环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社

2020
Vol.41 No.6
第41卷 第6期

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第41卷 第6期
2020年6月15日

目　次

Eco-Environmental Knowledge Web

环 境 科 学
Environmental Science

第41卷第6期 2020年6月
Vol.41,No.6 Jun.,2020

南京北郊降水无机离子和有机酸的化学特征及来源分析

杨笑影，曹芳*，林煜棋，章炎麟
（南京信息工程大学大气环境中心，南京 210044）

摘要：连续收集2016年12月至2017年11月期间的南京降水样品，分析主要无机离子和有机酸的化学特征及季节变化，运用正交矩阵因子模型法（PMF）进行源解析. 结果表明，南京地区降水pH均值为5.6，离子总浓度雨量加权平均值为297.3 μmol·L^{-1}，阳离子浓度依序为NH_4^+ > Ca^{2+} > K^+ > Na^+ > Mg^{2+}，阴离子浓度则为NO_3^- > SO_4^{2-} > Cl^- > F^-. 总有机酸浓度雨量加权平均值为2.86 μmol·L^{-1}，占总阴离子的2.2%. CHO_2^-、$C_2H_3O_2^-$和$C_2O_4^{2-}$是南京降水主要的有机酸，年雨量加权平均值分别是1.35、1.05和0.26 μmol·L^{-1}. 离子浓度总体表现出明显的冬春高和夏秋低的季节性变化，而总有机酸浓度夏季最高，春季次之，冬季最低，生长季节高于非生长季节，与较多的植被排放有关. 运用甲酸和乙酸的比值（F/A）判定南京降水有机酸的主要来源为植物生长释放，有机物燃烧，机动车排放等直接来源，大气氧化等间接来源较少. 南京降水无机离子和有机酸主要有5个来源贡献，海源和二次无机生成、生物质燃烧、陆源和垃圾焚烧、二次有机生成、生物排放和生物源二次生成，分别贡献40.0%、22.2%、22.0%、14.5%及1.3%.

关键词：降水；水溶性离子；有机酸；源解析；正交矩阵因子模型（PMF）
中图分类号：X513 **文献标识码**：A **文章编号**：0250-3301(2020)06-2519-09 **DOI**：10.13227/j.hjkx.201911049

Characteristics and Sources of Inorganic Ions and Organic Acids in Precipitation in the Northern Suburb of Nanjing, China

YANG Xiao-ying, CAO Fang*, LIN Yu-qi, ZHANG Yan-lin
(Yale-NUIST Center on Atmospheric Environment, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: Rainwater samples were collected in Nanjing from December 2016 to November 2017. Water-soluble ion and organic acid content in rainwater samples was determined to analyze the chemical characteristics of precipitation and their seasonality. The positive matrix factorization (PMF) model was employed to identify the potential sources of precipitation. The results show that the volume-weighted mean of pH in precipitation was 5.6, which was higher than the results of previous studies conducted in Nanjing. The volume-weighted mean of total ions was 297.3 μmol·L^{-1}, and the concentrations of each species were in the order of NH_4^+ > Ca^{2+} > K^+ > Na^+ > Mg^{2+} for cations and NO_3^- > SO_4^{2-} > Cl^- > F^- for anions. The volume-weighted mean of organic acids was 2.86 μmol·L^{-1}, with organic acids accounting for 2.2% of the total anions. CHO_2^-, $C_2H_3O_2^-$, and $C_2O_4^{2-}$ were the main organic acids in precipitation with annual volume-weighted means of 1.35, 1.05, and 0.26 μmol·L^{-1}, respectively. A significant seasonality was observed for the ions and organic acids. The volume-weighted mean of inorganic ions was higher in winter and spring compared to those in summer and autumn. On the other hand, the volume-weighted mean of total organic acids was the highest in summer, followed by spring, and the lowest in winter. High concentrations of organic acids in the summer can be attributed to the biogenic emissions from plants. The ratio of formic and acetic (F/A) showed that organic acids mainly originated from primary emissions (e.g., biogenic emissions, combustion of organics, and traffic emissions) rather than atmospheric oxidation processes. Using the PMF model, we found that marine sources and secondary inorganic products (40.0%) were the predominant sources of inorganic ions and organic acids in precipitation, followed by burning of biomass (22.2%), continental origin and waste incineration (22.0%), secondary organic products (14.5%), and biological emissions along with their secondary products (1.3%).

Key words: precipitation; water-soluble ions; organic acids; source identification; positive matrix factorization (PMF)

湿沉降是大气污染物净化最有效的机制、连接大气圈，土壤圈及生物圈的重要环节，显著影响着大气气体和气溶胶颗粒物的浓度[1~3]. 大气降水的化学组成是大气气体和颗粒物进入雨滴共同作用的结果，受气候条件、自然过程和人类活动排放共同影响[4]. 降水化学很大程度上可以反映空气质量状况，并作为生态环境健康评估的重要参数和示踪污染排放源的重要指标[5~7].

降水主要化学离子包括Na^+、NH_4^+、K^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}、Cl^-、NO_3^-和SO_4^{2-}，国内外学者基于不同地区，不同季节，不同降水量和水汽来源等对其进行了广泛的特征研究和来源解析. 通常Na^+和Cl^-表征海相源，在沿海地区和海洋大气降水中浓度较高[4,6]；Ca^{2+}表征陆相源，在内陆地区降水中浓度较为明显[8,9]；NH_4^+、NO_3^-和SO_4^{2-}则大多来自人类活动排放，在城市地区大气颗粒物和降水中有较高含量[3,10~13]. 国内降水无机离子的研究集中在区域降

收稿日期：2019-11-06；修订日期：2019-12-25
基金项目：国家重点研发计划项目（2017YFC0210101）；国家自然科学基金项目（41977185，41761144056）；江苏省自然科学杰出青年基金项目（BK20180040）
作者简介：杨笑影（1995～），女，硕士研究生，主要研究方向为大气环境，E-mail：20181208042@nuist.edu.cn
* 通信作者，E-mail：caofangle@163.com

水的本底测量[2]和变化监测[2,11,14,15]，山地及冰川区域降水的分析[16,17]，城市酸雨和酸性成因分析[11,12,18]等方面.

水溶性有机酸包括甲酸、乙酸、乙二酸、甲磺酸、丙二酸、丁二酸和戊二酸等，广泛存在于大气、颗粒物和降水中[19~21]. 虽然有机酸在大气中只占很小部分，但在成核反应及降水酸化方面有重要影响[22~25]. 已有的研究主要分析了水溶性有机酸浓度的时空分布和变化特征[19~25]及对降水酸化的影响[19,22]. 有机酸的直接来源有植被释放和人类活动排放(包括有机物燃烧排放、机动车排放和烹饪排放等)，间接来源于自然和人为排放的前体物的光化学反应过程[20~25]. 大气降水中甲酸和乙酸的比值(F/A 值)广泛用于判别有机酸直接来源和间接来源的相对贡献. Sun 等[25]应用比值(F/A)法判定，庐山云水有机酸夏季间接来源贡献较大；雨水有机酸则全部以直接来源为主. 上海城区[20]及安顺市[24]的研究结果表明降水有机酸主要为直接来源贡献.

