

近2年上海市夏季降水地球化学特征研究

艾东升, 郑祥民, 周立旻*, 张国玉, 任少芳, 王永杰, 周鸿

(华东师范大学资源与环境科学学院, 地理信息科学教育部重点实验室, 上海 200062)

摘要:在连续监测采样分析基础上运用相关性分析、主成分分析、海盐示踪法和 HYSPLIT 模型, 分析了上海市 2008 年和 2009 年夏季降水主要成分的化学特征、来源及酸性降水的成因。近 2 年夏季降水中, pH 平均值分别为 4.72 和 4.68, 酸雨频率分别为 53.30% 和 63.30%; 离子浓度的大小顺序为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$, 其中 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 等二次组分在降水中占有较高比例, 三者之和分别占降水中离子总量的 55.01% 和 65.97%, 表明上海市大气环境中二次污染较突出; $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 的当量比分别为 3.19 和 2.13, 表明该市夏季酸性降水类型为硫酸和硝酸复合型; 可溶性有机碳 (DOC) 含量变化范围为 1.36 ~ 10.69 mg/L, 平均含量为 2.44 mg/L; NH_4^+ 同 SO_4^{2-} ($r=0.81$)、 NO_3^- ($r=0.58$) 的相关性分别大于 Ca^{2+} 同 SO_4^{2-} ($r=0.72$)、 NO_3^- ($r=0.57$) 的相关性, 且 $\text{NH}_4^+/\text{Ca}^{2+}$ 的当量比分别为 1.31 和 2.49, 说明 NH_4^+ 对夏季降水酸性的中和作用大于 Ca^{2+} ; 夏季降水中, SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 K^+ 、 Ca^{2+} 主要是陆源物质输入, Mg^{2+} 、 Cl^- 两者海、陆源物质都有贡献且陆源贡献大于海源。后向轨迹分析表明上海市夏季酸性降水不仅与局地污染源有关, 还与来自其西南方向的远距离污染物质输入有关。

关键词:降水; 化学特征; 酸雨; 来源; 后向轨迹; 上海

中图分类号: X517 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)09-2002-08

Geochemical Character of Precipitation in Summer of Shanghai 2008-2009

AI Dong-sheng, ZHENG Xiang-min, ZHOU Li-min, ZHANG Guo-yu, REN Shao-fang, WANG Yong-jie, ZHOU Hong
(Key Laboratory of Geographic Information Science Ministry of Education, College of Resources and Environmental Science, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: The chemical compositions of the rainwater collected in Shanghai in Summer of 2008-2009 were investigated. The chemical character and pollutant source of rainwater were evaluated depended on HYSPLIT model, ions tracer techniques, correlation and principal component analysis. The results showed that: ① the mean pH in rain was 4.72 and 4.68; ② the frequency of acid rain was 53.30% and 63.30%, respectively, in 2008 and 2009; ③ ionic concentration was $\text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$, in which the secondary components like SO_4^{2-} , NO_3^- and NH_4^+ contributed significantly to total ions of rainwater and they accounted for 55.01% and 65.97% of total ions in 2008 and 2009, respectively, which indicate the severe secondary pollution in Shanghai; ④ the ratio of SO_4^{2-} to NO_3^- in Summer precipitation in 2008 and 2009 was 3.19 and 2.13, respectively, which implies sulfuric-nitrous mixed type of precipitation; ⑤ the content of DOC varied from 1.36 mg/L to 10.69 mg/L and average value was 2.44 mg/L in rainwater; ⑥ SO_4^{2-} and NO_3^- were mainly in the form of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and NH_4NO_3 , which showed the dominant neutralization effect of NH_4^+ over Ca^{2+} in Summer. Source identification indicated that SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- , K^+ and most Ca^{2+} derived from anthropogenic sources, while Mg^{2+} and Cl^- derived from both marine and non-marine but non-marine was over marine. The chemistry of precipitation in Shanghai was impacted by local pollutants and the long-and moderate-range transport by Southwest monsoon according to backward trajectory analysis.

Key words: precipitation; chemical character; acid rain; source; backward trajectory; Shanghai

近 20 年来,随着人们对降水酸化问题关注不断增加,大气降水化学成为了大气化学等学科研究的热点^[1~3]。已有的研究表明,大气降水对大气颗粒物和大气中可溶性成分具有去除作用,大气降水的化学组成在一定程度上反映了大气污染的特征、大气污染物不同来源的相对贡献和降水的致酸因子^[3~7]。来源于化石燃料燃烧的 SO_2 和 NO_x 是大气降水中主要酸性离子 (SO_4^{2-} 和 NO_3^-) 的前体物,燃煤源释放的大量 SO_2 和交通尾气源释放的大量 NO_x 是导致大气降水酸化的主要因素^[8~10]。国内关于酸

雨成因研究表明,大气降水的化学组成主要受化石燃料燃烧和自然源土壤尘的影响, SO_4^{2-} 是主要的阴离子, Ca^{2+} 是主要的阳离子^[3,11,12]。

关于上海市年际大气降水化学特征的研究,邓焕广等^[13]对上海市 1991 ~ 2002 年降水化学类型进行了分析;沙晨燕等^[14]分析了上海市 1983 ~ 2004

收稿日期: 2009-11-02; 修订日期: 2009-12-11

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40701195); 上海市科委项目 (08DZ1207900)

作者简介: 艾东升 (1986 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为大气环境地球化学, E-mail: aidongsheng520@126.com

* 通讯联系人, E-mail: lmzhou@geo.ecnu.edu.cn

年酸雨变化特征及化学成分变化;Huang 等^[15]研究了 2005 年上海市降水的酸性特征及化学成分来源. 上海属典型的季风性气候,夏季降雨量占全年总降水量的 40% 左右,且夏季上海市大气降水受沙尘天气带来的碱性气溶胶的影响最小. 2008 年和 2009 年的夏季降水时间分布有较大的差异,2008 年夏季降水主要集中于梅雨期(6 月至 7 月初),梅雨期后降水主要是对流性降水,而 2009 年梅雨期降水频率低,降水主要集中于梅雨期以后. 选取近 2 年夏季降水化学组成来探讨降水类型和时间分布差异对上海市酸性降水形成机制的研究具有重要意义. 本研究主要目标是阐明上海市夏季降水的地球化学特征,分析降水的酸性成因及主要化学成分的来源.

