

2016—2020年济南市大气降水化学组分变化特征及来源分析

刘建军, 郭萌萌, 孙军, 高素莲

(山东省济南生态环境监测中心, 山东 济南 250014)

摘要:基于2016—2020年济南市城区国控点降水监测数据,应用因子分析、相关分析、富集因子分析以及正定矩阵因子分解模型(PMF)对济南市大气降水化学组分特征及来源进行了综合评价与分析。结果表明:2016—2020年济南市大气降水呈弱碱性,pH值为6.01~8.03,呈波动下降趋势;电导率(EC)为47.6~97.4 $\mu\text{S}/\text{cm}$,平均值为70.99 $\mu\text{S}/\text{cm}$,远高于我国降水背景点值;济南市降水类型为硫酸、硝酸混合型降水, SO_4^{2-} 对济南市降水酸化贡献较高;大气降水中各离子组分浓度大小排序为: $\text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{F}^-$,主要阴、阳离子 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 浓度呈现逐年下降趋势;因子分析和相关性分析显示,各离子之间存在一定的共源性。富集因子分析结果表明, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Cl^- 主要为人为源贡献, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 K^+ 受土壤源贡献较大;PMF模型结果显示,扬尘源除了是 Ca^{2+} 的主要贡献源外,也是 NO_3^- 的主要贡献源之一。二次污染源是济南大气降水无机离子的主要来源,占比为37.88%,其次为燃煤源和扬尘源,占比分别为23.91%和22.59%。

关键词:大气降水;离子组分;来源分析;济南市

中图分类号:X517

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2022)06-0064-07

Variation Characteristics and Sources of Chemical Components of Precipitation in Jinan from 2016 to 2020

LIU Jian-jun, GUO Meng-meng, SUN Jun, GAO Su-lian

(Shandong Jinan Center for Ecological Environment Monitoring, Jinan, Shandong 250014, China)

Abstract: Based on the data of precipitation monitoring in the state - controlled area of Jinan City from 2016 to 2020, factor analysis, correlation analysis, enrichment factor and positive definite matrix factorization (PMF) model were used to evaluate and analyze the pollution characteristics and sources of precipitation in Jinan. The precipitation in Jinan from 2016 to 2020 had been weakly alkaline, pH value ranged from 6.01 to 8.03, pH value decreased with fluctuation, and the electrical conductivity (EC) ranged from 47.6 to 97.4 $\mu\text{S}/\text{cm}$, with an average value of 70.99 $\mu\text{S}/\text{cm}$, which was much higher than the precipitation background in China. The precipitation type in Jinan is a mixture of sulfuric acid and nitric acid, and the contribution of SO_4^{2-} to the acidification of Jinan precipitation is higher. The order of the concentrations of the ion components in the precipitation is $\text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{F}^-$, the concentration of main anion and cation, SO_4^{2-} and NH_4^+ , decreased year by year, factor analysis and correlation analysis showed that there were some common relations among the ions. Enrichment factor indicated Cl^- , Na^+ and K^+ mainly produced by human activities, while Ca^{2+} , Mg^{2+} and K^+ were mainly contributed by soil. The PMF model showed that the dust source is not only the main contribution source of Ca^{2+} , but also one of the main contribution sources of NO_3^- . The secondary pollution source is the main source of inorganic ions in Jinan precipitation, accounting for 37.88%, followed by coal and dust, accounting for 23.91% and 22.59% respectively.

Key words: Atmospheric precipitation; Ion composition; Source analysis; Jinan city

收稿日期:2022-01-21;修订日期:2022-05-07

基金项目:黄河流域生态状况变化调查评估基金资助项目(SDGP370000000202102001816)

作者简介:刘建军(1982—),男,高级工程师,硕士,研究方向为生态环境监测。

随着经济社会快速发展及工业化、城市化加快,人为活动剧增,大量的污染物释放到大气中,导致城市大气污染严重。湿沉降是去除大气中污染物的主要方式之一,其化学组分可以间接反映大气污染的性质和污染程度^[1]。已有研究表明,大气降水中主要的致酸离子如硝酸根离子(NO_3^-),主要来源于土壤以及机动车燃油燃烧后排放的尾气等^[2],硫酸根离子(SO_4^{2-})受工业源、各种燃料的燃烧等人为影响较大。

