

# 西安市春、夏季大气降水的化学组成和来源分析

田晶<sup>1,2</sup>, 沈振兴<sup>1,2</sup>, 张琨<sup>1</sup>, 王昕<sup>1</sup>, 曹军骥<sup>1,2</sup>, 张婷<sup>2</sup>

(1. 西安交通大学环境科学与工程系, 710049, 西安; 2. 中国科学院地球环境研究所  
黄土与第四纪国家重点实验室, 710075, 西安)

**摘要:** 为了探索西安市大气降水的水溶性化学组分浓度水平及来源, 在春季和夏季采集了西安市降水样品, 测定了样品中的水溶性无机离子和溶解性有机碳(DOC)的浓度, 并对其来源进行了初步探讨. 结果显示: 春、夏季降水样品的平均 pH 值分别为 5.85 和 5.83, 表明西安市春、夏季降水酸度偏高, 但尚未达到酸雨范畴;  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+$  和  $\text{NO}_3^-$  是降水中最主要的无机离子, 在春季它们分别占总离子数的 35.8%、28.2%、18%、9.1%, 在夏季占总离子数的 34%、25%、19%、8%. 利用相关分析和富集因子法对降水中水溶性化学组分的来源进行了解析, 结果表明, 西安市春、夏季降水中水溶性化学组分主要来自燃煤、机动车尾气、建筑活动和生物质燃烧等人为因素.  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  当量比值变化揭示了机动车的快速增长、能源结构和燃烧方式的改变使得  $\text{NO}_3^-$  对降水酸度的贡献有相对增大的趋势.

**关键词:** 大气降水; 水溶性离子; 水溶性有机碳; 富集因子; 来源解析

**中图分类号:** X823 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2011)05-0108-06

## Chemical Composition and Potential Sources of Water-Soluble Compounds in Atmospheric Precipitation in Xi'an in Spring and Summer

TIAN Jing<sup>1,2</sup>, SHEN Zhenxing<sup>1,2</sup>, ZHANG Kun<sup>1</sup>, WANG Xin<sup>1</sup>, CAO Junji<sup>1,2</sup>, ZHANG Ting<sup>2</sup>

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;  
2. SKLLQG, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710075, China)

**Abstract:** Atmospheric precipitation samples collected in Xi'an in spring and summer were analyzed to determine the concentration levels of water-soluble inorganic ions and dissolved organic carbon (DOC). The average pH values in the precipitation were 5.85 in spring and 5.83 in summer, indicating that the precipitation samples were acidic but did not form acid rain.  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ , and  $\text{NO}_3^-$  were dominant in the water-soluble ions in the precipitation samples with the ion concentration of 35.8%, 28.2%, 18%, and 9.1% in spring and 34%, 25%, 19%, and 8% in summer, respectively. The analysis on the water-soluble components with the correlations and Enrichment factor shows that they are mainly from coal burning, vehicle exhaust emissions, construction activities, and biomass burning. In addition, The variation of  $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$  ratio confirms that the contribution of  $\text{NO}_3^-$  to the precipitation's acidity rises with the rapid growth of motor vehicles and the changes of energy structure and combustion methods.

**Keywords:** precipitation; water-soluble ion; dissolved organic carbon; enrichment factor; source identify

收稿日期: 2010-09-01. 作者简介: 田晶(1985-), 女, 硕士生; 沈振兴(联系人), 男, 副教授. 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50925009); 中国科学院西部之光联合学者项目(0929011018); 中国科学院黄土与第四纪国家重点实验室资助项目(SKLLQG0905).

近年来,国内对降水酸度和化学成分的研究主要集中在北京、上海、南京等城市<sup>[1-2]</sup>.韩亚芬等人<sup>[3]</sup>依据1987年-2000年西安市大气环境监测数据,分析了西安市降水pH值及酸雨的变化;白莉等人<sup>[4]</sup>研究了2007年西安地区大气降水中无机离子的组成特征并对其来源进行了分析.目前,国内外针对降水中的溶解性有机碳(DOC)的研究比较少.DOC是全球碳循环的重要物质,大气中的DOC对降水的pH值有重要贡献,它会影响到能见度、光化学进程和营养物质在生态系统中的富集<sup>[5]</sup>.本文研究了西安市2009年春、夏季大气降水样品的水溶性无机和有机组分,并对其来源进行了探讨,目的是为西安市大气污染和降水酸化控制提供一定的参考依据.