南京地处长江下游中部地区，是长三角重要门户城市，其大气面临着复合型污染问题[26]. 本研究测定了南京北郊 2016 年 12 月至 2017 年 11 月连续采集降水样品的常量无机离子和低分子水溶性有机酸浓度，通过区域降水的化学特征，分析各组分的年变化和来源，作为区域大气环境状况的参考指标，以期为区域污染的进一步防治对策提供依据.

1 材料与方法

1.1 样品采集

本研究的采样点位于南京北郊的南京信息工程大学文德楼顶(32°21′N，118°72′E)，降水样品由冷藏型降水自动采集器(APS-3A，湘蓝科学仪器公司)收集，采样器高 1.4 m，收集器直径 0.3 m，采样时将 500 mL HDPE 瓶作为样品瓶，采样中仪器在收集降水的同时给出降水量和降水时间监测数据. 降水样品逐日收集(连续降水每日 09:00 时自动切换样品瓶)，降水后 24 h 内收取样品，至实验室摇匀并超声振荡 30 min，将可溶物充分溶解，平衡至室温(20 ~ 25℃)后立即测量 pH(PB-10 赛多利斯)和电导率 EC(STARTER 3100C 奥豪斯)，随后用 HDPE 瓶分装，放入 -20℃ 冰箱保存，以利后续进行化学成分分析.

1.2 分析方法

在化学成分分析方面，使用离子色谱(ICS 5000 + ThermoFisher Scientific)分析降水样品的阳离子 Na^+、NH_4^+、K^+、Mg^{2+}、Ca^{2+} 和阴离子 F^-、Cl^-、NO_3^-、SO_4^{2-}、NO_2^-、PO_4^{3-}、甲酸(CHO_2^-)、乙酸($C_2H_3O_2^-$)、甲磺酸($CH_3O_3S^-$)、丁二酸($C_4H_4O_4^{2-}$)、戊二酸($C_5H_6O_4^{2-}$)及草酸($C_2O_4^{2-}$)等离子成分. 阳离子淋洗液为 20 mmol·L^{-1} MSA 溶液，阴离子淋洗液为 KOH，使用自动淋洗发生装置(EG-ICS 5000 + ThermoFisher)进行梯度淋洗，最高浓度为 30 mmol·L^{-1}.

1.3 质量控制和数据有效性分析

在每批次样品水溶性离子浓度测定之前，需进行标准标定和空白校正. 将标准配成浓度为 0.05、0.1、0.2、0.5、1、2、5 和 10 mg·L^{-1}的标准品，进行各离子标准曲线的制作，各离子峰面积与标准浓度相关判定系数(R^2)须达到 0.999 以上方能使用. 测定样品的同时需测定空白样品，以测定值减空白值计算样品实际离子浓度. 此外，数据的有效性可以阴阳离子当量浓度平衡检验. 图 1 为降水阴阳离子当量浓度的线性回归，可知本研究阴阳离子相关性较高(R^2 = 0.99)，阴阳离子比值为 0.86，表明阳离子有过剩的现象，可能与缺测 CO_3^{2-}、HCO_3^- 和其他有机酸有关[16].

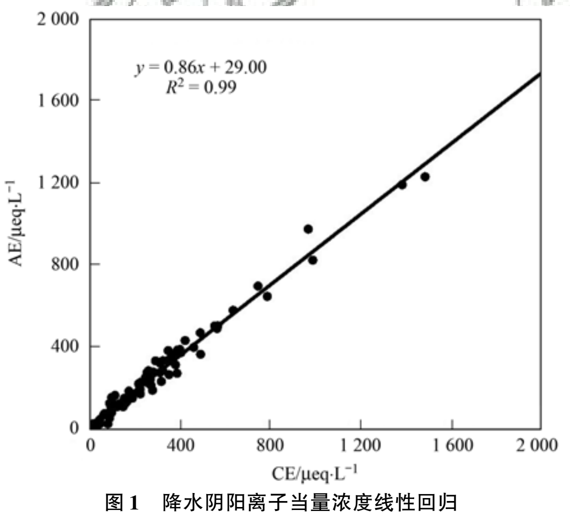

图 1 降水阴阳离子当量浓度线性回归

Fig. 1 Linear regression between the sum of anions and cations

1.4 相关性分析

相关性分析是研究两个或两个以上随机变量间相关关系的统计分析方法. 本研究使用 IBM SPSS Statistics 22 分析变量间的线性关系，并通过相关系数精确地反映两个变量之间线性相关的强弱程度. 相关系数的绝对值越接近于 1 时相关度越强，越接近于 0 时相关度越弱.

1.5 正矩阵因子分析

正矩阵因子分析(positive matrix factorization，PMF)是一种广泛使用的受体模型源解析方法. PMF 模型将样品数据矩阵分解为源谱分布矩阵和源贡献矩阵，根据源谱分布的信息决定分解出的

源的类型，源的数量则依据分析者对污染源的理解给定. PMF 模型的基本原理是通过使用权重来计算每个化学成分的误差，再使用最小二乘法确定污染源的数量和相对贡献，模型的质量平衡方程式如下：

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^{p} G_{ik} F_{kj} + E_{ij} \tag{1}$$

式中，X_{ij}为样品 i 中物质 j 的浓度，G_{ik}为样品 i 中因子 k 贡献的浓度，F_{kj}为物质 k 中物质 j 的质量分数，E_{ij}为样品 i 中物质 j 的残留因子，p 为污染源的数量.

在 PMF 源解析过程中使用迭代最小化算法求解目标函数 Q，且 Q 值尽可能小，目标函数定义为：

$$Q = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{m} \left[\frac{X_{ij} - \sum_{k=1}^{p} G_{ik} F_{kj}}{U_{ij}} \right] \tag{2}$$

式中，U_{ij}为样品 i 中物种 j 的不确定度. 样品不确定度计算公式如下：

$$\mathrm{Unc} = \frac{5}{6} \times \mathrm{MDL} \tag{3}$$

$$\mathrm{Unc} = \sqrt{(\text{误差分数} \times \text{浓度})^2 + (0.5 \times \mathrm{MDL})^2} \tag{4}$$

式中，Unc 为样品不确定度，MDL 为侦测极限，当浓度小于侦测极限时，使用公式(3)计算样品不确定度，反之则使用公式(4)计算.