近年来许多学者在我国各地区开展大气降水特征研究,如韩力慧等^[3]发现北京市降水中离子浓度受空气质量影响较大;丁铨等^[4]指出化石燃料燃烧、机动车排放和农业分别是西安大气降水中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和铵根离子(NH_4^+)的主要贡献者;杨书申等^[5]研究表明,郑州市降水类型转变为硫酸、硝酸混合型,交通污染影响严峻。济南市是环渤海经济区和京沪经济轴上的重要交汇点,是京津冀及周边“2+26”城市之一,近年来在全国重点城市空气质量排名中靠后,大气污染问题较为严峻。大气降水的化学组分能够间接反映大气污染特征,目前对济南市大气降水化学组分及其来源分析的研究较少。现利用济南市 2016—2020 年城区国控点降水监测数据,研究大气降水污染变化特征,探讨降水中化学组分来源及贡献,以期为我国东部城市大气污染的防范和治理提供一定的科学依据。

1 研究区概况

济南市($116^\circ 11' \sim 117^\circ 44' \text{E}$, $36^\circ 01' \sim 37^\circ 32' \text{N}$)位于山东省中部,北连首都经济圈,南接长三角经济圈,地理位置优越。气候属暖温带半湿润的大陆性季风气候,四季分明,春季干旱少雨,夏季炎热多雨,秋季天高气爽,冬季寒冷干燥,主导风向为东北-西南风,年平均气温 13.8°C ,年平均降水量 685 mm 。

2 研究方法

2.1 采样点位

样品采集点位于山东省济南生态环境监测中心实验楼顶层($117^\circ 8' \text{E}$, $36^\circ 38' \text{N}$),距离地面约 20 m 。采样点周边为居民区、办公区和交通道路,局地有部分建筑工地,附近无工业企业等固定污染源。

2.2 样品采集与分析

样品采集采用手工采样方式,采集全过程降

水,逢雨必测,每 24 h 采样 1 次,采样时间和频率依据《酸沉降监测技术规范》(HJ/T 165—2004)要求开展。2016—2020 年共采集有效降水样品 195 个。采用多参数测试仪(S975-B,瑞士 Mettler Toledo 公司)测定降水 pH 值和电导率(EC)。离子成分分析方面,利用离子色谱仪(ICS-900,美国 Thermo Fisher 公司)分析降水中的阴离子 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、氟离子(F^-)、氯离子(Cl^-);利用原子吸收分光光度计(PinAAcle 900Z,美国珀金埃尔默公司)分析样品中的钙离子(Ca^{2+})、镁离子(Mg^{2+})、钠离子(Na^+)、钾离子(K^+);利用紫外可见光分光光度计(Lambda 25,美国珀金埃尔默公司)测定样品中的 NH_4^+ 。为减少不同离子所带电荷对离子浓度的影响,把离子质量浓度单位 mg/L 转化成 $\mu\text{eq/L}$,其换算公式如下^[6]:

$$c_i = \frac{c'_i \times e_i}{M_i} \times 10^3 \quad (1)$$

式中: c_i ——转化后的第 i 种离子当量浓度, $\mu\text{eq/L}$; c'_i ——第 i 种离子质量浓度, mg/L ; e_i ——第 i 种离子所带电荷; M_i ——第 i 种离子分子质量。降水 pH 值、EC 和离子浓度平均值均为相对于降水量的加权均值。

2.3 富集因子

富集因子(EF)可用于判断大气降水中离子的来源。通常以 Ca^{2+} 和 Na^+ 分别作为土壤和海洋中的参考元素来计算降水离子的富集因子,计算公式如下^[7]:

$$\text{EF}_{\text{sea}} = \frac{([X]/[\text{Na}^+])_{\text{rain}}}{([X]/[\text{Na}^+])_{\text{sea}}} \quad (2)$$

$$\text{EF}_{\text{soil}} = \frac{([X]/[\text{Ca}^{2+}])_{\text{rain}}}{([X]/[\text{Ca}^{2+}])_{\text{soil}}} \quad (3)$$

式中: $[X]$ ——降水中各离子当量浓度, $\mu\text{eq/L}$; 海洋中的 $[X]/[\text{Na}^+]$ 和土壤中的 $[X]/[\text{Ca}^{2+}]$ 比值参考已有研究成果,见表 1。

表 1 海洋和土壤中各离子当量浓度比值

项目	$[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Na}^+]$	$[\text{NO}_3^-]/[\text{Na}^+]$	$[\text{Cl}^-]/[\text{Na}^+]$	$[\text{Ca}^{2+}]/[\text{Na}^+]$	$[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Na}^+]$	$[\text{K}^+]/[\text{Na}^+]$
海洋	0.121	0.000 02	1.167	0.044	0.227	0.022
项目	$[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Ca}^{2+}]$	$[\text{NO}_3^-]/[\text{Ca}^{2+}]$	$[\text{Cl}^-]/[\text{Ca}^{2+}]$	$[\text{Na}^+]/[\text{Ca}^{2+}]$	$[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$	$[\text{K}^+]/[\text{Ca}^{2+}]$
土壤	0.019	0.002	0.003	0.569	0.561	0.504

