泰安站的降水年均 pH 值仅为 6.07, 不是整个时段最高值, 但考虑该站降水年均 pH 值年际波动较大, 本文仍按照与泰山站相同的时间划分节点计算其平均年变率。2016 年前、后其 pH 值的平均年变率分别为 0.15 a^{-1} ($P < 0.05$) 和 -0.06 a^{-1} (表 1)。



注:红色为泰山站数据,蓝色为泰安站数据,竖线和直方分别为第5%~95%分位数、第25%~75%分位数,十字、菱形分别为中位数和年平均值,斜线表示年平均值变化趋势;黄色和橙色色块分别为pH值在4.50~5.60和3.50~4.50。

图4 1993—2021年泰山站和2007—2021年泰安站降水的
(a)pH值,(b)电导率和(c)NHC值逐年变化

Fig. 4 Variations of annual precipitation (a) pH, (b) conductivity and (c) NHC at Taishan Station during 1993–2021 and Tai'an Station during 2007–2021

综上所述,1993—2021年泰山站降水酸性经历了减弱—增强—较缓的减弱—相对平稳或轻微增强的阶段性变化,其中1993—2007年泰山站降水酸度的阶段变化趋势特征与全国长期变化特征基本一致(汤洁等,2010;Tang et al,2010);2007—2021年泰安站降水年均pH值的变化趋势总体上与泰山站相似。

2016年以来2个站降水年均pH值均呈现波动及缓和下降的趋势值得关注,特别是泰山站,由于其海拔和所处地理位置,其降水性质的大尺度代表性已得到王艳等(2006a;2006b)的证实,该站2016年以来降水酸性可能存在的缓和增强迹象更加值得关注。

表 1 1993—2021 年泰山站和 2007—2021 年泰安站降水不同时段年均 pH 值、电导率和 NHC 值变化趋势

Table 1 Variation trends of annual precipitation pH, conductivity and NHC at Taishan Station during 1993—2021 and Tai'an Station during 2007—2021					
站名	年变率	1993—1999 年	1999—2007 年	2007—2016 年	2016—2021 年
泰山站	pH 值/ a^{-1}	0.13	-0.17	0.07	-0.04
	电导率/ $(\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{a}^{-1})$	3.4	-2.6	-1.4	-1.9
	NHC 值/ $(\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{a}^{-1})$	3.2	-4.0	0.1	-2.3
泰安站	pH 值/ a^{-1}	—	—	0.15	-0.06
	电导率/ $(\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{a}^{-1})$	—	—	1.7	-3.3
	NHC 值/ $(\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{a}^{-1})$	—	—	2.2	-3.0

注:粗体字表示该值通过了显著性水平检验($P < 0.05$),“—”表示未开展观测。

2.3 降水电导率、NHC 值的长期变化趋势

2 个站的降水电导率(图 4b)、NHC 值(图 4c)的年际变化与 pH 值并不完全同步,但为了分析降水酸性的长期变化趋势,仍按照上文 pH 值划分时段分析 2 个站二者的变化趋势。由表 1 可见,2007 年以后 2 个站降水电导率和 NHC 值的平均年变率,尽管数值上较大,但均未通过显著性水平检验,可能与趋势分析时段同 pH 值分析时段一致有关。

NHC 值是降水中除 H^+ 及 OH^- 以外的全部可溶性(阴、阳)离子电导率的总和,这些离子的摩尔电导率范围差别不大(大致在 $40 \sim 80 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$),因此 NHC 值较电导率更适合作为指示降水中可溶性污染物总量的半定量指标(汤洁等, 2010; Tang et al, 2010)。此外,进入降水的可溶性污染物既有酸性也有碱性,两者总量的相对多寡决定了降水的酸碱性。因此,降水 pH 值和 NHC 值可有 5 种趋势变化情形:(1)NHC 值有增减变化但降水 pH 值无变化,意味着进入降水的酸碱性污染物同步增减;(2)NHC 值增加而降水 pH 值降低(酸性增强),意味着进入降水的酸性污染物增量超过碱性污染物增量;(3)NHC 值减少而 pH 值增高(酸性减弱),意味着降水中酸性污染物减少量超过碱性污染物减少量;(4)NHC 值增加而降水 pH 值增高(酸性减弱),意味着进入降水的碱性污染物增量超过酸性污染物增量;(5)NHC 值减少而降水 pH 值降低(酸性增强),意味着降水中碱性污染物减少量超过酸性污染物减少量。

基于以上讨论,对照表 1 中给出的年变率,可以对 1993—2021 年泰山地区降水酸性长期变化的阶段性特征得出以下认识:

(1)1993—1999 年,泰山站降水酸性减弱,但由于该阶段 NHC 值呈现增加趋势,因此可以将该阶

段酸雨污染改善主要归因于碱性污染物中和作用显著增强。

(2)1999—2007 年,泰山站降水酸性增强,NHC 值呈降低趋势,其酸雨污染恶化可部分归因于碱性污染物中和作用显著减弱。

(3)2007—2016 年,泰山站降水酸性呈缓慢减弱趋势,而 NHC 值的变化趋势不明显,可推测为酸性物质减少为主因;但是同一时段泰安站的降水酸性呈较明显减弱趋势,伴随有 NHC 值较明显增加趋势,说明泰安站的降水中碱性物质增加是该地区酸雨污染改善的主因。在同一时段内,泰山站、泰安站的降水酸性都呈不同程度改善趋势,但是其主要影响因子却存在差异,该差异源于泰安站降水受局地性的云下冲刷影响更大,也客观反映了 2 个站降水水质在空间代表性上的差异。