## 1 样品采集与分析

### 1.1 样品采集

采样点设于西安市东郊的西安交通大学化学工程系教学楼顶,样品用青岛崂山电子仪器总厂生产的SYC-2型酸雨自动采样器采集,降水用专用无色聚乙烯样品瓶收集.采样时间从2009年3月至2009年8月,共31次降水,样品有51个(春季13次降水的25个样品,夏季18次降水的26个样品),每次降水均记录降水量.样品的采集与保存按照国家标准GB13580.2-1992《大气降水样品的采集与保存》规范执行.

### 1.2 实验分析

降水样品分析参照酸沉降技术规范(HJ/T165-2004)进行,描述如下.

(1) pH值和电导率测定.用梅特勒(DELTA320)pH仪和雷磁(DDB-303A型)电导率仪分别测量降水采样的pH值和电导率 $\gamma$ ,同时将其换算

成25℃下的值,以便于对比.

(2) 水溶性无机离子分析.用戴安公司生产的DX-600型离子色谱仪测量降水样品中的无机离子( $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ )<sup>[6]</sup>,每10个样品加做一个样品和标准的重复样,相对标准偏差均不超过1%.

(3) DOC分析.用燃烧氧化-非分散红外吸收法测定降水中的DOC,仪器为ET1020A总有机碳分析仪,检测下限为0.01 mg/L.分析样品的数据是3次测量的平均值,相对标准偏差不超过5%<sup>[7]</sup>.

文中所有参数的平均值均为相对于降水量的加权平均值.

## 2 结果与讨论

### 2.1 降水的pH值和电导率

表1为西安市大气降水的pH值、电导率及水溶性化学组分浓度.春、夏季降水的平均pH值分别为5.85和5.83,大于酸雨界线的5.6,说明西安市春、夏季降水偏酸,尚不属于酸雨类型.春季13次降水中pH<5.6的有2次,酸雨的发生频率为15.4%;夏季18次降水中pH<5.6的有4次,酸雨的发生频率为22.2%.可见,夏季酸雨出现的可能性大于春季,原因是夏季降水中酸根离子的浓度均小于春季,而春季受碱性沙尘影响较大<sup>[6]</sup>,所以夏季酸雨出现的可能性大于春季.

通过分析样品电导率与阴阳离子当量之和的相关性(见图1)得出,降水的电导率主要是由水溶性离子组分贡献的,其数值与雨水中阴阳离子当量总和呈正向相关.阴离子当量( $A_E$ )和阳离子当量( $C_E$ )的平衡计算式为

$$A_E = c_{\text{F}^-} + c_{\text{Cl}^-} + c_{\text{NO}_3^-} + 2c_{\text{SO}_4^{2-}}$$

$$C_E = c_{\text{Na}^+} + c_{\text{NH}_4^+} + c_{\text{K}^+} + 2c_{\text{Mg}^{2+}} + 2c_{\text{Ca}^{2+}}$$

表1 西安市大气降水的pH值、 $\gamma$ 及水溶性化学组分的浓度

	pH	$\gamma/\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\rho_{\text{DOC}}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$c/\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$									
				$\text{Na}^+$	$\text{NH}_4^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{F}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	
最大值	7.17	306.10	15.39	151.72	449.72	30.62	37.79	754.63	32.11	78.36	426.97	482.33	
春季	最小值	4.86	16.70	1.80	5.39	47.13	1.67	2.13	13.64	3.14	4.10	9.95	30.65
	平均值	5.85	79.90	6.77	20.36	166.24	8.38	10.14	130.20	9.85	22.65	83.50	165.07
最大值	7.45	161.49	5.63	137.69	636.09	47.59	107.26	443.19	21.33	128.23	272.87	474.75	
夏季	最小值	4.87	11.24	0.50	4.11	37.07	2.08	3.19	10.01	0.00	6.32	9.32	15.09
	平均值	5.83	65.30	2.13	30.27	171.01	13.67	18.83	112.81	6.91	39.29	67.47	151.80

随着降水量增大,降水对颗粒物污染的稀释作用增强,电导率则呈现出减小的趋势.西安市春、夏季降水电导率(25℃下)范围分别为16.7~306.1  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 和11.24~161.49  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ,平均值分别为79.9  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 和65.3  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ,与2007年同期(春、夏季降水的平均电导率分别为117.9  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 和45.3  $\mu\text{S}/\text{cm}$ )相比,春季电导率略有降低<sup>[4]</sup>,但都是中国大气本底站瓦里关地区降水电导率24.71  $\mu\text{S}/\text{cm}$ <sup>[18]</sup>的10倍,说明西安大气污染较为严重.