若 EF 接近 1,表示与参考元素有相似来源;EF > 1,表示降水中相应离子相对于参考物被富集;

EF < 1, 表示该离子相对于参考物被稀释。

2.4 正定矩阵因子分解模型

正定矩阵因子分解模型(PMF)是一种被广泛使用的受体模型源解析方法,该方法不需要测量源成分谱,可利用约束条件同时解析出各类源的源谱和贡献率,也能保证分解矩阵中元素非负^[8]。PMF模型的原理是通过输入的各化学组分及其不确定度来计算每个成分的误差,再使用最小二乘法的迭代计算确定污染来源和贡献率,主要计算公式如下:

$$\mathbf{X} = \mathbf{G} \times \mathbf{F} + \mathbf{E} \quad (4)$$

式中: \mathbf{X} ——受体点位各组分浓度 $n \times m$ 矩阵(n 为样品数量, m 为化学组分); \mathbf{G} —— $n \times p$ 的源贡献矩阵; \mathbf{F} —— $p \times m$ 的源成分谱矩阵(p 为主要污染物的种类数, \mathbf{E} 为残数矩阵)。

PMF分析的目的是求解最小化目标函数 Q ,其计算公式如下:

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[\frac{\mathbf{X}_{ij} - \sum_{k=1}^p \mathbf{G}_{ik} \mathbf{F}_{kj}}{U_{ij}} \right]^2 \quad (5)$$

式中: U_{ij} ——样品 i 中物种 j 的不确定度; \mathbf{X}_{ij} 、 \mathbf{G}_{ik} 、 \mathbf{F}_{kj} —— \mathbf{X} 、 \mathbf{G} 、 \mathbf{F} 矩阵的元素。

样品不确定度计算公式如下:

$$U_{nc} = \frac{5}{6} \times \text{MDL} \quad (6)$$

$$U_{nc} = \sqrt{(U_{rel} \times C)^2 + (0.5 \times \text{MDL})^2} \quad (7)$$

式中: U_{nc} ——样品不确定度;MDL——项目方法检出限; U_{rel} ——项目的相对不确定度,当样品浓度 < 项目检出限时,使用公式(6),反之使用公式(7)。监测项目的方法检出限和相对不确定度参数见表2。

表2 监测项目的方法检出限和相对不确定度参数

项目	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	F ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ₂ ⁺	Mg ₂ ⁺	Na ⁺	K ⁺
MDL	0.04	0.02	0.03	0.03	0.05	0.02	0.02	0.01	0.01
U _{rel}	10	10	10	10	10	10	10	10	10

3 结果与分析

3.1 降水 pH 值与电导率

降水的 pH 值是反映各地区在不同时期降水化学特征的综合性指标之一。2016—2020年济南市大气降水 pH 值为 6.01 ~ 8.03, 加权平均值为 7.09。按照气象行业标准《酸雨和酸雨区等级》

(QX/T 372—2017), 日降水 pH 值 < 5.6 为酸雨, 5年来济南市无酸雨发生。济南市大气降水频率、降水量与 pH 值变化分布见图1。由图1可见, 济南市大气降水 pH 值主要分布于 6.5 ~ 8, 其中, 降水 pH 值在 7 ~ 7.5 的频率最高(39%), 且降水量最大, 达到了 1 112 mm。

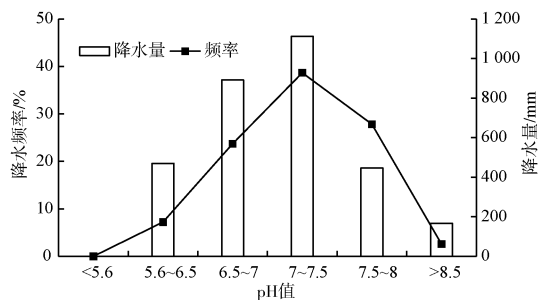


图1 济南市大气降水频率、降水量与 pH 值变化分布

济南市大气降水 pH 值与可吸入颗粒物(PM₁₀)、细颗粒物(PM_{2.5})、二氧化硫(SO₂)、二氧化氮(NO₂)年际变化见图2。由图2可见, 济南市降水 pH 值均值除 2020 年为 6.95 外, 其他年份均高于 7.0, 整体呈现弱碱性。大气降水 pH 值呈现波动下降的趋势, 说明近年来大气中的碱性物质(如颗粒物等)得到了较好的控制, 而大气主要污染物颗粒物的质量浓度呈现逐年降低的趋势, 也充分证明了此论断。