1 材料与方法

1.1 研究区域和样品采集

上海市位于 31.14°N , 121.29°E , 全年雨水充沛,雨热同季,总降水量年平均为 $1\,122.6\text{ mm}$,其中 70% 集中在 4~9 月,6 月和 8 月降水量最多,分别为 171.4 mm 和 140.5 mm ^[16]. 采样点地处于上海市区的西北部,采样器放置在华东师范大学中山北路校区自然地理楼楼顶(31.226°N , 121.404°E),距地面高度约 20 m,周围没有明显局地污染源,见图 1. 采样器为中国长沙 APS-3A 冷藏型降水降尘自动采样器,具有逐日采样和逐场降水分段采样 2 种模式. 降水的采集和分析执行严格的质量保证和质量控制,采样仪器的滤布、漏斗和收集降水的聚乙烯塑料瓶在每次采样前都要用去离子水冲洗干净,以避免降水样品受到污染. 在 2008 年 6~8 月和 2009 年 6~8 月期间采集夏季降水 45 场(2008 年 15 场,2009 年 30 场),获得 48 个降水样品.

1.2 实验分析和研究方法

在每次降水结束后及时把样品从采样器中取出,用 pH 计(IQ150 型)测量其 pH 值. 雨水样品用玻璃针筒和 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 的玻璃纤维滤膜(用马弗炉 450°C 高温灼烧 4 h 以去除有机质)过滤,然后装入用去离子水清洗过的聚乙烯塑料瓶中置于冰箱 4°C 冷藏. 冷藏的样品尽快上机测试,采用 ICP-OES (Varian 710ES 型,美国瓦里安公司)测定水样中 K^{+} 、 Na^{+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的含量,用连续流动分析仪(Futura 型,法国 Alliance 公司)测定水样中 Cl^{-} 、 NO_3^{-} 、 SO_4^{2-} 的含量,用纳氏试剂分光光度法测定水样中 NH_4^{+} 的含量,用总有机碳/总氮分析仪(Liquid TOC II 型,德国 Elementar 公司)测定水样中可溶性

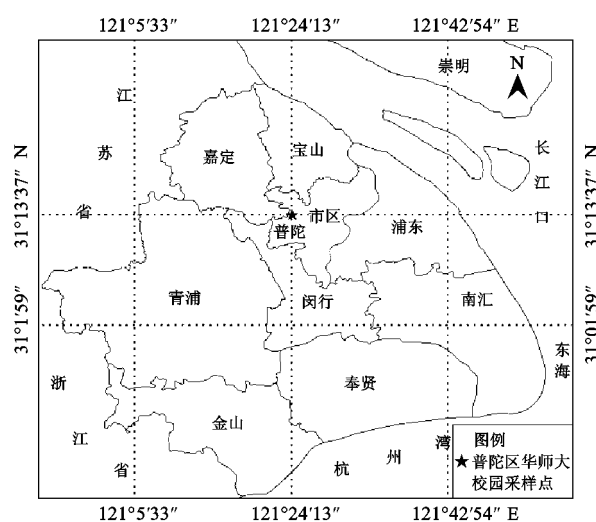


图 1 采样点位置

Fig. 1 Location of sampling site

有机碳(DOC)的含量.

相关分析法和主成分分析法是大气降水化学研究的重要方法. 为了追踪夏季降水水汽来源,本研究还运用美国大气实验室开发的 HYSPLIT 模型对降水日气团来向做了 1 500 m 高度降水云团 120 h 的后向轨迹模拟(http://www.arl.noaa.gov/HYSPLIT_traj.Php, NOAA Air Resources Laboratory),以确定研究区降水前 120 h 降水气团的运行轨迹.

离子平衡是对降水化学组分数数据质量评价的重要参数,美国环保局规定离子总量 $>100\text{ }\mu\text{eq/L}$ 的降水样品可接受的最大离子偏差在 15%~30% 之间,离子总量在 $50\sim100\text{ }\mu\text{eq/L}$ 的降水样品可接受的最大离子偏差在 30%~60% 之间^[17]. 本研究中对 2008 年和 2009 年夏季每个降水样品阴阳离子平衡分析表明,只有 7 场降水的阴阳离子偏差超过了上面的可接受范围,其余降水样品阴阳离子偏差都小于 30%,近 2 年研究期间降水的雨量加权阴、阳离子总浓度比值分别为 98.9% 和 105.3%,说明本研究的数据质量较好,阴阳离子基本平衡,分析过程中不存在主要离子的缺失.