2　结果与分析

2.1　大气降水化学特征

本研究于 2016 年 12 月至 2017 年 11 月期间，共采集南京大气降水样品 93 个，其中 16 个由于样品量过少未测定离子组成，采样时间划分为冬季(2016 年 12 月 ~2017 年 2 月)，春季(2017 年 3 ~5 月)，夏季(2017 年 6 ~8 月)和秋季(2017 年 9 ~11 月). 表 1 为采样样品数及样品降雨量、pH 和电导率(EC)雨量加权平均值的月份分布信息. 样品总降水量为 926.4 mm，降水量季节性特征为夏季 > 秋季 > 冬季 > 春季，日降水量在 0.1 ~98.8 mm 之间，降水集中在 8、9 和 10 月，6 月和 11 月降水较少. 大气降水样品总体呈弱酸性，pH 在 4.8 ~7.5，雨量加权平均值为 5.6，酸雨(pH < 5.6)发生频率为 21.5%. EC 变化范围在 4.5 ~187.3 μS·cm^{-1}，雨量加权平均值为 31.1 μS·cm^{-1}，冬春较高、夏秋较低. pH 与 EC 一定程度上受降水量影响，降水量较大时，由于化学组分的稀释作用，pH 较高而 EC 较低[12]. 此外，由于大气污染物的积累，时间间隔较大的降水 EC 有升高的趋势[16].

表 1　降水化学特征数据汇总

Table 1　Statistical summary of chemical characteristics of precipitation

日期(年-月)	样品数	总降水量 /mm	pH 均值	电导率 /μS·cm^{-1}
2016-12	9	74.8	5.8	31.0
2017-01	8	55.3	5.7	44.4
2017-02	6	27.8	6.1	60.9
2017-03	9	41.9	6.2	44.7
2017-04	7	77.8	5.4	30.3
2017-05	10	60.5	5.7	45.0
2017-06	3	11.1	5.2	18.9
2017-07	9	84.6	5.8	49.1
2017-08	14	226.7	5.4	21.7
2017-09	10	156.2	5.6	24.3
2017-10	7	102.3	5.3	18.2
2017-11	1	7.4	5.6	62.1
全年	93	926.4	5.6	31.1

2.2　降水无机离子和有机酸的浓度分布及变化特征

大气降水离子总浓度的雨量加权平均值为 297.3 μmol·L^{-1}，其中阳离子为 165.7 μmol·L^{-1}，占离子总浓度的 55.7%；阴离子为 131.6 μmol·L^{-1}，占离子总浓度的 44.3%. 图 2 展示了大气降水主要无机离子和总有机酸的浓度情况及月份分布. 阳离子浓度由高到低依次为 NH_4^+、Ca^{2+}、K^+、Na^+ 及 Mg^{2+}，其中 NH_4^+ 为主要的阳离子，占离子总浓度的 36.0%；阴离子浓度由高到低依次是 NO_3^-、SO_4^{2-}、Cl^- 及 F^-，其中 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 为主要的阴离子，分别占离子总浓度的 15.6% 和 15.5%. 离子总浓度整体表现为冬春季较高和夏秋季较低.

降水总有机酸的浓度在 0.16 ~84.8 μmol·L^{-1}，雨量加权平均浓度为 2.86 μmol·L^{-1}，占总阴离子的 2.2%. 甲酸、乙酸和草酸是主要的有机酸，年雨量加权平均值(μmol·L^{-1})分别是 1.35(0.02 ~59.9)、1.05(0.01 ~24.8)和 0.26(低于检测限 ~1.87)，三者共占总有机酸的 93.0%. 总有机酸浓度的季节变化不同于离子总浓度，表现为夏季和春季较高，秋季和冬季较低.

图 3 依次展示了离子总浓度、Na^+、NH_4^+、K^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}、Cl^-、NO_3^-、SO_4^{2-}、甲酸(CHO_2^-)、乙酸($C_2H_3O_2^-$)和草酸($C_2O_4^{2-}$)的雨量加权月均值变化趋势. 离子总浓度与各无机离子的变化趋势较为一致，3 种有机酸则表现出特殊的变化，甲酸和乙酸的浓度春夏季较高，在 7 月出现峰值；草酸的浓度秋季最高，峰值出现在 9 月.

降水的化学组成是大气气体和颗粒物进入雨滴共同作用的结果，很大程度上可以反映空气质量状况，受到污染物源排放的影响. 降水各离子均呈现

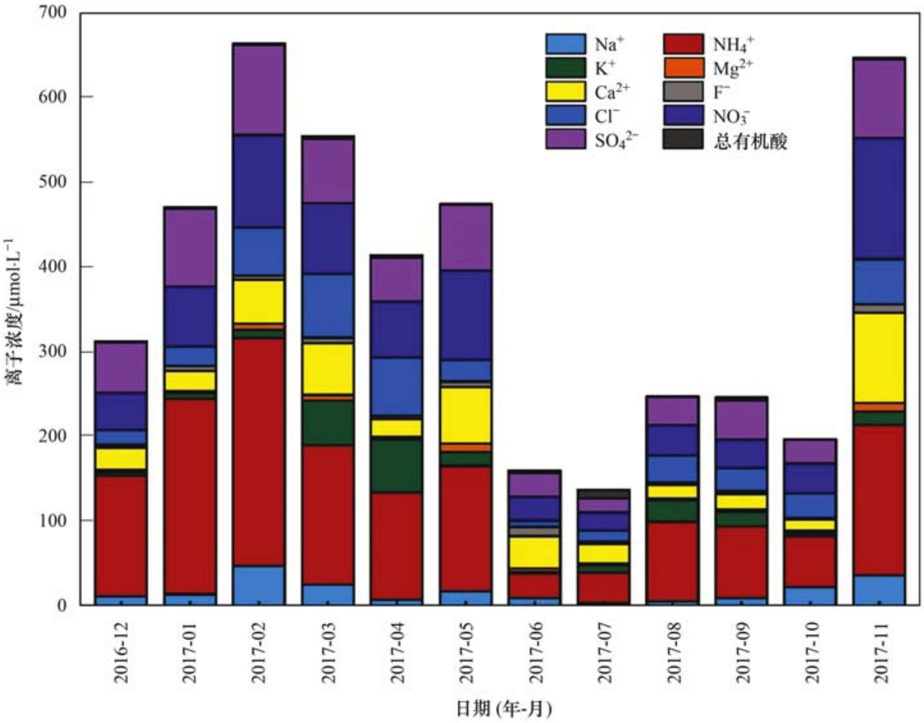

图 2 降水化学变化特征

Fig. 2 Variation characteristics of precipitation chemistry

污染日高于清洁日的变化特征[27]，SO_2、NO_2 及 NH_3 等污染气体和颗粒物浓度在降水后都有所下降，空气质量好转[28,29]. 此外，气候条件和降水量也对降水离子浓度有一定的影响. 南京地区冬春季节低温少雨，大气状态较为稳定，大气污染物不易扩散和清除[26]，并且主要受北方气团影响，可能沿途携带较多污染物[30,31]，降水时雨水溶解了累积较多的污染物，故离子浓度较高；夏秋季节气温高，辐射强，降水集中，降水量对离子产生稀释作用，大气状态不稳定，受到东亚季风和副高影响，利于气态和颗粒态污染物的扩散、传输和清除，故离子浓度较低.