(4)2016—2021 年,泰山站和泰安站的降水酸性均为相对平稳/轻微增强趋势,其降水 NHC 值的变化趋势均为减小趋势,意味着进入降水的酸、碱性污染物均为减少趋势,但是相对而言,碱性污染物的中和作用似有更快减弱的迹象。

综上所述,通过分析 2 个站不同时段降水 pH 值和 NHC 值变化趋势特点,可以得知碱性污染物的中和作用在 2 个站降水酸性的长期演变趋势中具有不可忽视的重要影响,这一结论与我国北方地区酸雨成因的一般规律较一致(Wang et al, 2012; Zhao et al, 2021; Yu et al, 2024; 程映璇等, 2024)。

3 降水离子成分

3.1 降水离子组成特征及差异

表 2 给出了 2018 年 5 月至 2019 年 4 月 2 个站降水样品中的离子平均浓度及其分布特征,降水中

的主要酸根离子为 SO_4^{2-} 和 NO_3^- , 主要碱基离子为 NH_4^+ 和 Ca^{2+} , 两种主要酸根(碱基)离子的累计浓度约为总酸根(碱基)离子浓度的 80%; 总碱基离子浓度均明显高于酸根离子, 泰山站和泰安站总碱基离子浓度分别是总酸根离子浓度的 1.41 倍和 1.53 倍。

由表 2 可见, 泰安站各离子浓度均高于泰山站, 其中 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 和 NO_3^- 离子浓度差较大。 K^+ 和 Cl^- 离子浓度的比值(泰安站/泰山站)最大, 分别为 5.63 和 4.25。累计占比较高的 4 种酸根和碱基离子(SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 和 Ca^{2+}) 的浓度比值在 1.56~2.77。

为更好地理解 2 个站降水离子组成特点及其差异, 进行了主成分分析。由表 2 可知, 泰山站降水中各离子成分来源具有较明显的一致性, 泰安站各离子成分来源除了具有与泰山站相似性的来源外(泰山站成分 1), 泰安站局地污染(泰安站成分 2)对该地降水中 K^+ 、 Cl^- 和 NH_4^+ 离子浓度有较明显贡

献。一般而言, K^+ 和 Cl^- 离子往往与生物质燃烧(如秸秆燃烧)排放的颗粒物有关, 但也不排除其他工业排放; NH_4^+ 离子与农业施肥活动的排放有关。泰安市本身就是一个以现代高效农业、高端化工、纺织服装、物流、文化旅游为主要优势产业的中等城市, 且紧邻济南市的众多产业基地, 因此泰安市的局地污染源影响因素构成相对复杂。由于本文获取的相关排放源资料有限, 尚难以对表 2 中的泰安站成分 2 做出准确分析和解释。

综上所述, 泰安站降水受云下冲刷影响显著, 其降水中各离子的浓度均明显高于泰山站(表 2), 降水电导率($37.1 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)也高于泰山站($27.0 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。尽管两站降水的碱基离子总量均多于酸根离子, 但是两站间降水中总碱基离子的浓度差大于总酸根离子的浓度差, 说明通过云下冲刷进入泰安站降水的局地大气污染物中碱性污染物总量更高, 提供了充足的酸中和能力, 导致该站的降水 pH 值(6.21)明显高于泰山站(5.55)。

表 2 2018 年 5 月至 2019 年 4 月泰山站和泰安站降水离子平均浓度及其特征

Table 2 The average concentrations and characteristics of precipitation ions at Taishan Station and Tai'an Station from May 2018 to April 2019

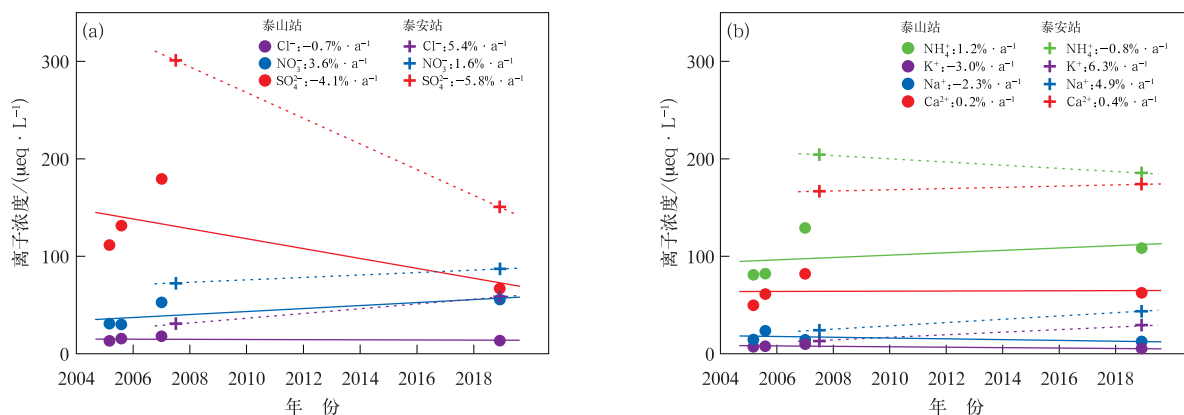
离子	离子浓度		离子浓度比 (泰安站/泰山站)	主成分分析		
	泰山站	泰安站		泰山站成分 1	泰安站成分 1	泰安站成分 2
F^-	$3.2 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ (2.3%)	$3.7 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ (1.2%)	1.16	0.944	0.847	-0.213
Cl^-	$13.7 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ (9.8%)	$58.2 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ (19.4%)	4.25	0.961	0.821	0.511
NO_3^-	$55.6 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ (39.9%)	$87.0 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ (29.1%)	1.56	0.951	0.886	-0.077
SO_4^{2-}	$67.0 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ (48.0%)	$150.6 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ (50.3%)	2.25	0.973	0.914	-0.121
总酸根离子	$139.5 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$	$299.5 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$	2.15	—	—	—
NH_4^+	$108.3 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ (55.1%)	$185.3 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ (40.5%)	1.71	0.683	0.793	0.267
K^+	$5.1 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ (2.6%)	$28.7 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ (6.3%)	5.63	0.824	0.572	0.786
Na^+	$12.7 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ (6.5%)	$43.7 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ (9.6%)	3.44	0.925	0.847	-0.265
Ca^{2+}	$62.6 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ (31.8%)	$173.7 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ (38.0%)	2.77	0.940	0.857	-0.218
Mg^{2+}	$7.9 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ (4.0%)	$25.7 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ (5.6%)	3.25	0.968	0.852	-0.367
总碱基离子	$196.6 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$	$457.1 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$	2.33	—	—	—