2 结果与讨论

2.1 降水 pH 值特征

2008 年夏季实测的 15 场降水的 pH 值介于 4.31~6.80 之间,降雨量加权 pH 平均值为 4.72;15 场降水中,有 7 场降水的 pH 值大于酸雨临界值 5.60,占总降水次数的 46.7%,其余降水的 pH 值全部小于 5.60,主要介于 4.31~5.01,酸雨发生频率

为 53.3%。2009 年夏季实测的 30 场降水的 pH 值介于 4.02 ~ 6.78 之间,降雨量加权 pH 平均值为 4.68; 30 场降水中, pH 值 > 5.60 的有 11 场, 占总降水次数的 36.7%, 其余降水都呈酸性, pH 值主要介于 4.11 ~ 4.90, 酸雨发生频率为 63.3%。上述结果表明上海市夏季降水的酸化及酸雨频率较高, 降水酸化污染严重。

2.2 水溶性无机离子浓度特征

如表 1 所示, 上海市 2008 年夏季降水降雨量加权离子平均浓度大小顺序为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$, 2009 年夏季降水降雨量加权离子平均浓度大小顺序为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$, SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 是上海市夏季降水最主要离子。 SO_4^{2-} 是浓度最高的阴离子, 其对无机阴离子总量的贡献在 2008 年和 2009 年夏季降水中分别为 52.40% 和 53.10%; 其次是 NO_3^- 和 Cl^- , 两者在 2008 年夏季对总无机阴离子的贡献分别为 16.40% 和 31.20%, 两者在 2009 年夏季分别为 24.90% 和 22.10%, 表明 NO_3^- 和 Cl^- 对阴离子的贡献相当。 NH_4^+ 是浓度最高的阳离子, 其对无机阳离子总量的贡献在近 2 年夏季分别为 41.30% 和 53.40%; 其次是 Ca^{2+} , 其对无机阳离子总量的贡献在近 2 年夏季分别为 31.60% 和 21.40%, 可得降水中 NH_4^+ 对夏季降水中阳离子总量的贡献大于 Ca^{2+} 。 Na^+ 对近 2 年夏季降水中无机阳离子总量的贡献分别为 7.70% 和 6.20%。夏季降水中无机阴阳离子雨量加权平均总量在 2008 年和 2009 年分别为 319.40 $\mu\text{eq/L}$ 和 376.70 $\mu\text{eq/L}$ 。与 2004 ~ 2005 年降水平均离子浓度对比发现: 近 2 年夏季降水的离子浓度整体低于

2004 ~ 2005 年降水离子平均浓度, 这可能与夏季降水量大对离子浓度的稀释作用有关; 离子浓度的大小顺序也有所不同, 年降水离子平均浓度中 Ca^{2+} 浓度较高而 NO_3^- 浓度较低, 夏季降水正好相反, 一方面这可能与冬、春季西北内陆沙尘天气对上海大气降水的影响有关, 另一方面这可能与夏季大气氧化作用较强等因素有关。

2009-06-20 ~ 2009-07-08 上海市梅雨期降水降雨量加权阴阳离子平均浓度特征: 降雨量加权 pH 平均值为 4.37; SO_4^{2-} 和 NO_3^- 分别占梅雨期降水中阴离子总量的 55.60% 和 29.20%; NH_4^+ 和 Ca^{2+} 分别占梅雨期降水中阳离子总量的 60.60% 和 14.30%; 上海市梅雨期降水中雨量加权离子平均总量为 512.20 $\mu\text{eq/L}$, 是 2009 年夏季降水中离子总量的 1.36 倍; 上海市梅雨期降水中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 浓度分别是 2009 年夏季降水对应离子浓度的 1.30、1.45、1.71 倍, Ca^{2+} 浓度几乎没有变化。上述结果表明上海市夏季梅雨期降水的酸度较大, 阴阳离子总量较多, 对上海市夏季降水酸化和化学成分贡献较大。

2009-08-07 ~ 2009-08-11 上海市受“莫莉”台风影响降水降雨量加权阴阳离子平均浓度特征: 降雨量加权 pH 平均值为 5.41; SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 NO_3^- 三者分别占阴离子总量的 44.10%、38.70% 和 10.20%; 可见夏季台风降水时 Cl^- 在阴离子总量中所占有的比例很高, 对上海市夏季降水 Cl^- 的贡献较大, SO_4^{2-} 含量有所降低, NO_3^- 含量最低; NH_4^+ 、 Ca^{2+} 和 Na^+ 三者分别占阳离子总量的 35.90%、26.60% 和 23.30%; 夏季台风降水阴阳离子总量为 260.90 $\mu\text{eq/L}$, 占 2009 年夏季降水离子总量的

表 1 上海市 2008 ~ 2009 年夏季降水离子平均浓度与 2004 ~ 2005 年年均离子浓度的对比/ $\mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$

Table 1 Ionic concentration of precipitation in Shanghai in Summer of 2008-2009 and comparison with 2004-2005/ $\mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$

离子	2008 年 夏季降水	2009 年 夏季降水	2009 年 夏季梅雨	2009 年 夏季台风降水	2004 年 全年降水 ^[14]	2005 年 全年降水 ^[15]
H ⁺	19.10	20.90	42.70	3.90	12.00	32.40
NH ₄ ⁺	66.40	97.90	167.80	39.00	120.60	80.70
Ca ²⁺	50.70	39.30	39.50	28.90	120.00	204.00
Na ⁺	12.40	11.30	10.20	25.20	43.40	50.10
Mg ²⁺	8.30	9.60	7.60	9.30	22.10	29.60
K ⁺	3.70	4.50	5.50	2.40	12.20	14.90
阳离子总和	160.60	183.50	273.30	108.70	330.30	411.70
SO ₄ ²⁻	83.20	102.50	132.80	72.10	145.40	199.60
NO ₃ ⁻	26.10	48.10	69.70	16.80	39.00	49.80
Cl ⁻	49.50	42.60	36.40	63.30	43.40	58.30
阴离子总和	158.80	193.20	238.90	152.20	227.80	307.70
阴阳离子总和	319.40	376.70	512.20	260.90	558.10	719.40