3 讨论

3.1 与其他站点的比较

表 2 列举本研究与过去文献报告的大气降水主要离子浓度数据，结果显示国内降水化学存在显著的时空差异. 与南京 1992 ~ 2003 年的数据相比，本研究中降水 pH 均值明显上升，表明南京地区酸雨发生情况已经有了明显的改善，过去南京的降雨为硫酸型，主要是由于 SO_2 的大量排放，此外，大量的工地扬尘产生了高浓度的 Ca^{2+}，NH_4^+ 浓度同样较高[14]，而本研究与过去的数据比较显示，SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 显著降低，可见近年来南京采取的控制燃煤，优化产业、能源结构，强化工地扬尘防控等环保措施已经取得了显著的成效，燃煤产生的 SO_2 排放、来自扬尘的 Ca^{2+} 大大减少. 本研究结果显示 NH_4^+ 仍然是大气降水的主要阳离子.

山地和冰川区域的降水 NH_4^+ 相对较低，祁连山东段的研究认为 NH_4^+ 来自人为源[16]，太白山南麓的研究认为 NH_4^+ 来自化肥和微生物反硝化作用，此外绿色植物对 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 有净化作用[17]. 沙漠和干旱地区的大气降水离子浓度显著高于其他地区. 临近海洋的地区受到海洋源影响较大，降水 Na^+ 和 Cl^- 含量较高[6]. 深居大陆内部的地区则受到较大的陆源影响，降水 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 浓度较高[8,10].

图 4 展示了本研究与过去文献报告的降水有机酸浓度的比较，可知降水有机酸浓度有明显的时空差异. 本研究测得的降水有机酸浓度整体低于临安[19,22]、安顺[24]、鼎湖山[23]、庐山[25]、上海[20]和厦门[21]等站的研究结果，而各有机酸浓度的高低顺序与其他研究基本一致. 南京 2017 年降水的 pH 平均值高于临安(4.7)[22]、安顺(4.9)[24]、庐山(4.4)[25]和厦门(5.3)[21]等站，酸雨发生频率较低. 有机酸的浓度与当地的排放源和自然环境有密切的联系. 尽管大气降水中有机酸的含量较低，但其在污染源识别和示踪等方面有重要的作用[24]. 本研究降水有机酸的季节变化与其他各站点的研究结果相似，表现为生长季节高于非生长季节，植被排放的贡献较为明显.

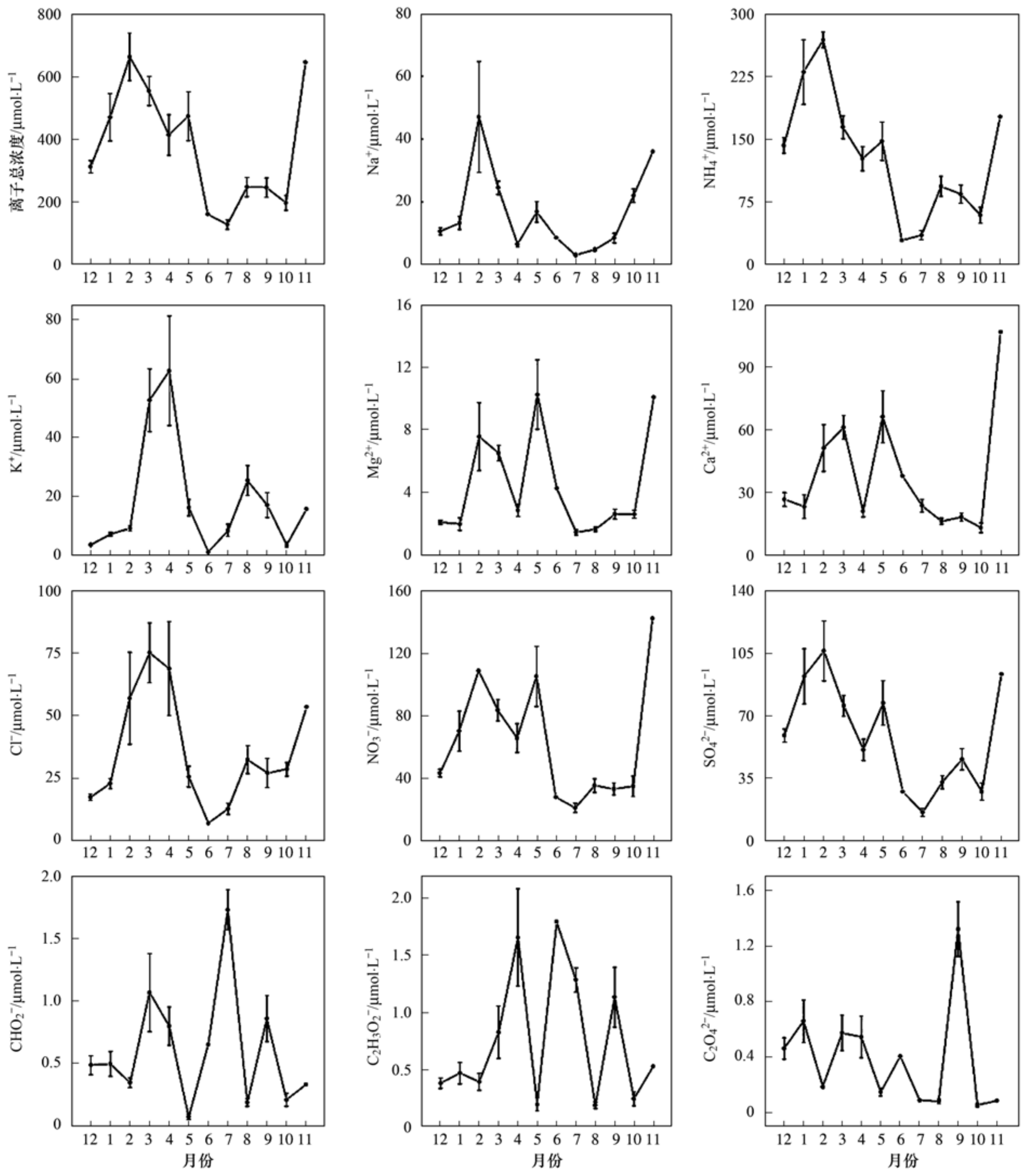

图 3 各离子浓度月均值变化趋势

Fig. 3 Monthly variations in ion concentrations

3.2 降水化学组分的相关性

根据表 3 可比较各组分间的相关性，其中 Na^+ 与 Mg^{2+}、Cl^- 有较高相关性；NH_4^+、SO_4^{2-} 与 NO_3^- 的相关系数达 0.87 以上；K^+ 与 Cl^- 相关性较高；F^-、Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 三者间的相关性较高. 相关系数较高的组分，可能在降水中以化合物的形式存在，或者有相似的来源：如来自扬尘的 Ca^{2+} 与 Mg^{2+}、同为二次污染物的 NH_4^+、NO_3^- 与 SO_4^{2-}. 各有机酸与无机离子间的相关系数均不高，CHO_2^-、$C_2H_3O_2^-$ 和 $C_2O_4^{2-}$ 三者间的相关系数都较高，CHO_2^- 与 $C_2H_3O_2^-$ 的相关系数为 0.86，反映了它们具有相似的来源或受控于相似的化学反应. $C_2O_4^{2-}$ 的来源较 CHO_2^- 与 $C_2H_3O_2^-$ 更为复杂. $C_2O_4^{2-}$ 通常是光化学反应的产物，源于挥发性有机物的大气化学过程，前体物有甲烷、甲醛、异戊二烯等污染物. $C_2O_4^{2-}$ 与 CHO_2^- 的相关系数为 0.78，与 $C_2H_3O_2^-$ 的相关系数为 0.72，可能是 $C_2O_4^{2-}$ 或 $C_2O_4^{2-}$ 的前体物质甲醛与 CHO_2^-、$C_2H_3O_2^-$ 有相似的来源.