注: 括号内数字为相对于酸根(碱基)离子总浓度的占比, “—”表示主成分分析中未包含此项。

3.2 降水离子组成的长期变化趋势

图 5 给出了 2004—2019 年 2 个站降水离子组成的变化, 并给出了各离子浓度的平均年变率(鉴于 F^- 、 Mg^{2+} 的离子浓度相对较低且变化趋势较弱, 因而未展示)。2004—2008 年数据来源于文献(王艳等, 2006a; Wang et al, 2008; Li et al, 2011)。图 6 给出了 2000—2021 年全国和山东省大气 SO_2 和 NO_x 的排放总量。

由图 5 可见, 与早期结果相比, 2 个站降水中 SO_4^{2-} 离子浓度均呈明显降低趋势。本研究观测期间, 泰山站降水中 SO_4^{2-} 离子浓度约为 2004—2008 年的 48%, 而泰安站则约为 2006—2008 年的 50%, 2 个站下降幅度大体一致。由图 6 可知, 不论是全国还是山东省 2004—2008 年 SO_2 排放量都是 21 世纪以来的最高时段。在全国统一的环境污染治理政策推动下, 全国和山东省的 SO_2 排放量都呈下降趋势, 到 2018—2019 年分别降至 2004—2008 年



注:数值为各离子浓度的年变率。

图 5 2004—2019 年泰山站和泰安站降水(a)阴离子和(b)阳离子浓度及其变化趋势

Fig. 5 Variation trends of concentrations of precipitation (a) anions and (b) cations at Taishan Station and Tai'an Station during 2004–2019

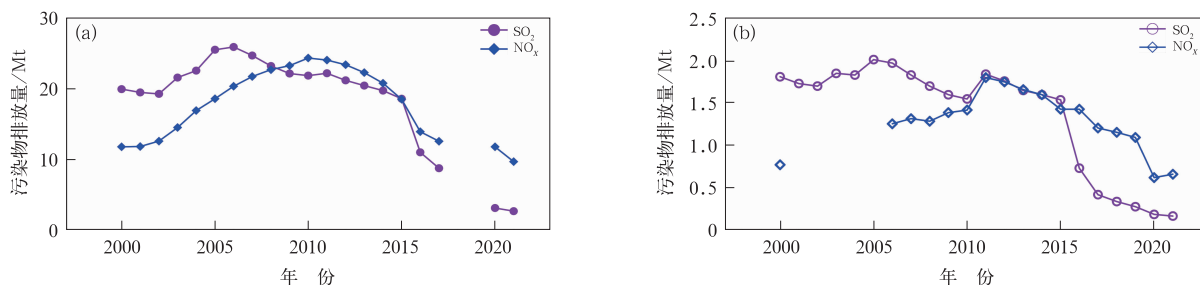


图 6 2000—2021 年(a)全国和(b)山东省 SO₂ 和 NO_x 排放总量*

Fig. 6 Total emissions of SO₂ and NO_x in (a) the whole China and (b) Shandong Province during 2000–2021

的 25% 和 17% (2018 年、2019 年全国 SO₂ 和 NO_x 的排放量分别以 2017 年、2020 年数据替代计算)。2 个站降水中的 SO₄²⁻ 离子浓度下降幅度小于全国和山东省的大气 SO₂ 排放量下降幅度。

与降水中 SO₄²⁻ 离子浓度下降趋势不同, NO₃⁻ 离子浓度则呈小幅增长趋势(图 5)。从 NO₃⁻ 离子浓度的绝对增量上看, 2 个站几乎同步增加, 但由于泰安站的 NO₃⁻ 离子平均浓度远高于泰山站, 因此泰山站降水中 NO₃⁻ 离子的百分比增长率更加显著。研究观测期间泰山站降水的 NO₃⁻ 离子浓度较 2004—2008 年约增长了 47%, 泰安站较 2006—2008 年约增长了约 20%。由图 6 可见, 全国和山东省 NO_x 排放量的峰值出现在 2010 年前后。2018—2019 年, 全国 NO_x 排放量下降至 2004—2008 年的

61%, 其中山东省下降至 2006—2008 年的 88% (暂未获取山东省 2004 年和 2005 年 NO_x 排放数据)。在全国及山东省 NO_x 排放量下降的条件下, 2 个站降水中 NO₃⁻ 离子浓度却出现增长趋势。SO₂ 和 NO_x 是导致降水酸化的最主要致酸前体物, 两种气态污染物在均相/非均相氧化、转移过程中存在复杂的协同、竞争关系。当气态 SO₂ 的来源大幅减少后, 导致降水酸化的主要因素和相应机制发生调整, NO_x 的非均相氧化、转移效率有可能得到增强; 尤其是近些年来我国区域光化学复合污染日益突出, O₃ 浓度升高, 大气氧化性增强(Chen et al, 2024), 可使得 NO_x 的氧化效率提升; 这些因素都可能是本研究观测期间泰山地区降水中 NO₃⁻ 离子浓度较 2004—2008 年呈逆势增长的原因。大气降水酸化