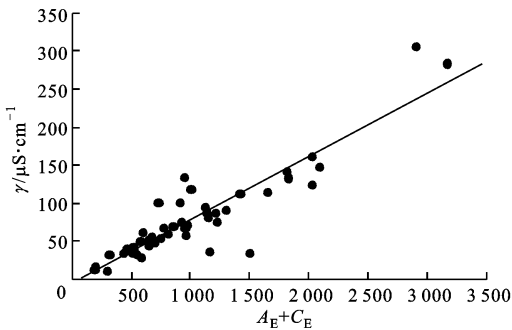


图1 西安市春、夏季降水的 $\gamma$ 与阴阳离子当量之和的相关性

## 2.2 降水中水溶性化学组分的特征

2.2.1 离子平衡 阴、阳离子平衡是衡量降水数据可靠性的重要指标,其与阴、阳离子相关系数 $R$ 及相关系数置信度 $p$ 有关.从本文中的 $R$ 达到0.81( $p < 0.0001$ )来看(见图2),数据质量是可靠的,其中阳离子与阴离子当量比值为1.04,符合美国环保署(EUSEPA)规定的降水样品分析数据的接受范围<sup>[9]</sup>,而阴离子略有缺失,可能是没有测量 $\text{PO}_4^{3-}$ 和低碳链有机酸根所致.

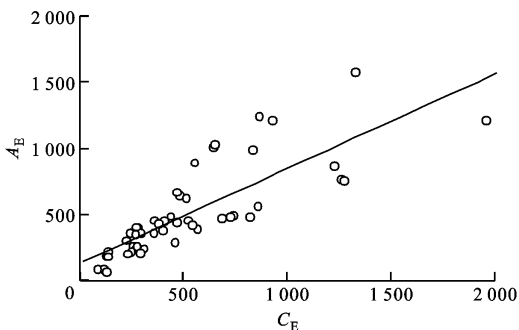


图2 阴、阳离子当量的相关性

2.2.2 降水中水溶性无机离子的变化特征 表1结果显示:在西安市春季降水的水溶性无机离子中, $\text{Ca}^{2+}$ 是最主要的阳离子,春、夏季 $\text{Ca}^{2+}$ 分别占阳离子总量的54.7%和47%,其次是 $\text{NH}_4^+$ ,在春、夏季

分别占阳离子总量的34.9%和36%,这2种阳离子之和分别占阳离子总量的89.6%和83%,是中和降水酸性的主要成分; $\text{SO}_4^{2-}$ 是最主要的阴离子,春、夏季 $\text{SO}_4^{2-}$ 分别占阴离子总量的74%和73%,其次是 $\text{NO}_3^-$ ,在春、夏季分别占阴离子总量的18.7%和16%,这2种阴离子是酸雨的主要贡献者; $\text{Br}^-$ 和 $\text{NO}_2^-$ 均低于检测限; $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 和 $\text{NO}_3^-$ 分别占阴、阳离子总量的35.8%、28.2%、18%、9.1%(春季)和34%、25%、19%、8%(夏季).

综上所述可以看出,春季降水样品中的 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 的浓度均大于夏季降水,而夏季降水中 $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{Cl}^-$ 的浓度均大于春季降水.每年的11月15日到次年3月15日是西安市的取暖期,居民取暖燃煤在一定程度上也会影响环境,即增加了大气中 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 及颗粒物等的浓度.西安市冬、春季干旱,所以每年的2、3月份降雨频度和强度较低,空气中积累的大量污染物质会带入雨水中<sup>[10]</sup>.此外,西安市春季多受沙尘影响,相对于春季,夏季降雨量和降雨频度较大,表面植被繁盛,使得扬尘减少.因此,春季降水中含有更多的 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ ,夏季降水中的 $\text{NH}_4^+$ 和 $\text{K}^+$ 的浓度大于春季,这主要是与夏季农业活动中频繁使用肥料、养殖畜禽和生物质燃烧有关.研究证明,海相输入对夏季降水影响较大<sup>[4]</sup>,因此夏季降水中 $\text{Na}^+$ 和 $\text{Cl}^-$ 较多可能与海相输入有关.总体而言,2009年西安市春季总离子浓度和电导率均大于夏季,说明春季大气污染更严重.