72.30%; 上述结果表明夏季台风降水只对夏季降水中 Cl^- 、 Na^+ 贡献较大。

2.3 酸性降水成因分析

2.3.1 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 的当量比

一般认为,在雨水化学组成中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 是主要的酸性离子,它们的前体物主要是人为排放的 SO_2 和 NO_x , 雨水中 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 的比值反映了大气 SO_2 和 NO_x 的污染特征. Thomas 等^[18] 曾指出雨水中的 NO_3^- 浓度与大气 NO_x 浓度成正相关. 表 2 列出了近 11 年来上海市降水年均离子浓度中 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 的当量比值和 $(\text{Ca}^{2+} + \text{NH}_4^+)/(\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$ 当量比值的变化情况. 从表 2 可以看出,1997~2007 年上海市降水中 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 当量比一直保持下降的趋势,其比值已经从 1997 年的 7.42^[14] 下降到 2007 年的 3.33^[19],这说明近年来上海市大气 NO_x 污染相对于 SO_2 污染越来越严重;如表 2 所示,1997~2007 年上海市降水中 $(\text{Ca}^{2+} + \text{NH}_4^+)/(\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$ 当量比值呈现出了一种先波动上升后直线下降的变化趋势,这说明最近几年上海市大气降水酸性污染加剧可能是对该城市上空碱性物质减少的一种响应.

表 2 上海市 1997~2007 年降水离子中 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 、 $(\text{Ca}^{2+} + \text{NH}_4^+)/(\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$ 的当量比值^[14,15,19]

Table 2 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$, $(\text{Ca}^{2+} + \text{NH}_4^+)/(\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$ values of the precipitation from 1997 to 2007 in Shanghai

项目	年份										
	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007
$\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$	7.42	7.10	6.44	5.30	6.24	4.74	4.64	3.72	4.01	3.75	3.33
$(\text{Ca}^{2+} + \text{NH}_4^+)/(\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$	0.89	0.90	0.86	1.11	1.00	1.27	1.20	1.33	1.15	1.03	0.87

2.3.2 pH 值与 DOC 的关系

上海市夏季降水中可溶性有机碳(DOC)的含量变化范围为 1.36~10.69 mg/L,雨量加权平均浓度为 2.44 mg/L,把离子浓度换算成 mg/L,则雨水中 DOC 占总化学成分的 16.44% [$\text{DOC}\% = 100\% \times \text{DOC 浓度}/(\text{DOC 浓度} + \text{总离子浓度})$];若以 1g 有机碳代表 1.40 g 有机物^[25],那么雨水化学组分中可溶性有机物(DO)所占的比例为 21.60% [$\text{DO}\% = 100\% \times 1.40 \times \text{DOC 浓度}/(1.40 \times \text{DOC 浓度} + \text{总离子浓度})$],这表明,雨水中的有机物也是雨水化学组分的重要组成部分.与广州市夏季降水中 DOC 浓度^[26]相比,上海市夏季降水中 DOC 的浓度明显高于广州市夏季降水中 DOC 的浓度,这表明上海市夏季大气中有机污染物的浓度较高,对降水的影响比广州市严重.有研究表明 DOC 对降水酸度有一定的影响,DOC 含量与 pH 值呈负相关^[27].这一观点

降水中 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 不仅可以揭示酸雨的特征,反映大气 SO_2 和 NO_x 的污染特征,也可以用来估计 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 对降水酸度的相对贡献.2008 年和 2009 年上海市夏季降水中 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 的当量比分别为 3.19 和 2.13,低于我国丽江市(20.36)^[20]、重庆市(4.80)^[21]、贵阳市(4.50)^[22]和北京市(3.10)^[4],高于美国东部纽约市(0.80)^[23],这说明上海市夏季酸雨为硫酸和硝酸复合型,同时也说明 SO_4^{2-} 对上海夏季降水酸化的贡献相对我国其他城市要低,而 NO_3^- 对上海市夏季降水酸化的贡献相对较大.这与上海市近年来能源结构调整和燃煤设施脱硫等控制措施有关,使煤烟型空气污染减少,但由于中心城区机动车数量快速增长,机动车尾气污染较突出,城市大气中 NO_2 年均浓度在升高,使降水中 NO_3^- 对阴离子的贡献增大,对降水酸化的贡献也在增大.另一方面,近年来上海市加大了近地表扬尘污染的治理力度,大气总悬浮颗粒物浓度在下降,一次颗粒物如建筑、道路扬尘和工业粉尘对降水酸性的中和能力减弱,二次颗粒物如硫酸铵、硝酸铵等强酸弱碱盐在城市上空气溶胶构成中占有的比例升高,这可能是近期上海市降水酸性增强的又一原因^[24].

在上海市 2009 年夏季降水中得到了验证,并研究发现当 pH 值 < 5.60 时,这种相关性 $\bar{r}$ 明显.图 2 是 2009 年上海市夏季 22 个雨水样品中 DOC 含量与 pH 值(<5.60)的相关性图.如图 2 所示,DOC 含量与 pH 值具有一定的负相关($R = -0.39$, $p = 0.076$),由于可溶性有机物的主要成分是有有机酸类物质,约占可溶性有机物总量的 60%~80%^[28],这表明降水中可溶性有机酸对上海市夏季酸雨的形成也具明显的贡献.