* 全国 2000—2021 年 SO₂ 和 2011—2021 年 NO_x 排放总量数据来自国家统计局公布数据, <http://www.stats.gov.cn/sj/ndsj/>; 全国 2000—2010 年 NO_x 排放总量数据来自 Shi et al(2014); 山东省 2000—2021 年 SO₂ 和 2011—2021 年 NO_x 排放总量数据来自 <http://tjj.shandong.gov.cn/col/col6279/index.html>; 山东省 2006—2007 年 NO_x 排放总量数据来自《中国环境年鉴》, 2008—2010 年来自《山东省环境质量状况公报》。

过程与大气污染减排之间可能存在滞后或协调一致的响应效应,需要进一步从降水酸化过程和机制上做深入研究。

如图 5 所示,与 2004 年以来相比,泰山站和泰安站降水中的主要碱基离子浓度总体上变化趋势微弱,其中 Ca^{2+} 离子浓度有极微小的增长(平均年变率分别为 $0.2\% \cdot \text{a}^{-1}$ 和 $0.4\% \cdot \text{a}^{-1}$); NH_4^+ 离子浓度则为不同的弱增减趋势,泰山站为轻微增长($1.2\% \cdot \text{a}^{-1}$),而泰安站为轻微降低($-0.8\% \cdot \text{a}^{-1}$)。此外,泰山站降水中 Cl^- 、 K^+ 和 Na^+ 离子浓度均呈现轻微减少,而泰安站则呈现明显增长(平均年变率分别为 $5.4\% \cdot \text{a}^{-1}$ 、 $6.3\% \cdot \text{a}^{-1}$ 、 $4.9\% \cdot \text{a}^{-1}$)。结合表 2 中的主成分分析推测,2004 年至 2018—2019 年泰安及其周边地区存在一个较明显的含 K^+ 、 Cl^- 大气污染物的排放增量。

图 7 进一步给出了包括本研究在内的 2006 年以来相关研究中的泰山站降水中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 离子浓度比值(R_{sn})和 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 离子浓度的比值(R_{ac}),以及另外两个有较长期降水化学观测记录的高山站——庐山、峨眉山的 R_{sn} 、 R_{ac} 值。泰山地处华北平原,峨眉山(海拔为 2400 m)位于西南地区的四川盆地边缘,庐山(海拔为 1165 m)位于长江中下游地区,3 个站降水的化学性质可以反映 3 个区域较大尺度的降水平均状况。

本文研究期间,泰安站降水的 R_{sn} (1.73) 高于泰山站(1.21), R_{ac} (1.07) 低于泰山站(1.73),显示出泰安站降水中 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 离子浓度相对较高,说明通过云下冲刷过程将更多低层大气中的硫酸盐气溶胶和地表扬尘引入降水。

与 2004—2008 年的文献(泰山站和泰安站的 R_{sn} 分别为 2.84~3.98 和 4.15)相比较,本研究期间 2 个站 R_{sn} 有明显下降。2004 年以来 2 个站的 R_{sn} 的平均年变率数值基本一致,分别约为 -0.17 a^{-1} 和 -0.21 a^{-1} 。说明泰山地区降水中的致酸污染前体物已经从 SO_2 为主转变为 SO_2 与 NO_x 并重。峨眉山的 R_{sn} 从 20 世纪 80—90 年代的 16.1,降至 2017—2019 年的 1.4,期间的平均年变率约为 -0.45 a^{-1} ;庐山的 R_{sn} 从 20 世纪 90 年代初期的 3.2,降至 2018—2020 年的 0.5,期间的平均年变率约为 -0.10 a^{-1} 。3 个高山站降水的 R_{sn} 均呈现了快速下降趋势,至 21 世纪 10 年代末均降低至 0.5~1.4。 SO_2 对我国的降水酸化贡献显著降低,而 NO_x 的贡献相对上升。鉴于 3 个高山站的较大尺度代表性,这种变化趋势与我国 20 世纪 90 年代以来持续大范围且力度不断加强的 SO_2 减排行动有很好地一致性对应,充分说明了我国大气污染治理卓有成效。

由于 20 世纪峨眉山、庐山降水化学研究中的 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 离子数据稀缺(图 7),不足以对这 2 个站的降水 R_{ac} 变化趋势做详细分析。3 个高山站降水的 R_{ac} 范围在 0.48~2.80,总体变化趋势不显著。泰山、峨眉山和庐山的平均 R_{ac} 分别为 1.63、2.10、1.61,相差不多,总体上 NH_4^+ 离子浓度高于 Ca^{2+} ,是降水中提供酸中和能力的最主要离子成分。

3.3 输送对降水离子组成的影响

图 8 给出了影响泰山站降水后向气团的来源轨迹,共有 6 条,其中第 5 条轨迹占比过低,不具统计

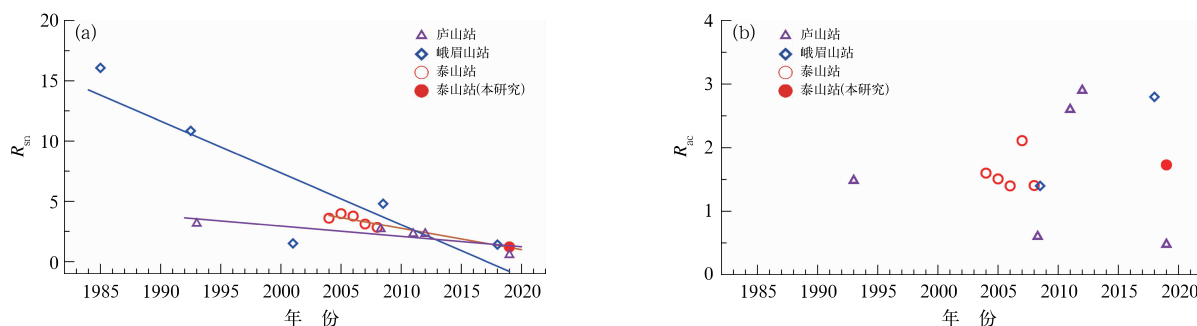


图 7 1987—2021 年泰山站、峨眉山站、庐山站降水离子组成(a) R_{sn} 和(b) R_{ac} 变化特征*

Fig. 7 Variation characteristics of (a) R_{sn} and (b) R_{ac} in precipitation at Taishan Station, Mount Emei Station and Mount Lu Station during 1987–2021