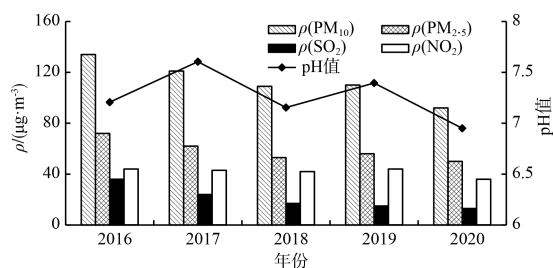


图2 济南市大气降水 pH 值与 $\rho(\text{PM}_{10})$ 、 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 、 $\rho(\text{SO}_2)$ 、 $\rho(\text{NO}_2)$ 年际变化

EC 是反映溶液中所含可溶性离子的综合指标, 可以反映区域大气污染的程度^[9]。EC 值较高表明大气降水中各离子的浓度相对较高^[10], 大气降水 EC 值与总离子浓度相关性见图3。由图3可见, 二者的相关系数(R)达到 0.904, 呈显著相关关系, 充分反映降水 EC 值主要受降水中离子当量浓度影响。

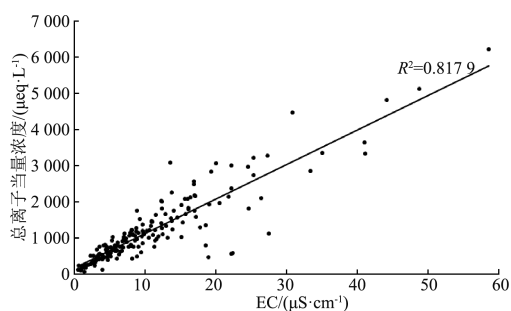


图 3 大气降水 EC 与总离子浓度相关性

2016—2020 年济南市大气降水 EC 年均值为 47.6 ~ 97.4 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 平均值为 70.99 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 远高于我国降水背景点瓦里关山的平均 EC 值 14.8 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ^[11], 高于周边的北京 (52.23 $\mu\text{S}/\text{cm}$)^[12] 和郑州 (52.47 $\mu\text{S}/\text{cm}$)^[5], 表明济南市大气降水中离子浓度较高, 环境空气受城市居民生产生活影响较大。

3.2 降水类型分析

SO_4^{2-} 和 NO_3^- 是对降水酸度影响的主要因子, 通过分析降水中 $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{NO}_3^-]$ 当量浓度比可以揭示酸雨特征, 进一步界定降水类型。大气降水类型的评价标准为: $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{NO}_3^-] > 3$, 为硫酸型降水; $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{NO}_3^-]$ 在 0.5 ~ 3, 为硫酸、硝酸混合型降水; $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{NO}_3^-] < 0.5$, 为硝酸型降水^[13]。部分城市大气降水中 $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{NO}_3^-]$ 当量比值见表 3。

由表 3 可见, 济南市降水类型为硫酸、硝酸混合型降水。与我国东部重点城市相比, 济南市 $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{NO}_3^-]$ 值高于除天津 (降水监测时间较早) 以外的其他城市, 表明 SO_4^{2-} 对济南市降水酸

化贡献相较于其他城市要高。有研究表明, 大气中 SO_2 的二次转化过程是雨水中 SO_4^{2-} 的主要来源^[14], 说明济南市 SO_2 的排放仍是降水酸度主要贡献因子。济南市大气降水中 $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{NO}_3^-]$ 当量比值 2020 年 (1.19) 较 2016 年 (2.07) 下降 42.5%, 这可能与济南市 SO_2 排放控制和增加的机动车氮氧化物 (NO_x) 排放有关。

表 3 部分城市大气降水中 $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{NO}_3^-]$ 当量浓度比值

城市	年度	比值
济南	2016—2020	1.15 ~ 2.07
北京 ^[8]	2017	0.87
上海 ^[14]	2019—2020	0.87
天津 ^[15]	2013	2.1
南京 ^[16]	2016—2017	0.99
郑州 ^[7]	2018—2019	1.05

3.3 降水离子组分特征分析

2016—2020 年济南市大气降水中离子浓度、降水量和空气质量指数 (AQI) 见表 4。由表 4 可见, 2020 年总离子浓度较其他年份显著下降, 这与 AQI 变化情况较为一致, 说明大气降水能够反映空气质量状况, 降水对空气的清洗作用明显, 随着降水量的增加, 总离子浓度也会随之降低。2016—2020 年, 主要阴离子 SO_4^{2-} 浓度呈显著下降趋势, NO_3^- 浓度变化不大, 而 2020 年降水中 NO_3^- 浓度较低可能由于新型冠状病毒疫情防控致使机动车等 NO_x 排放源排放量大幅下降所致; 主要阳离子 NH_4^+ 浓度在 2017—2020 年呈逐年下降的趋势, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 主要来自地壳元素, 其离子浓度与降水量有明显的相关性。