2.4 离子关系及来源

为了确定降水中阴、阳离子的来源机制和相互间潜在的关系及与降水量的关系,表 3 给出了降水中主要离子成分、pH 值和降水量的相关分析.如表 3 所示, SO_4^{2-} 和 NO_3^- 具有较好的相关性($R = 0.69$),反映出两者具有相似的来源或者在降水酸化过程中具有相似的化学反应机制^[29,30]. SO_4^{2-} 和

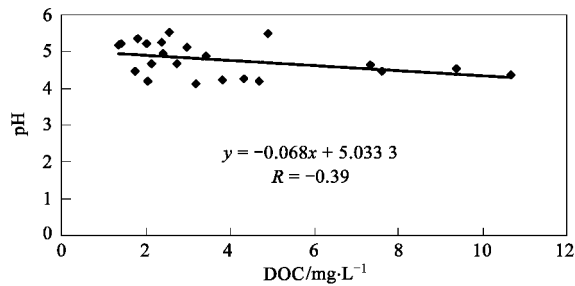


图2 2009年上海市夏季降水样品中DOC

含量与pH值(<5.60)相关性

Fig.2 Correlation of DOC concentration and pH value (<5.60) in precipitation samples collected in Summer of Shanghai 2009

NO_3^- 同 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 也具有较好的相关性, NH_4^+ 同 SO_4^{2-} ($R=0.81$)、 NO_3^- ($R=0.58$) 的相关性分别大于 Ca^{2+} 同 SO_4^{2-} ($R=0.72$)、 NO_3^- ($R=0.57$) 的相关性,这说明在夏季降水中它们主要以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和

NH_4NO_3 、 CaSO_4 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 的形式存在,且碱性阳离子 NH_4^+ 对降水酸性的中和作用大于 Ca^{2+} . 通过2008年和2009年夏季降水中 $\text{NH}_4^+/\text{Ca}^{2+}$ 的当量比分别为1.31和2.49也可以证实上海市夏季降水中 NH_4^+ 对降水酸性的中和作用大于 Ca^{2+} . 降水量与pH值和离子含量的相关分析表明降水量与pH值和离子含量呈明显的负相关. 因为降水量小,小雨滴多,降水量大,大雨滴多,大雨滴在大气中停留时间短冲刷掉的污染物较少^[31],稀释作用就较强,离子含量就低. 当降水量较小时,降水中离子浓度主要由云下冲刷过程决定;降水量大时,降水中离子浓度由云内雨除过程决定. 已有研究结果表明上海市大气气溶胶TSP(大气总悬浮颗粒物)偏碱性^[32],当降水量较小时大气降水受云下碱性气溶胶的影响较大而使降水的pH值偏高;当降水量较大时,大气降水化学成分受云下碱性气溶胶的影响较小,pH值偏低.

表3 2008~2009年上海市夏季大气降水中主要离子成分、pH值和降水量的相关分析($n=48$)¹⁾Table 3 Correlation coefficients for major ions, pH value and rainfall in Summer of Shanghai 2008-2009 ($n=48$)

	pH	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
pH	1	0.33 *	0.17	0.19	0.27	0.18	0.29	0.27	0.51 **
Cl^-		1	0.38 **	0.37 **	0.69 **	0.43 **	0.46 **	0.54 **	0.32 *
NO_3^-			1	0.69 **	0.10	0.58 **	0.66 **	0.50 **	0.57 **
SO_4^{2-}				1	0.37 **	0.81 **	0.74 **	0.72 **	0.72 **
Na^+					1	0.25	0.46 **	0.70 **	0.27 **
NH_4^+						1	0.75 **	0.54 **	0.66 **
K^+							1	0.71 **	0.74 **
Mg^{2+}								1	0.66 **
Ca^{2+}									1
降水量	-0.41 **	-0.42 **	-0.36 *	-0.46 **	-0.36 *	-0.43 **	-0.47 **	-0.46 **	-0.52 **

1) ** 表示 $p < 0.01$, * 表示 $p < 0.05$,其余代表在 $p < 0.05$ 水平下不显著

通过主成分分析,由表4可知,因子I、因子II和因子III可以解释总方差的79.84%;因子I中, SO_4^{2-} 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 载荷较高, Ca^{2+} 载荷中等,可以判断因子I代表人为源,这说明夏季降水中 SO_4^{2-} 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 主要来源于工业燃煤、汽车尾气排放和农业施肥等, Ca^{2+} 主要来源于工业粉尘和建筑扬尘等;因子II中 Na^+ 载荷最高, Cl^- 、 Mg^{2+} 载荷中等,可以判断因子II代表海洋源,这说明夏季降水中 Na^+ 几乎全部来源于海洋, Cl^- 、 Mg^{2+} 部分来源于海洋;因子III中 Ca^{2+} 载荷较高,可以判断因子III代表地壳源,这说明夏季降水中 Ca^{2+} 部分来源于城市土壤尘和道路扬尘等。

如果忽略火山及其它天然源的贡献,大气降水中离子组分的主要来源包括海水溅射、岩石/土壤风

表4 2008年和2009年夏季降水中离子主成分分析($n=48$)Table 4 Principle component analysis of the major ions in Summer of Shanghai 2008-2009 ($n=48$)

变量	因子I	因子II	因子III
SO_4^{2-}	0.81	0.38	0.10
K^+	0.80	0.35	0.24
NH_4^+	0.80	0.23	0.14
NO_3^-	0.77	0.05	0.09
Ca^{2+}	0.65	0.16	0.61
Na^+	0.08	0.96	0.06
Cl^-	0.31	0.77	0.12
Mg^{2+}	0.48	0.71	0.20
方差百分数/%	40.41	22.96	16.47
分类	人为源	海洋源	地壳源

化和人为活动^[33]. 为了进一步揭示上海市夏季降水化学成分来源特征,本研究还运用海盐示踪法(海

盐示踪离子为 Na^+) 计算了 2008 年和 2009 年夏季降水中海洋源和非海洋源对夏季降水化学成分的贡献. 表 5 列出了上海市近 2 年夏季降水中 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 NO_3^- 相对于 Na^+ 的比例及其在夏季降水中海源和非海源部分各占的比例, 以及降水中对对应离子相对于 Na^+ 的富集因子 (EF), 其计算公式为^[34]: $\text{EF} = (\text{X}/\text{Na}_{\text{rain}}^+)/(\text{X}/\text{Na}_{\text{sea water}}^+)$, 式中 X 是计算富集因子的离子, $\text{Na}_{\text{rain}}^+$ 是雨水中 Na^+ 的浓度, $\text{Na}_{\text{sea water}}^+$ 是海水中 Na^+ 的浓度; 降水中海源部分 (SSF) 和非海源部分 (NSSF) 由下面的公式计算^[8]:

$\text{SSF}_X = (\text{Na}_{\text{rain}}^+)/(\text{X}/\text{Na}_{\text{sea water}}^+)$ 、 $\text{NSSF}_X = [\text{X}_{\text{rain}}] - (\text{Na}_{\text{rain}}^+)/(\text{X}/\text{Na}_{\text{sea water}}^+)$, 式中 X 为要计算海源部分的离子. 如表 5 所示, 近 2 年夏季降水中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Mg^{2+} 与 Na^+ 的比例都高于海水中的比例, 且富集因子较高, 说明这些离子除了海洋来源外, 还有人为及地壳来源; 通过比较近 2 年夏季降水中各离子海源部分和非海源部分所占的比例发现, 上海市夏季降水中, Na^+ 主要为海洋源贡献, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 K^+ 、 Ca^{2+} 主要为陆源物质贡献, Mg^{2+} 、 Cl^- 海陆源物质都有贡献, 且陆源贡献大于海源贡献.

表 5 2008 年和 2009 年上海市夏季降水中不同离子海盐和非海盐部分的比较 ($n=48$)¹⁾/%
Table 5 Comparison of SSF and NSSF of SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , NO_3^- in Summer of Shanghai 2008-2009 ($n=48$)/%

项目	$\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$	Cl^-/Na^+	$\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$	K^+/Na^+	$\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$	$\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$
海水比例	0.125	1.167	0.044	0.022	0.227	0.000 02
08 年雨水	6.74	4.01	4.11	0.30	0.67	2.11
SSF	1.90	29.10	1.10	7.30	33.90	0.001
NSSF	98.10	70.90	98.90	92.70	66.10	99.999
EF	53.90	3.44	93.30	13.80	3.00	105 547.00
09 年雨水	9.11	3.79	3.49	0.40	0.85	4.28
SSF	1.40	30.80	1.30	5.50	26.70	0.000 5
NSSF	98.60	69.20	98.7	94.50	73.30	99.999 5
EF	72.90	3.20	79.4	18.10	3.70	213 866.70

1) SSF、NSSF 和 EF 分别表示夏季降水中 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 NO_3^- 来自海洋源、非海洋源的比例以及在降水中的富集因子

2.5 气团后向轨迹分析

为了探究远距离物质输送对上海市夏季降水化学成分的影响, 以上海市普陀区华师大校园采样点 (31.226°N, 121.404 °E) 为起始点, 对 2009 年上海市夏季 30 次降水气团来源做了降水云团 1 500 m 高度 120 h 的后向轨迹分析, 发现有 19 次降水的气团来向为上海西南方向, 6 次降水的气团来向为上海东南方向, 4 次降水气团来向为上海西北方向, 1 次降水气团来向为上海东北方向, 可知影响上海市夏季降水化学成分降水气团主要来源于上海市西南方向, 次要来源于上海市东南方向. 如图 3~6 所示, 从 2009-06-30、2009-07-22、2009-08-04 和 2009-08-18 这 4 次典型降水的后向轨迹图中可以看出, 来源于上海西南方向的气团主要起源于孟加拉海和南海, 起源于孟加拉海的气团沿途依次经过东南亚各国、南海和我国东南沿海地区到达上海市, 起源于南海的气团也经我国东南沿海地区最后到达上海; 来源于上海东南方向的气团起源于太平洋海域, 经东海到达上海地区.

为了探究上海市夏季酸性降水与远距离污染物质输送之间的联系, 还对 pH 值 < 5.60 的降水事件

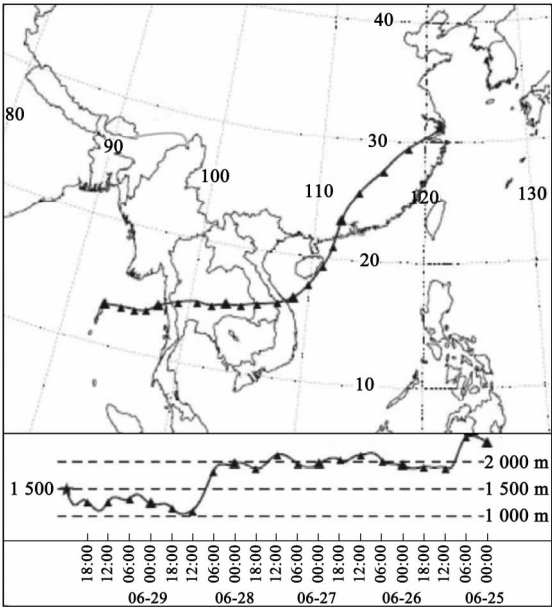


图 3 6 月 30 日后向轨迹图
Fig.3 Backward trajectory on June 30

利用后向轨迹法分析了其降水气团的主要来向. 后向轨迹分析表明在上海市夏季酸雨发生的 20 次降水事件中降水气团有 14 次来源于上海西南方向, 有

3次来源于上海东南方向,2次来源于上海西北方向,1次来源于上海东北方向.这说明来源于上海市西南方向的东南亚各国和我国东南沿海城市的大气污染物借助于季风环流对上海市夏季降水的酸化起到了一定影响,加剧了该地区降水的进一步酸化.