* 庐山站数据来自 Zhang and Qin(1998)、Li et al(2012)、张厚勇等(2016)、Li et al(2022),峨眉山站数据来自张铮(1991)、朱晓帆等(1997)、柳泽文孝等(2002)、Zhang et al(2020),泰山站数据来自王艳等(2006a)、Wang et al(2008)、Li et al(2011)和本研究。

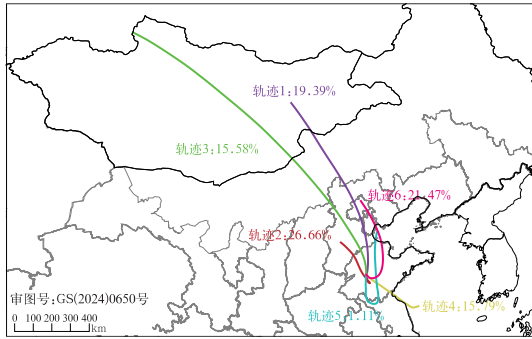


图 8 2018 年 5 月至 2019 年 4 月泰山站降水气团后向轨迹聚类
Fig. 8 The clustered backward air mass trajectories of precipitation at Taishan Station from May 2018 to April 2019

意义,下文不再分析。表 3 为 5 条主要轨迹的降水 pH 值、电导率和离子成分的统计数据。整体而言,泰山站降水主要受河北、山东及京津地区气团影响,其次受我国内蒙古—蒙古国和黄海近海的输送影响。

在 5 条主要轨迹中,较为典型的是轨迹 3 和轨迹 4。轨迹 3 来自西北方向,轨迹长度最长,移动速度最快,起源于贝加尔湖以西地区;轨迹数量占比在 5 条轨迹中最低(15.58%),且对应的降水量占比也最少(占比为 2.92%);该轨迹降水“枯水型”特征明显,主要出现在冬春季,受我国北方及蒙古国地区的沙尘影响可能性较大,故该轨迹降水的各种离子浓度在 5 条轨迹中最高,其降水 pH 值也最高(6.10)。轨迹 4 来自东南方向,起源于黄海近海,占比为 15.79%,在 5 条轨迹中次低,夏季出现较多,降水量

占比为次高(38.15%),若统计单次平均降水量,在 5 条轨迹中最高;该轨迹降水的“丰水型”特征十分明显,因稀释效应,该轨迹降水的各离子浓度在 5 条轨迹中最低;其降水 pH 值最低,酸性最强。轨迹 3 与轨迹 4 的降水离子浓度及其分布特征与王艳等(2006b)一致。其他 3 条轨迹(轨迹 1、轨迹 2、轨迹 6)大体来自北和西北方向,源自蒙古国和我国的冀南—鲁西、京津—鲁北地区,轨迹数占比分别为 19.39%、26.66%和 21.47%,降水量占比分别为 6.71%、40.59%和 11.50%。该 3 条轨迹降水的离子浓度水平、降水 pH 值介于轨迹 3 和轨迹 4 之间,但是轨迹 2 的平均降水 pH 值较高(5.98),轨迹 1 和轨迹 6 的 pH 值较低,分别为 5.52 和 5.34。

各条轨迹的 R_{sn} 、 R_{ac} 、 R_{cn} (Cl^- 离子与 Na^+ 离子浓度之比)可以更清晰地反映各轨迹离子组成的差异化特征。在 5 条轨迹中,轨迹 4 的 R_{sn} 最高,为 1.63,其他 4 条轨迹的 R_{sn} 在 0.93~1.18,轨迹 4 的 R_{ac} 同样为最高(2.56)。由于轨迹 4 降水的各离子浓度均为最低, R_{sn} 和 R_{ac} 的数值较高,说明该来源于海上的降水气团在其降水路径上的云中和云下过程吸收了大量的二次硫酸铵气溶胶颗粒。在 5 条轨迹中,来自蒙古国方向的轨迹 1 和轨迹 3 的 R_{ac} 和 R_{cn} ,有较为一致的区别于其他轨迹的特征,即 R_{ac} 较低(分别为 0.69 和 0.32),并且 R_{cn} 低于 1(分别为 0.92 和 0.75)。说明降水中铵盐含量相对较低,且存在较明显的氯亏损,体现出较明显的非农业内陆型降水特征。轨迹 2 和轨迹 6 降水气团源区主要覆盖河北、京津地区及山东部分地区,为泰山站降水的主要

表 3 2018 年 5 月至 2019 年 4 月泰山站降水后向气团不同聚类轨迹的平均离子浓度统计特征
Table 3 Statistical characteristics of average ion concentrations of precipitation at Taishan Station in terms of different backward air mass trajectory clusters from May 2018 to April 2019