表 4 2016—2020 年济南市大气降水中离子当量浓度、降水量和空气质量综合指数

年份	SO_4^{2-}	NO_3^-	F^-	Cl^-	NH_4^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	总离子	降水量 /mm	空气质量综合指数
2016	202.10	97.56	15.02	63.62	231.90	81.14	18.87	32.04	10.07	752.33	1008.2	7.21
2017	160.81	117.56	17.42	48.34	267.42	141.93	26.40	37.77	22.34	839.99	615.5	6.52
2018	126.72	110.09	11.25	75.72	171.39	180.43	29.80	49.37	11.93	766.70	880.0	5.95
2019	133.37	104.12	7.69	55.07	164.66	236.69	43.01	48.38	9.20	802.20	543.9	6.18
2020	92.99	78.02	5.67	24.80	153.08	148.71	21.57	16.36	4.60	545.82	736.0	5.44
年度均值	143.20	101.47	11.41	53.51	197.69	157.78	27.93	36.78	11.63	741.41	756.7	6.26

从年度均值来看, 各离子当量浓度大小顺序为: $\text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+}$

$> \text{K}^+ > \text{F}^-$ 。 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 是降水中主要的阳离子, 其浓度占总离子浓度的 47.9%; SO_4^{2-} 和 NO_3^-

是降水中主要的阴离子,其浓度占总离子浓度的33%。其余5种离子浓度较低,共占总离子浓度的19.1%。 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 主要由大量的化石燃料消耗和机动车排放导致,充分反映了城市人类聚集区生产活动的影响; Ca^{2+} 是典型的地壳元素,受北方城市多风干燥的影响,多来源于土壤、建筑施工、道路扬尘等开放源; NH_4^+ 是大气降水中的主要阳离子,说明大气中有较大的 NH_4^+ 来源。通常将降水中的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 作为主要致酸离子^[15], NH_4^+ 、 Ca^{2+} 为中和酸性物质的主要碱性离子^[16],2016—2020年济南市降水中($[\text{Ca}^{2+}] + [\text{NH}_4^+]$)/($[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]$)总体上 >1 ,表明降水酸度除了受 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 影响之外还与碳酸和其他有机酸有关^[17]。

3.4 离子来源分析

3.4.1 因子分析和相关性分析

运用主成分分析法对降水各离子组分进行因子分析,大气降水中主要离子的因子分析见表5。由表5可见,因子1占总方差贡献率的62.84%,

且各离子成分均有较大的载荷,表明各离子存在一定的共性关系,结合其离子特征,分析土壤源、人为源等非海洋源是降水离子的重要来源;因子2占总方差的13.74%, Cl^- 、 Na^+ 、 K^+ 有一定的载荷,而这三者是海水的主要离子组分,所以海洋传输也是济南市大气降水离子的来源之一。

降水中离子当量浓度相关性较好时,表明离子可能具有相同的来源或者具有相互的潜在关系^[18],因此离子相关性分析是研究降水中各种离子关系来源的重要手段^[19-20]。降水中主要离子相关系数见表6。由表6可见,各离子之间均呈显著相关关系。其中阴离子中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 之间相关性最大,相关系数为0.781,这与二者的前体物 SO_2 、 NO_x 的来源和在大气中的化学转化特性相似有关;阳离子中 Mg^{2+} 、 Na^+ 和 Ca^{2+} 相互之间相关性较高,说明离子间具有相同的来源; Cl^- 与 Na^+ 和 K^+ 高度相关,相关系数分别达到了0.825,0.766,说明其存在共同的来源,这与因子分析结论一致。

表5 大气降水中主要离子的因子分析

组分	特征值	SO_4^{2-}	NO_3^-	F^-	Cl^-	NH_4^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	方差贡献率/%
因子1	5.66	0.905	0.849	0.819	0.834	0.662	0.762	0.804	0.896	0.532	62.84
因子2	1.24	-0.171	-0.304	-0.205	0.44	-0.454	-0.197	0.07	0.226	0.761	13.74