2.2.3 降水中DOC的变化特征 研究证明,DOC的二元羧酸可以通过化石燃料和生物质燃烧直接排入大气,也可以在大气中通过一次有机物的二次光化学氧化生成<sup>[11-12]</sup>,而DOC中的有机弱酸<sup>[13-14]</sup>对降水酸度也有贡献,特别是在乡村,有机酸可能是降水呈酸性的主要原因,此外DOC中的其他有机物也会影响降水酸度<sup>[15]</sup>.

西安市春、夏季大气降水中 $\rho_{\text{DOC}}$ 的范围分别为1.8~15.39  $\text{mg}/\text{L}$ 和0.5~5.63  $\text{mg}/\text{L}$ (见表1),其平均值分别为6.77  $\text{mg}/\text{L}$ 和2.13  $\text{mg}/\text{L}$ ,表现为春季的 $\rho_{\text{DOC}}$ 大于夏季的 $\rho_{\text{DOC}}$ .西安市初春气温较低,城区和郊区靠燃煤和柴薪取暖,这使得DOC及其前体物的排放强度要大于夏季.夏季温度高且光照充足,利于光氧化反应,加之排放源较少,所以夏季DOC绝对浓度较低.本文研究显示,西安市降水中溶解性有机物的 $\rho_{\text{DOC}}$ 已达到一定的水平,均超出了Willey给出的陆地雨水中 $\rho_{\text{DOC}} = 1.93 \text{ mg}/\text{L}$ 的

指标<sup>[16]</sup>。

### 2.3 降水中水溶性化学组分的相关性分析

为了确定降水中水溶性化学组分的来源和存在形式, 本文通过计算研究了降水中主要的离子组分、DOC 和 pH 值之间的相关性。结果表明:  $\text{SO}_4^{2-}$  与  $\text{NO}_3^-$  的相关性比较好,  $R=0.8(p<0.0001)$ , 这主要是其化学性质相似且具有共同的排放源;  $\text{F}^-$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  的相关性比较好,  $R=0.71(p<0.0001)$  和  $R=0.73(p<0.0001)$ , 说明  $\text{F}^-$  来自燃煤排放;  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{Mg}^{2+}$  显示出较高的相关性,  $R=0.7(p<0.0001)$ , 表明二者均来自土壤尘;  $\text{K}^+$  与  $\text{Cl}^-$  和  $\text{NH}_4^+$  的相关性也比较好, 说明其有相似来源, 如生物物质燃烧或海盐;  $\text{Na}^+$  与  $\text{Cl}^-$  相关性较差, 说明来源复杂;  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  分别与  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  这 3 种阴离子的相关性比较好, 可能是大气中的酸性化学组分  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HNO}_3$  和  $\text{HCl}$  与颗粒物中的碱性化学组分发生了化学反应, 生成了  $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{MgSO}_4$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  或  $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ , 再由云下雨滴洗脱进入降水而造成的<sup>[17]</sup>;  $\text{NH}_4^+$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  表现出非常好的相关性,  $R=0.83(p<0.0001)$  和  $R=0.78(p<0.0001)$ , 说明降水中铵盐主要以  $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$  和  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  的形式存在。

DOC 与降水中  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{F}^-$  的相关性比较好,  $R$  分别为  $0.47(p<0.001)$ 、 $0.4(p<0.005)$  和  $0.47(p<0.001)$ , 说明 DOC 与  $\text{SO}_4^{2-}$  等离子的形成机制相似, 是由大气中有机物的光化学氧化生成的。pH 值与每种单个水溶性离子的相关性都比较差, 但与总阳离子和总阴离子当量比的相关性较好 ( $R=0.61, p<0.0001$ ), 说明降水的酸度是由多种阴、阳离子组分共同作用的结果。

### 2.4 降水中化学组分的来源解析

(1) 富集因子。在大气化学污染中, 富集因子 (Enrichment Factor, EF) 常用于研究大气气溶胶、降雨和降雪等沉降物中化学成分的来源。Al 和 Ca 是典型的土壤元素, 本文用 Ca 作为陆源性离子的参考元素。在讨论海相输入对降水的贡献时, 一般用