3.3 有机酸及无机阴离子对降水酸度的贡献

图 5 展示了 2013 ~ 2017 年南京地区降水 pH 均

表 2 南京与其他各站点降水主要离子雨量加权平均数的比较/μmol·L⁻¹

Table 2 Comparison of VWM of major ions in precipitation at Nanjing and other sites/μmol·L⁻¹

站点	区域位置	年份	pH	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	F^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	文献
南京	北郊	2016 ~ 2017	6.03	11.0	107	20.7	2.82	24.2	3.36	32.9	46.4	46.1	本研究
南京	城乡	1992 ~ 2003	5.15	23.0	193	12.1	15.9	147	19.1	142	39.6	121	[14]
上海	城区	2011 ~ 2016	4.96	16.9	66.7	3.73	4.58	19.1	4.46	21.8	39.9	36.2	[3]
北京	城区	2011 ~ 2012	4.85	21.5	346	9.17	26.7	137	12.0	50.9	42.6	179	[12]
西安	城区	2015	6.50	10.4	158	18.7	15.1	104	5.40	20.8	54.7	82.0	[1]
胶州湾	沿海	2015 ~ 2016	4.77	54.7	107	17.2	11.0	32.1	2.55	66.0	62.9	46.9	[6]
重庆	生态区	2015	6.34	9.10	61.4	8.50	9.75	44.6	4.20	10.5	10.9	65.6	[15]
上甸子	背景站	2003 ~ 2014	4.53	10.6	212	10.2	13.8	58.0	6.58	19.9	98.6	100	[2]
阿拉善	沙漠高原	2013 ~ 2015	7.61	232	167	34.1	36.1	317	\	203	69.7	236	[8]
延安	四川盆地	2013 ~ 2014	4.38	16.5	170	11.4	4.27	19.0	2.71	20.9	71.4	69.0	[32]
黑河	水源地	2014 ~ 2015	\	18.1	66.9	9.61	20.0	74.5	12.3	27.1	42.4	50.5	[10]
长江源区	水源地	2013	6.70	4.10	9.30	0.60	0.15	2.70	\	1.00	4.70	2.15	[33]
祁连山	干旱区	2013 ~ 2014	7.94	147	79.2	25.4	89.5	300	\	123	60.5	154	[16]
太白山	山区	2011 ~ 2014	\	26.2	72.6	32.9	11.4	76.0	0.87	13.9	47.2	51.5	[17]

表 3 离子浓度相关性分析1)

Table 3 Correlation analysis of ion concentrations

	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	F^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	CHO_2^-	$C_2H_3O_2^-$	$C_2O_4^{2-}$
Na^+	1											
NH_4^+	0.26*	1										
K^+	0.37**	0.15	1									
Mg^{2+}	0.64**	0.49**	0.31**	1								
Ca^{2+}	0.27*	0.55**	0.23*	0.77**	1							
F^-	0.28*	0.72**	0.23*	0.75**	0.89**	1						
Cl^-	0.75**	0.24*	0.86**	0.57**	0.31**	0.30**	1					
NO_3^-	0.33**	0.87**	0.17	0.69**	0.82**	0.86**	0.29*	1				
SO_4^{2-}	0.34**	0.91**	0.22	0.69**	0.75**	0.88**	0.33**	0.88**	1			
CHO_2^-	0.03	0.30**	0.03	0.09	0.16	0.23*	0.05	0.30**	0.26*	1		
$C_2H_3O_2^-$	0.04	0.29*	0.04	0.12	0.24*	0.32**	0.05	0.35**	0.27*	0.86**	1	
$C_2O_4^{2-}$	-0.04	0.16	0.05	-0.003	0.04	0.11	0.03	0.11	0.15	0.78**	0.72**	1

1) * 表示相关性在 0.05 水平显著, * * 表示相关性在 0.01 水平显著

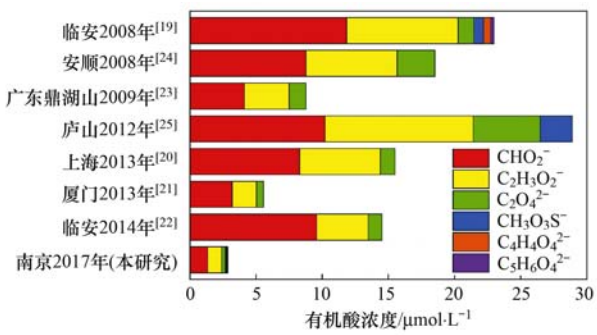

图 4 南京与其他站点降水有机酸浓度的比较

Fig. 4 Comparison of the volume-weighted means of organic acids in precipitation at Nanjing and other sites

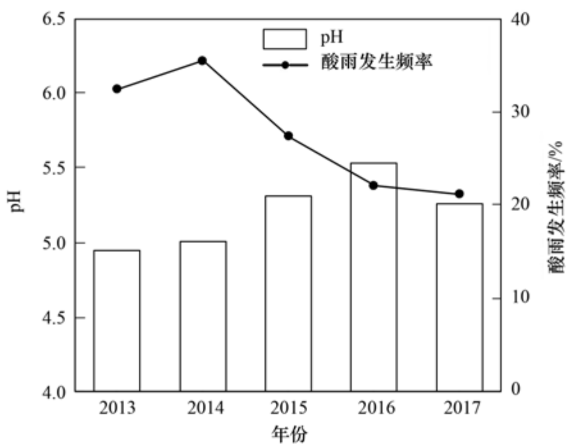

图 5 南京降水 pH 和酸雨发生频率的变化

Fig. 5 Variations in pH and the frequency of acid rain at Nanjing

值和酸雨发生频率的变化,可知 2013 ~ 2016 年南京降水 pH 均值呈上升趋势, 2017 年略有下降; 2014 ~ 2017 年酸雨发生频率持续下降. 南京地区降水整体上酸性较弱,酸雨发生频率较低.