表6 降水中主要离子相关系数^①

组分	SO_4^{2-}	NO_3^-	F^-	Cl^-	NH_4^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+
SO_4^{2-}	1.000								
NO_3^-	0.781**	1.000							
F^-	0.768**	0.672**	1.000						
Cl^-	0.724**	0.603**	0.543**	1.000					
NH_4^+	0.630**	0.720**	0.598**	0.413**	1.000				
Ca^{2+}	0.678**	0.669**	0.548**	0.505**	0.417**	1.000			
Mg^{2+}	0.669**	0.595**	0.621**	0.581**	0.369**	0.653**	1.000		
Na^+	0.759**	0.657**	0.694**	0.825**	0.406**	0.649**	0.762**	1.000	
K^+	0.311**	0.265**	0.298**	0.766**	0.163*	0.209**	0.404**	0.552**	1.000

①**表示显著相关水平 <0.01 (极显著),*表示显著相关水平 <0.05 (显著)。

3.4.2 富集因子分析

降水中各离子组分相对于海洋和土壤的富集因子见表7。由表7可见, SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的 EF_{sea} 和 EF_{soil} 均远 >1 ,说明二者相对于海洋和土壤均被富集,表明其主要贡献为海洋源和土壤源之外的人为源; EF_{soil} 远 >1 ,表明相对土壤是富集的,而 Cl^- 的 EF_{sea} 略 >1 ,表明相对海洋稍有富集,说明有其他源类,故结论为: Cl^- 主要受人为源贡献较大,但也

不可忽视海洋源贡献; Ca^{2+} 的 EF_{sea} 远 >1 ,表明其相对于海洋被富集,以非海洋源贡献为主; Na^+ 的 EF_{soil} 为0.41,表明其相对于土壤被稀释,说明 Na^+ 的来源为土壤,但不能排除海洋的贡献; Mg^{2+} 、 K^+ 的 EF_{soil} 分别为0.32,0.15,而 EF_{sea} 分别为3.34,14.37,表明其相对于海洋被富集,相对于土壤被稀释,说明其主要来源为土壤。

表 7 降水中离子组分相对于海洋和土壤的富集因子

项目	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺
EF _{sea}	32.17	137 926.24	1.25	97.49	3.34	14.37
项目	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	K ⁺
EF _{soil}	47.77	321.55	113.05	0.41	0.32	0.15

3.4.3 正定矩阵因子分解模型分析

为更加精确地区分不同源类对降水离子的贡献,使用美国环境保护局(US EPA)开发的 PMF 5.0 软件对济南市 2016—2020 年的降水离子进行来源解析。通过因子分析,以方差累积 85% ~ 90% 时的主成分数选取济南市降水主成分因子为 4~5 个,结合运算样本的残差分析,最终确定 5 个大气降水离子来源。

大气降水离子 PMF 模型解析结果见图 4(a)~(e)。

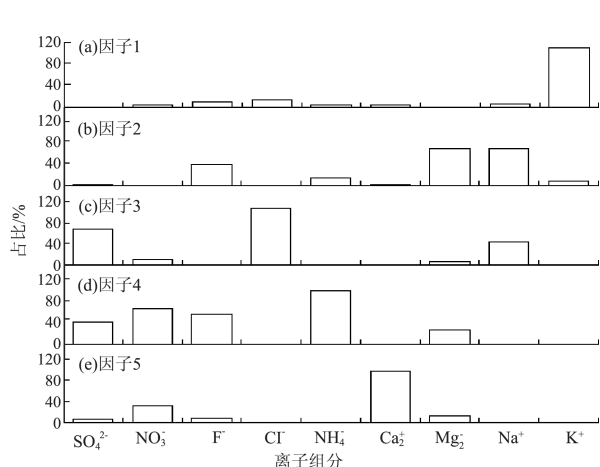


图 4 大气降水离子 PMF 模型解析结果

由图 4(a) 可见,在因子 1 中 K⁺ 贡献达到了 92.54%,目前众多研究表明 K⁺ 受生物质燃烧的影响较大^[21],同时 Na⁺ 和 Cl⁻ 贡献分别达到了 4.53% 和 11.15%,结合因子分析和富集因子分析结果,海洋传输对 Na⁺、Cl⁻、K⁺ 有一定贡献,故因子 1 为生物质燃烧和海洋源;由图 4(b) 可见,在因子 2 中 Na⁺、Mg²⁺、F⁻ 贡献率较高,还有部分 K⁺、Ca²⁺、NH₄⁺ 的贡献,F⁻ 大气和降水中含量较少,通常来自炼铝、钢铁等工业排放,而化石燃料能够贡献元素 Na、Mg、K、Ca^[22-23],因此因子 2 为工业源;由图 4(c) 可见,在因子 3 中 Cl⁻、SO₄²⁻ 和 Na⁺ 贡献率较高,分别贡献了总量的 88.85%,56.85% 和 37.11%,Cl⁻ 一般认为是燃煤的特征组成^[8],