$\text{Na}^+$  或者  $\text{Cl}^-$  作为指示元素<sup>[18]</sup>。由于  $\text{Cl}^-$  既是海相来源, 也是陆相来源, 所以本文将  $\text{Na}^+$  作为计算基准。大气降水中离子的富集系数计算式为

$$F_{\text{marine}} = [c/\text{CN}_d]_{\text{rainwater}}/[c/\text{CN}_d]_{\text{marine}}$$

$$F_{\text{crust}} = [c/c_{\text{Ca}^{2+}}]_{\text{rainwater}}/[c/c_{\text{Ca}^{2+}}]_{\text{crust}}$$

式中:  $c$  表示离子的摩尔浓度。土壤中  $c(\text{Ca}^{2+})$  参照 Taylor 给出的地壳成分数据<sup>[19]</sup>, 海水中  $c(\text{Na}^+)$  参照 Keeneetal 给出的海水成分数据<sup>[20]</sup>。

富集因子近似等于 1 表明与参考元素有相同的来源; 富集因子远大于 1 或远小于 1 表明相对于参考元素被富集或稀释。表 2 给出降水中离子组分相对于土壤和海水的富集系数。表 2 中  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  的  $F_{\text{crust}}$  和  $F_{\text{marine}}$  表明, 降水中的  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  相对于土壤和海水高度富集, 来自土壤和海水源的  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  极其少, 其主要是人为源的贡献;  $\text{K}^+$  的  $F_{\text{marine}}$  为 25.43(春季)和 30.10(夏季), 表明其主要是陆源的贡献;  $\text{Mg}^{2+}$  既有海相贡献, 又有陆源贡献;  $\text{Ca}^{2+}$  在春、夏季的  $F_{\text{marine}}$  分别为 342.04 和 191.59, 说明  $\text{Ca}^{2+}$  的海相输入很少;  $\text{Cl}^-$  在春、夏季的  $F_{\text{marine}}$  近似等于 1,  $F_{\text{crust}}$  远远大于 1, 说明降水中的  $\text{Cl}^-$  主要是海水的贡献。

(2) 源的贡献。大气降水中离子组分的主要来源是海水溅射、土壤尘风化和人为活动。为了计算降水中每种离子组分来源及贡献, 特作如下假设<sup>[21]</sup>:  $\text{Na}^+$  均来自海相输入; 地壳来源中没有  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NH}_4^+$ ;  $\text{Mg}^{2+}$  来自海源和壳源, 没有人为来源。通过下面的方程计算, 可以得到海相输入 (SSF)、岩石/土壤风化 (CF) 和人为活动输入 (AAF) 对各离子组分来源的相对贡献, 其数据见表 3。

$$c_{\text{marine}} = [c/\text{Na}^+]_{\text{seawater}}[c_{\text{Na}^+}]_{\text{rain}}$$

$$c_{\text{crust}} = [c/\text{Mg}^{2+}]_{\text{crust}}[c_{\text{Mg}^{2+}}]_{\text{crust}}$$

$$S_{\text{SSF}} = (c_{\text{marine}}/c_{\text{rain}}) \times 100\%$$

$$S_{\text{CF}} = (c_{\text{crust}}/c_{\text{rain}}) \times 100\%$$

$$S_{\text{AAF}} = 1 - S_{\text{SSF}} - S_{\text{CF}}$$

表 2 大气降水中离子组分相对于土壤和海水的富集系数

离子组分	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$
$F_{\text{crust}}$	春季	0.15	0.12	0.08	-	26.27	466.46
	夏季	0.25	0.23	0.18	-	52.58	434.96
$F_{\text{marine}}$	春季	-	25.43	5.51	342.04	1.16	298.250
	夏季	-	30.10	6.63	191.59	1.34	185.150