为衡量有机酸和无机阴离子对降水酸度的贡献,使用总自由酸度法[20 ~ 24]计算降水中甲酸(F)、乙酸(A)、草酸(O)、Cl^-、NO_3^- 及 SO_4^{2-} 对降水自由酸度(TFA)的贡献,结果见表 4,甲酸、乙酸和草酸对 TFA 的雨量加权平均贡献分别为 0.15% (0.003% ~ 6.8%)、0.01% (0.000 1% ~ 0.3%) 和

表 4　甲酸、乙酸、草酸、Cl^-、NO_3^- 与 SO_4^{2-} 对降水自由酸度(TFA)的贡献情况/%

Table 4　Contribution of F, A, O, Cl^-, NO_3^-, and SO_4^{2-} to the total free acidity (TFA) in precipitation/%

项目	F/TFA	A/TFA	O/TFA	(F+A+O)/TFA	Cl^-/TFA	NO_3^-/TFA	SO_4^{2-}/TFA
最大值	6.80	0.31	1.11	7.11	68.22	49.58	77.09
最小值	0.003	0.000 1	0	0.01	4.28	9.26	14.32
VWM	0.15	0.01	0.27	0.44	16.64	27.61	55.30

0.27% (0%~1.1%). 按最大贡献率法计算得，总有机酸(F+A+O)对 TFA 的贡献范围在 0.01%~7.1%，雨量加权平均值为 0.44%，对 TFA 贡献较小. 无机阴离子中，SO_4^{2-} 对 TFA 贡献最大，其次是 NO_3^- 和 Cl^-. SO_4^{2-}、NO_3^- 及 Cl^- 三者贡献了 TFA 的 92.9% 以上，是南京地区降水致酸的主要原因.

3.4　降水有机酸来源判别

大气降水中甲酸和乙酸的比值(F/A 值)可用于判别有机酸直接来源和光化学反应生成的相对贡献，F/A≤1 时，大气中有机酸主要来源于植物、土壤释放、有机物燃烧、机动车排放等直接释放，F/A>1 时，大气中有机酸主要来源于碳氢化物的大气氧化等间接来源[20~25]. 假设有机酸处于气液平衡状态，根据亨利定律和理想气体方程，可得：

$$[F/A]_T = \frac{K_{H1}([H^+]+K_a)}{K_{H2}([H^+]+K_b)}[F/A]$$

式中，$[F/A]_T$ 为甲酸、乙酸分析所得的浓度之比，$[H^+]$ 为由 pH 计算得的氢离子浓度，$K_{H1}=5.5\times10^{-2}$ $mol\cdot(L\cdot Pa)^{-1}$，$K_{H2}=8.7\times10^{-2}$ $mol\cdot(L\cdot Pa)^{-1}$，$K_a=1.77\times10^{-4}$ $mol\cdot L^{-1}$，$K_b=1.76\times10^{-5}$ $mol\cdot L^{-1}$ (T=298.15 K). 将各样品 $[F/A]$ 值的散点投到 $[F/A]_T$ 判定方程的曲线图上(图 6)，可以看出，所有降水样品的 $[F/A]_T$ 值都在曲线下方，表明南京北郊降水有机酸的主要来源是直接来源，如植物生长释放，有机物燃烧，机动车排放等，醛

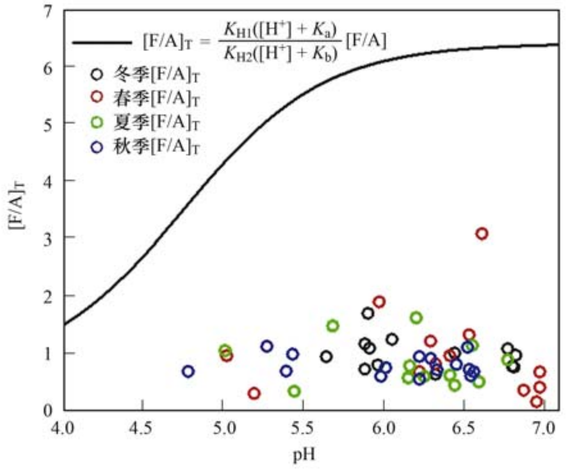

图 6　$[F/A]_T$ 法有机酸来源判定曲线及各月 $[F/A]_T$ 散点图

Fig. 6　$[F/A]_T$ Judgment equation curve and scatter plot for each month

类和碳氢化物的大气氧化等间接来源对本地区有机酸浓度贡献较小.

3.5　基于 PMF 的降水离子源解析

基于 PMF 模型对南京北郊 2016~2017 年降水离子总浓度进行源解析，非海源(nss)离子的计算公式如下：

$$nss\text{-}K^+ = [K^+] - [Na^+]\times0.037$$

$$nss\text{-}Ca^{2+} = [Ca^{2+}] - [Na^+]\times0.038\,5$$

$$nss\text{-}Cl^- = [Cl^-] - [Na^+]\times1.795$$

$$nss\text{-}SO_4^{2-} = [SO_4^{2-}] - [Na^+]\times0.251\,6$$

结果表明，离子总浓度有 5 个贡献因子，其中，因子 1 为海源和二次无机[图 7(a)]，贡献 40.0%，Na^+ 和 $CH_3O_3S^-$ 为海源的特征离子，NH_4^+、NO_3^- 和 SO_4^{2-} 为二次生成的特征离子. 因子 2 为生物质燃烧[图 7(b)]，贡献 22.2%，主要为 nss-K^+ 和 nss-Cl^-，有研究表明，南京大气颗粒物中同源的 K^+ 和 Cl^- 主要来自生物质燃烧[26]. 因子 3 为陆源和垃圾焚烧[图 7(c)]，贡献 22.0%，Mg^{2+} 和 nss-Ca^{2+} 存在显著，来自岩石土壤风化和施工产生的扬尘，F^- 在大气颗粒物和雨水中含量都较少，通常来自垃圾焚

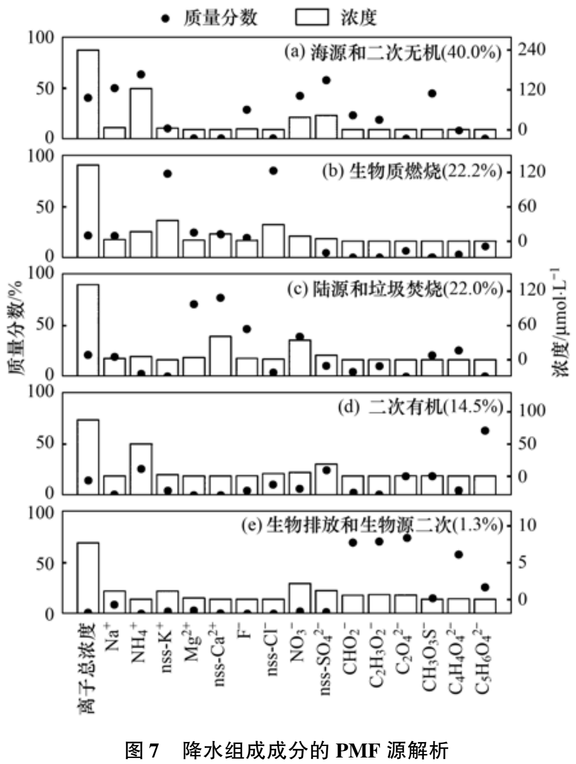

图 7　降水组成成分的 PMF 源解析

Fig. 7　PMF-extracted source profile of constituents in precipitation

化炉. 因子4为二次有机[图7(d)],贡献14.5%,特征离子是$C_5H_6O_4^{2-}$,$C_5H_6O_4^{2-}$主要源于不饱和烯烃的光化学反应[34]. 因子5为生物排放和生物源二次[图7(e)],贡献1.3%,特征离子是CHO_2^-、$C_2H_3O_2^-$和$C_2O_4^{2-}$.