参数	轨迹 1	轨迹 2	轨迹 3	轨迹 4	轨迹 6
轨迹数占比/%	19.39	26.66	15.58	15.79	21.47
降水量占比/%	6.71	40.59	2.92	38.15	11.50
降水 pH 值	5.52	5.98	6.10	5.17	5.34
电导率/($\mu S \cdot cm^{-1}$)	35.4	31.6	76.6	13.5	37.1
F^- 离子浓度/($\mu eq \cdot L^{-1}$)	4.1	3.4	7.7	1.9	4.6
Cl^- 离子浓度/($\mu eq \cdot L^{-1}$)	21.4	13.6	47.2	8.1	18.3
NO_3^- 离子浓度/($\mu eq \cdot L^{-1}$)	72.5	67.6	185.2	21.7	76.1
SO_4^{2-} 离子浓度/($\mu eq \cdot L^{-1}$)	81.5	80.0	172.1	35.3	86.3
Na^+ 离子浓度/($\mu eq \cdot L^{-1}$)	23.3	10.8	62.8	7.3	16.4
NH_4^+ 离子浓度/($\mu eq \cdot L^{-1}$)	82.3	159.4	108.9	55.1	117.3
K^+ 离子浓度/($\mu eq \cdot L^{-1}$)	8.2	4.8	15.6	3.0	8.0
Mg^{2+} 离子浓度/($\mu eq \cdot L^{-1}$)	13.8	8.1	38.9	3.3	10.3
Ca^{2+} 离子浓度/($\mu eq \cdot L^{-1}$)	119.5	66.1	335.9	21.5	74.1
R_{sn}	1.12	1.18	0.93	1.63	1.13
R_{ac}	0.69	2.41	0.32	2.56	1.58
R_{cn}	0.92	1.26	0.75	1.10	1.12

气团覆盖源区(轨迹数占比合计为 48.13%,降水量占比为 52.09%)。其降水的 R_{ac} 分别为 2.41 和 1.58,在 5 条轨迹中处于较高水平,说明在降水气团覆盖的源区范围具有较丰富的农业及其他行业的氨污染排放(方利江等,2023);轨迹 2 和轨迹 6 的 R_{cn} 分别为 1.26 和 1.12,在 5 条轨迹中为最高和次高,这与上文提及的泰山周边区域可能存在的较强氨排放源相一致。

4 结论和讨论

(1)1993—2021 年泰山站降水 pH 年平均值在 4.36~6.47。2007—2021 年泰安站在 4.73~6.66,比同期泰山站平均高 0.92(0.25~2.19)。1993—2021 年,泰山地区的降水酸性经历了减弱—增强—较缓的减弱—相对平稳或轻微增强的阶段性变化。2016 年以来 2 个站的降水酸性呈现大体相似的缓慢波动增加,其现象值得关注。对 2 个站降水 NHC 值长期变化趋势的分析显示,碱性污染物的中和作用在该地区降水酸性的长期变化趋势演变中具有重要影响。

(2)本研究在泰山站和泰安站开展的为期一年的降水离子组分观测的结果显示,泰安站降水中各离子浓度均高于泰山站。泰安站与泰山站的总碱基离子浓度差大于总酸根离子浓度差,说明了云下冲刷过程中碱基离子组分的增加大于酸根离子组分,对降水酸性的中和作用显著。

(3)与 2004—2008 年相比,泰山站和泰安站降水中 SO_4^{2-} 离子浓度均下降约 50%左右,但 NO_3^- 离子浓度约分别增长了 47%和 20%。降水中 NO_3^- 离子浓度的变化与同时段全国和山东省 NO_x 污染物排放量下降的趋势相反。这一非同步变化趋势值得关注,其隐含的降水酸化机制的新特点值得进一步深入研究。

(4)2004 年以来泰山地区降水中 R_{sn} 的下降趋势与峨眉山、庐山降水离子组分长期变化趋势相一致。3 个高山站的降水 R_{sn} 由 21 世纪初以前的 3~16,下降到 21 世纪 10 年代的 1 左右(0.5~1.4),显示我国降水酸性污染物的来源已经由 SO_2 主导转变为 SO_2 、 NO_x 并重,充分说明了 20 世纪 90 年代以来我国在 SO_2 减排治理的重大成果。但同时, NO_x 对降水酸化的贡献上升对大气污染的协同治理提出了更高要求,在继续加强 SO_2 减排控制的基础上需

要进一步加大对 NO_x 的减排治理力度。

(5)泰山站降水可以反映出大尺度气团的污染源影响特征。影响泰山站降水的最主要源区气团覆盖河北省、山东省和京津地区,源于该区域的降水中 R_{ac} 较高,反映出华北平原氨污染源强较大;部分源于蒙古国,其降水离子组成特征是总离子浓度较高, R_{ac} 和 R_{cn} 均较低,表现出易受沙尘影响、降水稀释效应弱和氯亏损等内陆型降水的特征;部分源自黄海近海方向的降水离子总浓度最低,较为清洁,但是具有较高的 R_{sn} 和 R_{ac} ,显示出该部分降水的云中/云下过程有较强的二次硫酸铵盐的注入。