SO₄²⁻ 主要来自煤炭燃烧产生的 SO₂ 转化而成,故因子 3 为燃煤源;由图 4(d) 可见,因子 4 中贡献了 84.67% 的 NH₄⁺、55.40% 的 NO₃⁻ 和 35.37% 的 SO₄²⁻,3 种离子是组成大气中二次颗粒物的主要成分,且在相关性分析(P < 0.01) 中呈极显著相关关系,说明其主要来源具有一致性,农业生产活动以及土壤中微生物反应、工业和机动车废气排放产生的二次污染物可能是 NH₄⁺ 和 NO₃⁻ 的主要贡献源^[24-25],故因子 4 为二次污染源;由图 4(e) 可见,因子 5 中 Ca²⁺ 贡献率最大,为 96.04%,其次为 NO₃⁻ 和 Mg²⁺,Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 常作为道路尘、建筑尘和地面扬尘的示踪组分^[20],而道路尘受机动车尾气 NO_x 的影响富集 NO₃⁻,所以因子 5 为扬尘源。

5 类源对主要阴、阳离子和总离子贡献率占比见图 5(a)~(e)。

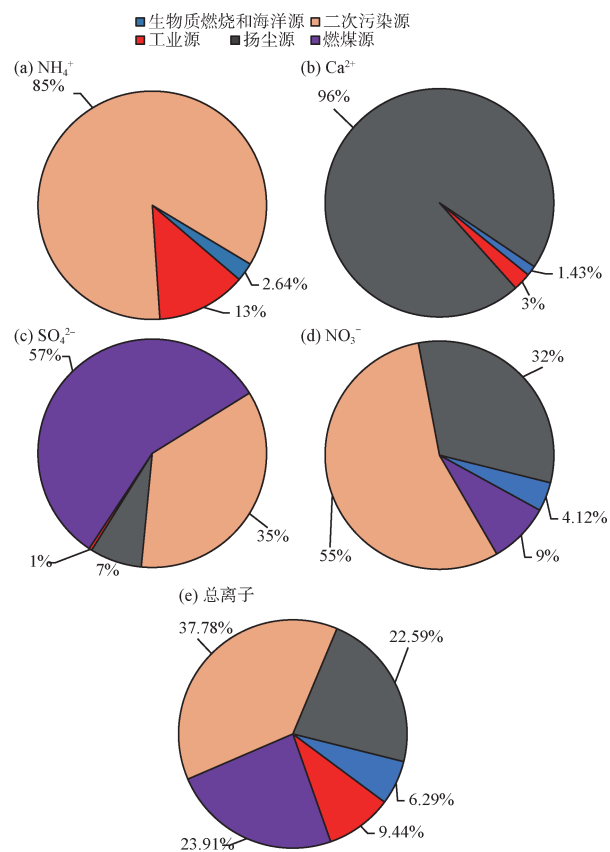


图 5 5 类源对降水中主要离子和总离子贡献率占比

由图 5(a)、(d) 可见,NH₄⁺ 和 NO₃⁻ 主要来自二次污染源,其中扬尘源也是 NO₃⁻ 主要贡献源之一。由图 5(b) 可见,Ca²⁺ 主要来自扬尘源;由图 5(c) 可见,SO₄²⁻ 主要来自燃煤源和二次污染源。由

图 5(e) 可见, 二次污染源对降水中总离子的贡献率最大, 占比为 37.88%; 其次为燃煤源 (23.91%) 和扬尘源 (22.59%); 生物质燃烧和海洋源贡献率最小, 占比为 6.29%。

4 结论

(1) 2016—2020 年济南市大气降水 pH 值为 6.01 ~ 8.03, 近 5 年呈现波动下降的趋势, 总体呈弱碱性, 无酸雨发生; EC 为 47.6 ~ 97.4 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 平均值为 70.99 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 远高于我国降水背景点。

(2) 济南市降雨类型为硫酸、硝酸混合型降水, SO_4^{2-} 对济南市降水酸化贡献较高。

(3) 大气降水总离子当量浓度范围为 545.82 ~ 839.99 $\mu\text{eq}/\text{L}$, 各离子组分当量浓度大小排序为: $\text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{F}^-$, NH_4^+ 和 Ca^{2+} 是降水中主要的阳离子, 其当量浓度占总离子当量浓度的 47.9%; SO_4^{2-} 和 NO_3^- 是降水中主要的阴离子, 其当量浓度占总离子当量浓度的 33%。 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 当量浓度呈逐年下降的趋势。