Na^+主要来自海洋源,也有部分来自生物质燃烧、陆源和垃圾焚烧;82.1%的nss-K^+来自生物质燃烧;70.6%的Mg^{2+}和76.7%的nss-Ca^{2+}来自陆源;nss-Cl^-主要来自生物质燃烧(85.0%);NH_4^+有8.3%来自生物质燃烧,89.0%为二次生成产物;NO_3^-和nss-SO_4^{2-}各有49.2%和82.0%为二次生成产物,生物质燃烧、陆源和垃圾焚烧也有一定的贡献. CHO_2^-、$C_2H_3O_2^-$和$C_2O_4^{2-}$分别有69.4%、70.4%和74.3%来自生物排放和生物源二次生成.

4 结论

(1)南京2017年降水pH均值为5.6,电导率均值为31.1 μS·cm^{-1},总离子浓度的雨量加权平均值为297.3 μmol·L^{-1},阳离子浓度顺序为$NH_4^+ > Ca^{2+} > K^+ > Na^+ > Mg^{2+}$,$NH_4^+$为主要的阳离子,阴离子浓度顺序为$NO_3^- > SO_4^{2-} > Cl^- > F^-$,$NO_3^-$和$SO_4^{2-}$为主要的阴离子,离子浓度表现出明显的冬春高、夏秋低的季节性变化. 大气降水总有机酸雨量加权平均浓度为2.86 μmol·L^{-1},占总阴离子的2.2%,甲酸、乙酸和草酸是南京降水主要的有机酸,年雨量加权平均值分别是1.35、1.05和0.26 μmol·L^{-1},总有机酸浓度春夏季较高,生长季节高于非生长季节,与较多的植被排放有关. 有机酸对降水自由酸度贡献很小,SO_4^{2-}、NO_3^-及Cl^-贡献了降水自由酸度的92.9%以上.

(2)采用甲酸和乙酸比值法($[F/A]_T$)判定降水有机酸的主要来源,结果表明南京降水中的有机酸主要来源是直接来源,如植物生长释放,有机物燃烧,机动车排放等,碳氢化物的大气氧化等间接来源较少.

(3)源解析结果表明:南京北郊降水离子和有机酸主要有5个来源,海源和二次无机、生物质燃烧、陆源和垃圾焚烧、二次有机、生物排放和生物源二次,分别贡献离子总浓度的40.0%、22.2%、22.0%、14.5%及1.3%. Na^+主要来自海洋源;nss-K^+(82.1%)和nss-Cl^-(85.0%)主要来自生物质燃烧;Mg^{2+}(70.6%)和nss-Ca^{2+}(76.7%)主要来自陆源;NH_4^+(89.0%)、NO_3^-(49.2%)和nss-SO_4^{2-}(82.0%)主要为二次生成产物. CHO_2^-(69.4%)、$C_2H_3O_2^-$(70.4%)和$C_2O_4^{2-}$(74.3%)主要来自生物排放和生物源二次生成.

(4)南京地区酸雨发生情况已经有了明显的改善,近年来南京采取的控制燃煤,优化产业、能源结构,强化工地扬尘防控等环保措施已经取得了显著的成效,但仍需控制秸秆和垃圾的焚烧、化石燃料的使用、机动车尾气的排放,以减少二次污染物的生成.

参考文献:

[1] Wang L Q, Shen Z X, Lu D, *et al*. Water-soluble components in rainwater over Xi'an in Northwest China: source apportionment and pollution controls effectiveness evaluation[J]. Atmospheric Pollution Research, 2019, **10**(2): 395-403.

[2] Pu W W, Quan W J, Ma Z Q, *et al*. Long-term trend of chemical composition of atmospheric precipitation at a regional background station in Northern China[J]. Science of the Total Environment, 2017, **580**: 1340-1350.

[3] Meng Y, Zhao Y L, Li R, *et al*. Characterization of inorganic ions in rainwater in the megacity of Shanghai: spatiotemporal variations and source apportionment[J]. Atmospheric Research, 2019, **222**: 12-24.

[4] Mehr M R, Keshavarzi B, Sorooshian A. Influence of natural and urban emissions on rainwater chemistry at a southwestern Iran coastal site[J]. Science of the Total Environment, 2019, **668**: 1213-1221.

[5] Szép R, Bodor Z, Miklóssy I, *et al*. Influence of peat fires on the rainwater chemistry in intra-mountain basins with specific atmospheric circulations (Eastern Carpathians, Romania)[J]. Science of the Total Environment, 2019, **647**: 275-289.

[6] Xing J W, Song J M, Yuan H M, *et al*. Chemical characteristics, deposition fluxes and source apportionment of precipitation components in the Jiaozhou Bay, North China[J]. Atmospheric Research, 2017, **190**: 10-20.

[7] Ouyang W, Xu Y, Cao J Q, *et al*. Rainwater characteristics and interaction with atmospheric particle matter transportation analyzed by remote sensing around Beijing[J]. Science of the Total Environment, 2019, **651**: 532-540.

[8] 陈堂清, 饶文波, 金可, 等. 阿拉善沙漠高原降水化学特征与离子来源判别[J]. 环境科学研究, 2018, **31**(12): 2083-2093.
Chen T Q, Rao W B, Jin K, *et al*. Chemical characteristics and major ion sources of precipitation in the Alxa Desert Plateau[J]. Research of Environmental Sciences, 2018, **31**(12): 2083-2093.

[9] Wu Y, Xu Z F, Liu W J, *et al*. Chemical compositions of precipitation at three non-urban sites of Hebei Province, North China: influence of terrestrial sources on ionic composition[J]. Atmospheric Research, 2016, **181**: 115-123.

[10] 朱艺文, 张福平, 王虎威, 等. 西安市黑河上游水源地大气降水离子特征及来源分析[J]. 生态与农村环境学报, 2017, **33**(5): 409-416.
Zhu Y W, Zhang F P, Wang H W, *et al*. Characteristics and sources of ion deposition with precipitation in the upper reaches of Heihe River, Xi'an[J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2017, **33**(5): 409-416.

[11] 赵芯, 周薇, 彭霞. 2012~2016年泸州市城区大气降水变化趋势研究[J]. 四川环境, 2017, **36**(S1): 57-61.
Zhao X, Zhou W, Peng X. Study on the change trend of precipitation in Luzhou urban area in 2012-2016[J]. Sichuan

Environment, 2017, **36**(S1): 57-61.

[12] Xu Z F, Wu Y, Liu W J, *et al*. Chemical composition of rainwater and the acid neutralizing effect at Beijing and Chizhou city, China[J]. Atmospheric Research, 2015, **164-165**: 278-285.