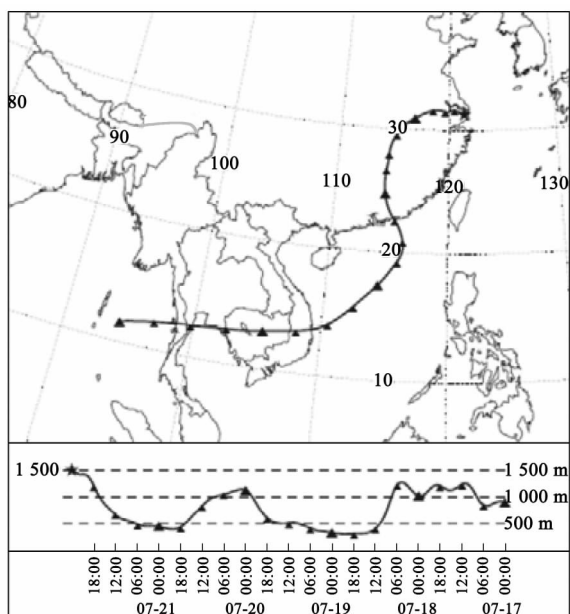


图4 7月22日后向轨迹图

Fig. 4 Backward trajectory on July 22

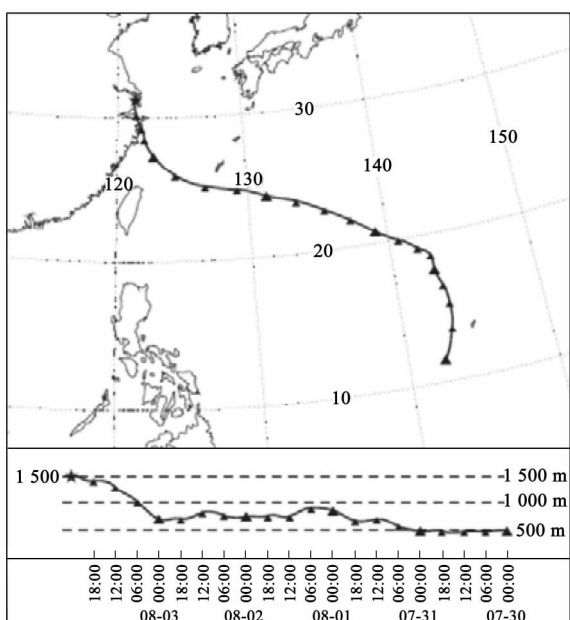


图5 8月4日后向轨迹图

Fig. 5 Backward trajectory on August 4

3 结论

(1)近2年上海市夏季降水中,pH 平均值分别

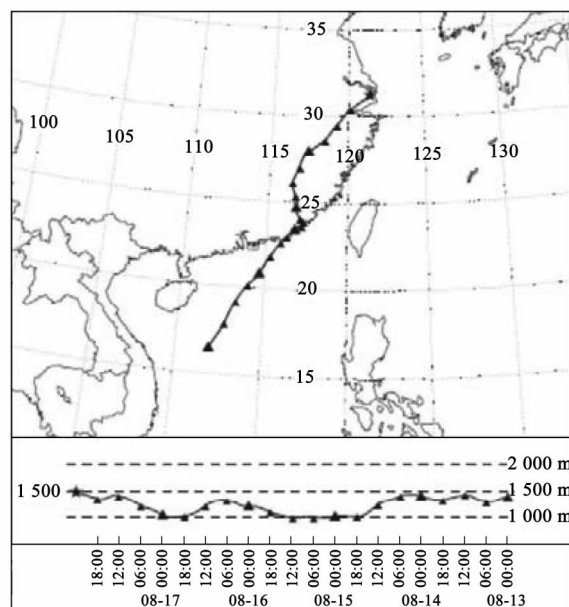


图6 8月18日后向轨迹图

Fig. 6 Backward trajectory on August 18

为 4.72 和 4.68,酸雨频率分别为 53.30% 和 63.30%,表明上海市夏季降水酸性和酸雨频率较高,降水酸化污染严重;离子平均浓度的大小顺序为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 的当量比值分别为 3.19 和 2.13,说明上海市夏季酸性降水类型为硫酸和硝酸复合型.另外,降水中可溶性有机物含量约占总化学成分的 21.60%.

(2)上海市夏季降水酸度的主控因子是 SO_4^{2-} 和 NO_3^- ,但可溶性有机物对降水酸度的贡献也不可忽视; NH_4^+ 对夏季降水酸性的中和作用大于 Ca^{2+} ;降水量与 pH 值和各离子含量之间存在明显的负相关.

(3)上海市夏季降水中, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 绝大部分来源于人为源; Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 主要来源于人为源,少部分来源于地壳源.上海市夏季降水化学成分不仅受局地大气污染物的影响,还受来源于上海市西南方向的远距离大气污染物的影响.

参考文献:

- [1] Okuda T, Iwase T, Ueda H, *et al.* Long-term trend of chemical constituents in precipitation in Tokyo metropolitan area, Japan, from 1990 to 2002 [J]. *Sci Total Environ*, 2005, **339**(1-3): 127-141.
- [2] Fujita S, Talahashi A, Weng J H, *et al.* Precipitation chemistry in East Asia[J]. *Atmos Environ*, 2000, **34**(4): 525-537.
- [3] Zhang M, Wang S, Wu F, *et al.* Chemical compositions of wet