致谢:感谢中国气象科学研究院程红兵老师、北京华云东方探测技术有限公司高阳老师在样品采集和分析方面的帮助。

参考文献

- 陈善炳,李涛,陈叶婷,2018. 泰山酸雨特征及影响因素分析[J]. 海洋气象学报,38(4):122-127. Chen S B, Li T, Chen Y T, 2018. Characteristics and influencing factors of the acid rain at Mount Tai[J]. J Mar Meteor,38(4):122-127(in Chinese).
- 程映璇,关净文,浮天,等,2024. 2000—2021 年中国典型地区大气降水化学与沉降特征[J]. 中国环境科学,44(9):4817-4825. Cheng Y X, Guan J W, Fu T, et al, 2024. Characteristics of atmospheric precipitation chemistry and deposition in typical regions of China during 2000—2021[J]. Chin Environ Sci, 44(9):4817-4825(in Chinese).
- 方利江,宋文婷,杨一群,等,2023. 2008—2020 年京津冀及周边地区人为源氨排放清单研究[J]. 环境科学研究,36(3):500-509. Fang L J, Song W T, Yang Y Q, et al, 2023. Inventory of anthropogenic ammonia emissions in Beijing-Tianjin-Hebei and its surrounding areas from 2008 to 2020[J]. Res Environ Sci, 36(3):500-509(in Chinese).
- 刘恒德,李洪勇,吴迪,等,2023. 泰山酸雨长期变化趋势及影响因素[J]. 地球环境学报,14(2):253-262. Liu H D, Li H Y, Wu D, et al, 2023. Long-term trend and influencing factors of the acid rain at Mt. Taishan[J]. J Earth Environ, 14(2):253-262(in Chinese).
- 柳泽文孝,贾疏源,赤田尚史,等,2002. 峨眉山 2001 年 9—10 月雨水的化学组成[J]. 四川环境,21(1):37-40. Yanagisawa F, Jia S Y, Akata N F, et al, 2002. Chemical characteristics of rainfall collected in September and October 2001 in Mount Emei[J]. Sichuan Environ, 21(1):37-40(in Chinese).
- 宿兴涛,冯静,安豪,等,2023. 2015—2021 年京津冀典型城市 $PM_{2.5}$ 和 O_3 污染趋势变化分析[J]. 大气科学,47(5):1641-1653. Su X T, Feng J, An H, et al, 2023. Trends analysis of fine particulate matter and ozone pollution in typical cities in the Beijing-Tianjin-Hebei Region during 2015—2021[J]. Chin J Atmos Sci, 47(5):1641-1653(in Chinese).

- 孙根厚,汤洁,2013.1992—2010年泰山地区酸雨变化特征及其趋势分析[J].气象,39(3):347-354. Sun G H, Tang J, 2013. Variation characteristics and trend of acid rain in Taishan Mountain Area[J]. Meteor Mon, 39(3):347-354(in Chinese).
- 汤洁,贾小芳,程红兵,2018.酸雨观测质量考核方法的改进与评估[J].气象,44(12):1618-1627. Tang J, Jia X F, Cheng H B, 2018. Improvement of blind sample inter-comparison study of acid rain monitoring network[J]. Meteor Mon, 44(12):1618-1627(in Chinese).
- 汤洁,徐晓斌,巴金,等,2010.1992—2006年中国降水酸度的变化趋势[J].科学通报,55(8):705-712. Tang J, Xu X B, Ba J, et al, 2010. Trends of the precipitation acidity over China during 1992—2006[J]. Chin Sci Bull, 55(8):705-712(in Chinese).
- 汤洁,徐晓斌,杨志彪,等,2008.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,19(4):385-392. Tang J, Xu X B, Yang Z B, et al, 2008. The conductivity additivity of ionic components in precipitation and its application to the data evaluation of acid rain monitoring[J]. J Appl Meteor Sci, 19(4):385-392(in Chinese).
- 王苗,吕桅桅,王凯,等,2019.武汉市酸雨变化特征及影响因子分析[J].气象,45(2):282-289. Wang M, Lü W W, Wang K, et al, 2019. Analysis of variation characteristics of acid rain in Wuhan and its impact factors[J]. Meteor Mon, 45(2):282-289(in Chinese).
- 王涛,伊丽努尔·阿力甫江,李思颖,等,2022.三种趋势分析法在东帕米尔高原降水特征分析中的应用[J].气象,48(10):1312-1320. Wang T, Yiliner A, Li S Y, et al, 2022. Three trend analysis methods in precipitation characteristic analysis of eastern Pamirs[J]. Meteor Mon, 48(10):1312-1320(in Chinese).
- 王文兴,许鹏举,2009.中国大气降水化学研究进展[J].化学进展,21(2/3):266-281. Wang W X, Xu P J, 2009. Research progress in precipitation chemistry in China[J]. Prog Chem, 21(2/3):266-281(in Chinese).
- 王艳,葛福玲,刘晓环,等,2006a.泰山降水的离子组成特征分析[J].中国环境科学,26(4):422-426. Wang Y, Ge F L, Liu X H, et al, 2006a. Analysis of ionic composition characteristics of precipitation at Mount Taishan[J]. China Environ Sci, 26(4):422-426(in Chinese).
- 王艳,葛福玲,刘晓环,等,2006b.泰山降水化学及大气传输的研究[J].环境科学学报,26(7):1187-1194. Wang Y, Ge F L, Liu X H, et al, 2006b. Study on the precipitation chemistry and atmospheric transport at the Mount Taishan[J]. Acta Sci Circumst, 26(7):1187-1194(in Chinese).
- 许建明,阎凤霞,潘亮,等,2023.上海东滩大气颗粒物长期变化及影响源区分析[J].气象,49(1):74-86. Xu J M, Yan F X, Pan L, et al, 2023. Analysis on the long-term variation and potential source of the particulate matters observed at Dongtan Station in Shanghai[J]. Meteor Mon, 49(1):74-86(in Chinese).
- 易灵,钟果,向秋实,等,2024.2015—2022年四川省酸雨特征及影响因素分析[J].中国环境监测,40(5):118-125. Yi L, Zhong G, Xiang Q S, et al, 2024. Analysis on characteristics and influence factors of acid rain pollution in Sichuan Province from 2015 to 2022[J]. Environ Monit China, 40(5):118-125(in Chinese).
- 张厚勇,孙雷,刘春花,等,2016.庐山酸性降水的化学特征及致酸因子研究[J].环境科学与技术,39(11):133-137,161. Zhang H Y, Sun L, Liu C H, et al, 2016. Chemical characteristics and acid factors of acid precipitation at Mount Lushan[J]. Environ Sci Technol, 39(11):133-137,161(in Chinese).
- 张铮,1991.峨眉山酸雨的垂直观测[J].大气科学,15(3):31-37. Zhang Z, 1991. Vertical observation of acid rain in Emei Mountain[J]. Sci Atmos Sin, 15(3):31-37(in Chinese).
- 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会,2017.酸雨观测规范:GB/T 19117—2017[S].北京:中国标准出版社. General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China, 2017. Specifications for acid rain monitoring: GB/T 19117—2017[S]. Beijing: Standards Press of China(in Chinese).
- 朱晓帆,蒋文举,朱联锡,等,1997.峨眉山环境现状研究[J].四川环境,16(2):9-17. Zhu X F, Jiang W J, Zhu L X, et al, 1997. Study on present environmental situation of the Emei Mountain[J]. Sichuan Environ, 16(2):9-17(in Chinese).
- Calvo A I, Olmo F J, Lyamani H, et al, 2010. Chemical composition of wet precipitation at the background EMEP station in Viznar (Granada, Spain) (2002—2006)[J]. Atmos Res, 96(2/3):408-420.
- Chen G J, Liu T T, Chen J S, et al, 2024. Atmospheric oxidation capacity and O₃ formation in a coastal city of southeast China: results from simulation based on four-season observation[J]. J Environ Sci, 136:68-80.
- Draxler R R, Hess G D, 1998. An overview of the hysplit_4 modeling system for trajectories, dispersion and deposition[J]. Aust Meteor Mag, 47(4):295-308.
- Duan L, Yu Q, Zhang Q, et al, 2016. Acid deposition in Asia: emissions, deposition, and ecosystem effects[J]. Atmos Environ, 146:55-69.
- Feng J, Chan E, Vet R, 2020. Air quality in the eastern United States and Eastern Canada for 1990—2015: 25 years of change in response to emission reductions of SO₂ and NO_x in the region[J]. Atmos Chem Phys, 20:3107-3134.
- Li J, Wu H W, Jiang P J, et al, 2022. Rainwater chemistry in a subtropical high-altitude mountain site, South China: seasonality, source apportionment and potential factors[J]. Atmos Environ, 268:118786.
- Li Y, Tang J, Yu X L, et al, 2012. Characteristics of precipitation chemistry at Lushan Mountain, East China: 1992—2009[J]. Environ Sci Pollut Res, 19(6):2329-2343.
- Li Y H, Wang Y, Ding A J, et al, 2011. Impact of long-range transport and under-cloud scavenging on precipitation chemistry in East China[J]. Environ Sci Pollut Res, 18(9):1544-1554.
- Liu M X, Song Y, Xu T T, et al, 2020. Trends of precipitation acidification and determining factors in China during 2006—2015[J]. J Geophys Res: Atmos, 125:e2019JD031301.