(4) 因子分析和相关性分析显示, 各离子之间存在一定的共源性。富集因子分析结果表明, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Cl^- 主要为人为源贡献, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 K^+ 受土壤源贡献较大。PMF 分析结果显示, 二次污染源是 NH_4^+ 和 NO_3^- 的主要来源, Ca^{2+} 主要来自扬尘源, SO_4^{2-} 主要来自燃煤源; 二次污染源是济南大气降水离子的主要来源, 占比为 37.88%, 其次为燃煤源和扬尘源, 占比分别为 23.91% 和 22.59%。

[参考文献]

- [1] 魏宸, 黄虹, 邹长伟, 等. 南昌市新城区大气降水化学特征与主要成分来源解析[J]. 环境科学研究, 2016, 29(11): 1582 - 1589.
- [2] VIANA M, KUHNBUSCH T A J, QUEROL X, et al. Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results [J]. *Journal of Aerosol Science*, 2008, 39(10): 827 - 849.
- [3] 韩力慧, 王红梅. 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.
- [4] 丁铖, 于兴娜. 西安市大气降水污染和沉降特征及其来源解析[J]. 环境科学, 2020, 41(2): 647 - 655.
- [5] 杨书申, 李臻阳, 郭新梅, 等. 郑州市 2018—2019 年降水中无机离子的特征分析[J]. 生态环境学报, 2020, 29(6): 1157 - 1164.
- [6] 王延祥. 大气气溶胶化学特性研究[D]. 上海: 复旦大学, 2012: 1-148.
- [7] CAO Y Z, WANG S Y, ZHANG G, et al. Chemical characteristics of wet precipitation at an urban site of Guangzhou, South China [J]. *Atmospheric Research*, 2009, 94(3): 462 - 469.
- [8] 王琴, 张大伟, 刘保献, 等. 基于 PMF 模型的北京市 $\text{PM}_{2.5}$ 来源的时空分布特征[J]. 中国环境科学, 2015, 35(10): 2917 - 2924.
- [9] 黎彬, 王峰. 上海青浦地区大气降水的化学特征[J]. 中国环境监测, 2016, 32(5): 24 - 29.
- [10] 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 - 238.
- [11] 汤洁, 薛虎圣, 于晓岚, 等. 瓦里关山降水化学特征的初步分析[J]. 环境科学学报, 2020, 20(4): 420 - 425.
- [12] 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, 35(2): 169 - 176.
- [13] 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, 3(1): 3 - 5.
- [14] 艾东升. 上海市大气降水化学组成特征及物源解析[D]. 上海: 华东师范大学, 2011.
- [15] BARRIE L A, HALES J M. The spatial distributions of precipitation acidity and major ion wet deposition in North America during 1980 [J]. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 1984, 36(5): 333 - 355.
- [16] HUANG D Y, XU Y G, PENG P A, et al. Chemical composition and seasonal variation of acid deposition in Guangzhou, South China: comparison with precipitation in other major Chinese cities [J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(1): 35 - 41.
- [17] 杨懂艳, 李秀金, 陈圆圆, 等. 北京市湿沉降特征分析[J]. 环境科学, 2011, 32(7): 1867 - 1873.
- [18] 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, 70(3): 269 - 281.
- [19] 汪少勇, 何晓波. 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.
- [20] WANG H, TIAN M, LI X, et al. Chemical composition and light extinction contribution of $\text{PM}_{2.5}$ in urban Beijing for a 1-year period [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2015, 15(6): 2200 - 2211.
- [21] BALASUBRAMANIAN R, VICTOR T, BEGUM R. Impact of biomass burning on rainwater acidity and composition in Singapore [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1999, 104(21): 26881 - 26890.
- [22] 杨笑影, 曹芳, 林煜棋, 等. 南京北郊降水无机离子和有机酸的化学特征及来源分析[J]. 环境科学, 2020, 41(6): 2519 - 2527.
- [23] TIWARI S, PERVEZ S, CINZIA P, et al. Chemical characterization of atmospheric particulate matter in Delhi, India, Part II: Source apportionment studies using PMF 3.0 [J]. *Environmental Research*, 2013, 23(5): 295 - 306.
- [24] 竹涛, 李冉冉, 朱晓晶. 北京市铺装道路降尘污染特征及来源[J]. 环境科学研究, 2017, 3(8): 1201 - 1211.
- [25] 侯思宇, 邱晨晨, 丁铖, 等. 西安市降水化学组成及来源解析[J]. 环境化学, 2020, 39(9): 2384 - 2394.