[13] 范美益，曹芳，张园园，等. 徐州市冬季大气细颗粒物水溶性无机离子污染特征及来源解析[J]. 环境科学，2017, **38**(11): 4478-4485.
Fan M Y, Cao F, Zhang Y Y, *et al*. Characteristics and sources of water soluble inorganic ions in fine particulate matter during winter in Xuzhou[J]. Environmental Science, 2017, **38**(11): 4478-4485.

[14] Tu J, Wang H S, Zhang Z F, *et al*. Trends in chemical composition of precipitation in Nanjing, China, during 1992-2003[J]. Atmospheric Research, 2005, **73**(3-4): 283-298.

[15] 张永江，邓茂，李莹莹，等. 重庆市黔江区降水地球化学特征[J]. 中国环境监测，2018, **34**(2): 47-56.
Zhang Y J, Deng M, Li Y Y, *et al*. The geochemical character of precipitation of Qianjiang district in Chongqing [J]. Environmental Monitoring in China, 2018, **34**(2): 47-56.

[16] 贾文雄，李宗省. 祁连山东段降水的水化学特征及离子来源研究[J]. 环境科学，2016, **37**(9): 3322-3332.
Jia W X, Li Z X. Hydrochemical characteristics and sources of ions in precipitation at the East Qilian Mountains [J]. Environmental Science, 2016, **37**(9): 3322-3332.

[17] 卢爱刚，刘晖，康世昌，等. 秦岭太白山南麓降水中常量无机离子特征及其来源研究[J]. 冰川冻土，2017, **39**(4): 771-780.
Lu A G, Liu H, Kang S C, *et al*. Constant inorganic ions in precipitation in the southern foothill of Taibai Mountain: characteristics and source [J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2017, **39**(4): 771-780.

[18] 周晓得，徐志方，刘文景，等. 中国西南酸雨区降水化学特征研究进展[J]. 环境科学，2017, **38**(10): 4438-4446.
Zhou X D, Xu Z F, Liu W J, *et al*. Progress in the studies of precipitation chemistry in acid rain areas of southwest China[J]. Environmental Science, 2017, **38**(10): 4438-4446.

[19] 牛彧文，顾骏强，俞向明，等. 有机酸对长江三角洲大气背景区降水酸化的影响[J]. 中国环境科学，2010, **30**(2): 150-154.
Niu Y W, Gu J Q, Yu X M, *et al*. Impact of organic acids on rainwater acidification in the background air of the Yangtze River Delta[J]. China Environmental Science, 2010, **30**(2): 150-154.

[20] 王晓燕. 上海中心城区降水中低分子有机酸的特征分析[J]. 广东化工，2014, **41**(6): 135-138.
Wang X Y. Analysis of characteristics of low molecular weight carboxylic acids in precipitation in central city zone of Shanghai [J]. Guangdong Chemical Industry, 2014, **41**(6): 135-138.

[21] Du W J, Hong Z Y, Chen Y T, *et al*. Spatiotemporal distribution and source apportionment of low molecular weight organic acids in wet precipitation at a coastal city, China[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, **24**(9): 8399-8410.

[22] Niu Y W, Li X L, Pu J J, *et al*. Organic acids contribute to rainwater acidity at a rural site in eastern China[J]. Air Quality, Atmosphere & Health, 2018, **11**(4): 459-469.

[23] 龙晓娟，王雪梅，朱圣洁，等. 鼎湖山降水有机酸的变化特征及影响因素分析[J]. 环境化学，2011, **30**(9): 1611-1619.
Long X J, Wang X M, Zhu S J, *et al*. Variation and source analysis of atmospheric organic acids from precipitation at Dinghu mountain[J]. Environmental Chemistry, 2011, **30**(9): 1611-1619.

[24] 章炎麟，李心清，曹芳，等. 安顺大气降水中低分子有机酸的季节变化及其来源[J]. 科学通报，2011, **56**(4-5): 327-332.
Zhang Y L, Lee X, Cao F, *et al*. Seasonal variation and sources of low molecular weight organic acids in precipitation in the rural area of Anshun[J]. Chinese Science Bulletin, 2011, **56**(10): 1005-1010.

[25] Sun X, Wang Y, Li H Y, *et al*. Organic acids in cloud water and rainwater at a mountain site in acid rain areas of South China [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, **23**(10): 9529-9539.

[26] 薛国强，朱彬，王红磊. 南京市大气颗粒物中水溶性离子的粒径分布和来源解析[J]. 环境科学，2014, **35**(5): 1633-1643.
Xue G Q, Zhu B, Wang H L. Size distributions and source apportionment of soluble ions in aerosol in Nanjing [J]. Environmental Science, 2014, **35**(5): 1633-1643.

[27] 韩力慧，王红梅，向欣，等. 北京市典型区域降水特性及其对细颗粒物影响[J]. 中国环境科学，2019, **39**(9): 3635-3646.
Han L H, Wang H M, Xiang X, *et al*. The characteristics of precipitation and its impact on fine particles at a representative region in Beijing[J]. China Environmental Science, 2019, **39**(9): 3635-3646.

[28] 范凡，陆尔，葛宝珠，等. 降水对江浙沪 $PM_{2.5}$ 的清除效率研究[J]. 气象科学，2019, **39**(2): 178-186.
Fan F, Lu E, Ge B Z, *et al*. Analysis on scavenging effect of precipitation on $PM_{2.5}$ in Jiangsu, Zhejiang and Shanghai area [J]. Journal of the Meteorological Sciences, 2019, **39**(2): 178-186.

[29] 杨帆. 降雨对大气颗粒物和气态污染物的清除效率及机制[D]. 南昌：南昌大学，2015.

[30] 高俊，郑有飞，陈书涛. 2007-2008 年南京江北工业区大气降水化学特征[J]. 大气科学学报，2012, **35**(6): 697-701.
Gao J, Zheng Y F, Chen S T. Chemical characteristics of precipitation in the industrial area to the north of the Yangtze River in Nanjing in 2007-2008[J]. Transactions of Atmospheric Sciences, 2012, **35**(6): 697-701.

[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[J]. 大气科学学报，2015, **38**(4): 473-482.
Zhang Z F, Shen L J, Zhu B, *et al*. Chemical characteristics and potential sources of precipitation in Nanjing[J]. Transactions of Atmospheric Sciences, 2015, **38**(4): 473-482.

[32] Li Y C, Zhang M, Shu M, *et al*. Chemical characteristics of rainwater in Sichuan basin, a case study of Ya'an [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, **23**(13): 13088-13099.

[33] 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[J]. 环境科学，2019, **40**(10): 4431-4439.
Wang S Y, He X B, Wu J K, *et al*. Chemical characteristics and ionic sources of precipitation in the source region of the Yangtze River[J]. Environmental Science, 2019, **40**(10): 4431-4439.

[34] Hyder M, Genberg J, Sandahl M, *et al*. Yearly trend of dicarboxylic acids in organic aerosols from south of Sweden and source attribution [J]. Atmospheric Environment, 2012, **57**: 197-204.

HUANJING K0EXUE Vol. 41 No. 6
Environmental Science (monthly) Jun. 15, 2020

CONTENTS