- precipitation and anthropogenic influences at a developing urban site in southeastern China[J]. *Atmos Res*, 2007, **84**: 311-322.
- [4] 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)*, 2005, **35**(2): 169-176.
- [5] Hu G P, Balasubramanian R, Wu C D. Chemical characterization of rainwater at Singapore [J]. *Chemosphere*, 2003, **51**(8): 747-755.
- [6] Lee B K, Hong S H, Lee D S. Chemical composition of precipitation and wet deposition of major ions on the Korean peninsula[J]. *Atmos Environ*, 2000, **34**(4): 563-575.
- [7] Larssén T, Carmichael G R. Acid rain and acidification in China: the importance of base cation deposition [J]. *Environ Pollut*, 2000, **110**(1): 89-102.
- [8] Das R, Das S, Misra V. Chemical composition of rainwater and dustfall at Bhubaneswar in the east coast of India [J]. *Atmos Environ*, 2005, **39**: 5908-5916.
- [9] Mouli P, Mohan S V, Reddy S J. Rainwater chemistry at a regional representative urban site: influence of terrestrial sources on ionic composition[J]. *Atmos Environ*, 2005, **39**: 999-1008.
- [10] Ye S, Zhou W, Song J, *et al.* Toxicity and health effects of vehicle emissions in Shanghai [J]. *Atmos Environ*, 2000, **34**: 419-429.
- [11] Feng Z, Huang Y, Feng Y, *et al.* Chemical composition of precipitation in Beijing area, northern China [J]. *Water Air Soil Pollut*, 2001, **125**: 345-356.
- [12] Tang A, Zhuang G S, Wang Y, *et al.* The chemistry of precipitation and its relation to aerosol in Beijing [J]. *Atmos Environ*, 2005, **39**: 3397-3406.
- [13] 邓焕广,陈振楼,姚春霞. 上海酸雨变化及对策[J]. *云南地理环境研究*, 2004, **16**(1): 29-32.
- [14] 沙晨燕,何文珊,童春富,等. 上海近期酸雨变化特征及其化学组分分析[J]. *环境科学研究*, 2007, **20**(5): 31-34.
- [15] Huang K, Zhuang G S, Xu C, *et al.* The chemistry of the severe acidic precipitation in Shanghai [J]. *Atmos Res*, 2008, **89**: 149-160.
- [16] 许世远,束炯,王铮,等. 上海市自然地理图集 [M]. 上海: 中华地图学社, 2004. 2-18.
- [17] Ayers G P. Some practical aspects of acid deposition measurement [A]. In: Presentation to the Third Expert Meeting on Acid Deposition Monitoring Network in East Asia [C]. Japan: Niigata Prefecture, 1995. 1-20.
- [18] Thomas J B, Gene L, Francoise M, *et al.* The relation between NO_x emissions and precipitation NO_3^- in the eastern USA [J]. *Atmos Environ*, 2003, **37**: 2093-2104.
- [19] 黄银芝,张明旭,郑晓红,等. 上海市近 16 年湿沉降化学特征分析[J]. *城市环境与城市生态*, 2008, **21**(6): 1-3.
- [20] 李宗省,何元庆,贾文雄,等. 丽江市夏季降水化学组成分析[J]. *环境科学*, 2009, **30**(2): 362-367.
- [21] 周竹渝,陈德容,殷捷,等. 重庆市降水化学特征分析[J]. *重庆环境科学*, 2003, **25**(11): 112-114.
- [22] 徐刚,李心清,黄荣生,等. 贵阳市区大气降水中有机的研究[J]. *地球与环境*, 2007, **35**(1): 46-50.
- [23] Ito M, Mitchell M J, Driscoll C T. Spatial patterns of precipitation quantity and chemistry and air temperature in the Adirondack region of New York [J]. *Atmos Environ*, 2002, **36**(6): 1051-1062.
- [24] 王跃思,李雪,姚利,等. 2007 年北京夏季降水分段采样酸度和化学成分分析[J]. *环境科学*, 2009, **30**(9): 2715-2721.
- [25] Tuipin B J, Lim H J. Species contribution to $\text{PM}_{2.5}$ concentration: Revising common assumptions for estimating organic mass [J]. *Aerosol Sci Tech*, 2001, **35**: 602-610.
- [26] 许涛,宋之光,刘君峰,等. 雨水中碳丰度季节性特征及对酸雨形成的贡献[J]. *环境科学*, 2008, **29**(2): 322-326.
- [27] 刘君峰,宋之光,许涛. 广州地区雨水化学组成与雨水酸度主控因子研究[J]. *环境科学*, 2006, **27**(10): 1998-2002.
- [28] Zheng M, Fang M, Wang F, *et al.* Characterization of the solvent extractable organic compounds in $\text{PM}_{2.5}$ aerosols in Hongkong [J]. *Atmos Environ*, 2000, **34**(17): 2691-2702.
- [29] Saxena A, Kulshrestha U, Kumar K, *et al.* Characterization of precipitation at Agra. [J]. *Atmos Environ*, 1996, **30**: 3405-3412.
- [30] Winiwarter W, Puxbaum H, Schoner W, *et al.* Concentration of ionic compounds in the wintertime deposition: results and trends from the Austrian Alps over 11 years (1983-1993) [J]. *Atmos Environ*, 1998, **32**: 4031-4040.
- [31] 唐孝炎,张远航,邵敏. 大气环境化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2006. 379-380.
- [32] Wang Y, Zhuang G S, Zhang X Y, *et al.* The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of $\text{PM}_{2.5}$ and TSP aerosol in Shanghai [J]. *Atmos Environ*, 2006, **40**: 2935-2952.
- [33] 张苗云,王士杰,张迎,等. 金华市大气降水的化学组成特征及来源解析[J]. *中国环境监测*, 2007, **23**(6): 86-92.
- [34] Kulshrestha U C, Sarkar A K, Srivastava S S, *et al.* Investigation into atmospheric deposition through precipitation studies at New Delhi (India) [J]. *Atmos Environ*, 1996, **30**(24): 4149-4154.