- Mann H B, 1945. Nonparametric tests against trend[J]. *Econometrica*, 13(3): 245-259.
- Niu H W, He Y Q, Lu X X, et al, 2014. Chemical composition of rainwater in the Yulong Snow Mountain Region, southwestern China[J]. *Atmos Res*, 144: 195-206.
- Shi Y, Xia Y F, Lu B H, et al, 2014. Emission inventory and trends of NO_x for China, 2000—2020[J]. *J Zhejiang Univ Sci A*, 15(6): 454-464.
- Tang J, Xu X B, Ba J, et al, 2010. Trends of the precipitation acidity over China during 1992—2006[J]. *Chin Sci Bull*, 55(17): 1800-1807.
- Wang Y, Wai K M, Gao J, et al, 2008. The impacts of anthropogenic emissions on the precipitation chemistry at an elevated site in north-eastern China[J]. *Atmos Environ*, 42(13): 2959-2970.
- Wang Y Q, 2014. MeteoInfo: GIS software for meteorological data visualization and analysis[J]. *Meteor Appl*, 21(2): 360-368.
- Wang Y S, Yu W P, Pan Y P, et al, 2012. Acid neutralization of precipitation in northern China[J]. *J Air Waste Manag Assoc*, 62(2): 204-211.
- Wei J, Li Z Q, Wang J, et al, 2023. Ground-level gaseous pollutants (NO_2 , SO_2 , and CO) in China: daily seamless mapping and spatio-temporal variations[J]. *Atmos Chem Phys*, 23(2): 1511-1532.
- Yao X H, Zhang L M, 2020. Decoding long-term trends in the wet deposition of sulfate, nitrate and ammonium after reducing the perturbation from climate anomalies[J]. *Atmos Chem Phys*, 20: 721-733.
- Yu Q, Ge X D, Zheng H T, et al, 2024. A probe into the acid deposition mitigation path in China over the last four decades and beyond[J]. *Natl Sci Rev*, 11(4): nwae007.
- Zhao W X, Zhao Y, Ma M R, et al, 2021. Long-term variability in base cation, sulfur and nitrogen deposition and critical load exceedance of terrestrial ecosystems in China[J]. *Environ Pollut*, 289: 117974.
- Zhang Y Y, Cao Y F, Tang Y, et al, 2020. Wet deposition of sulfur and nitrogen at Mt. Emei in the West China rain zone, southwestern China: status, inter-annual changes, and sources[J]. *Sci Total Environ*, 713: 136676.
- Zhang Y H, Qin Y, 1998. The chemical characteristics of springtime precipitation in Lushan Mountains, East China [J]. *J Appl Meteor Climatol*, 37(10): 1143-1152.
- Zheng B, Tong D, Li M, et al, 2018. Trends in China's anthropogenic emissions since 2010 as the consequence of clean air actions[J]. *Atmos Chem Phys*, 18: 14095-14111.

(本文责编:何晓欢)