表3 大气降水中不同离子组分对各种来源的贡献

离子	春季						夏季					
	海源		壳源		人为源		海源		壳源		人为源	
	$d/\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$S_{\text{SSF}}/\%$	$d/\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$S_{\text{SSF}}/\%$	$c/\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$S_{\text{SSF}}/\%$	$d/\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$S_{\text{SSF}}/\%$	$c/\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$S_{\text{SSF}}/\%$	$d/\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$S_{\text{SSF}}/\%$
F <sup>-</sup>	0.00	0.00	0.00	0.00	9.85	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	6.91	100.00
Cl <sup>-</sup>	19.52	86.20	0.00	0.00	3.13	13.80	29.31	74.60	0.00	0.00	9.98	25.40
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.00	0.00	0.00	0.00	83.50	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	67.47	100.00
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.84	0.51	0.00	0.00	164.23	99.49	1.13	0.74	0.00	0.00	150.68	99.26
Na <sup>+</sup>	20.36	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	30.27	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.00	0.00	0.00	0.00	166.24	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	171.01	100.00
K <sup>+</sup>	0.33	3.93	4.63	55.30	3.42	40.77	0.45	3.32	8.95	65.50	4.27	31.18
Mg <sup>2+</sup>	1.88	18.10	8.26	81.90	0.00	0.00	2.85	15.10	15.99	84.90	0.00	0.00
Ca <sup>2+</sup>	0.40	0.29	8.92	6.85	120.88	92.86	0.59	0.52	17.27	15.30	94.98	84.18
离子之和		5.04		4.23		90.73		7.72		8.43		83.85

由表3可知, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、F<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Ca<sup>2+</sup>和NH<sub>4</sub><sup>+</sup>主要受人为源的控制. 99%的SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和所有的F<sup>-</sup>来自燃煤; NO<sub>3</sub><sup>-</sup>主要来自机动车尾气; 西安市燃煤和频繁的建筑活动是Ca<sup>2+</sup>的重要来源; 肥料、养殖畜禽和生物质燃烧等生产生活活动是NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的重要来源<sup>[6]</sup>. 结合相关性分析可知: DOC主要来自燃煤产生的有机物光化学反应; Na<sup>+</sup>和Cl<sup>-</sup>主要来自海相输入; 部分K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>和Ca<sup>2+</sup>来自壳源(岩石/土壤的风化). 生物质燃烧、人类生活污水排放和化工厂排放对K<sup>+</sup>和Cl<sup>-</sup>有很大贡献. 人为源对离子浓度的贡献最大(春季占90.73%, 夏季占83.85%); 夏季海源和壳源的贡献均大于春季; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的比值近年来有所下降<sup>[4]</sup>, 表明机动车的快速增长和能源结构、燃烧方式的变化, 使降水中NO<sub>3</sub><sup>-</sup>对降水酸度的贡献有增大的趋势.

### 3 结论

(1) 2009年, 西安市春、夏季降水偏酸, 但尚不属于酸雨类型. 降水的电导率较大, 表明西安市大气污染较为严重.

(2) 西安市春、夏季大气降水中Ca<sup>2+</sup>是最主要的阳离子, 其次是NH<sub>4</sub><sup>+</sup>; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>是最主要的阴离子, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>次之. 降水中溶解性有机物含量已达到了一定的水平, 不可忽视.

(3) 西安市春、夏季降水中水溶性化学组分主要来自燃煤、机动车尾气、建筑活动和生物质燃烧等人

为源. 值得注意的是, 机动车的快速增长, 使NO<sub>3</sub><sup>-</sup>对降水酸度贡献有增大的趋势.

### 参考文献:

- [1] TANG Aohan, ZHUANG Guoshun, WANG Ying, et al. The chemistry of precipitation and its relation to aerosol in Beijing [J]. Atmospheric Environment, 2005, 39(19): 3397-3406.
- [2] HUANG Kan, ZHUANG Guoshun, XU Chang, et al. The chemistry of the severe acidic precipitation in Shanghai, China [J]. Atmospheric Research, 2008, 89(1/2): 149-160.
- [3] 韩亚芬, 孙根年, 李琦, 等. 西安市酸雨及化学成分时间变化分析[J]. 陕西师范大学学报: 自然科学版, 2006, 34(4): 109-113.  
HAN Yafen, SUN Gennian, LI Qi, et al. Analysis on temporal changes of acid rain and its chemical composition in Xi'an city [J]. Journal of Shaanxi Normal University: Natural Science Edition, 2006, 34(4): 109-113.
- [4] 白莉, 王中良. 西安地区大气降水化学组成特征与物源分析[J]. 地球与环境, 2008, 36(4): 289-297.  
BAI Li, WANG Zhongliang. Chemical composition and potential sources of major ions in precipitation in the Xi'an district, Shaanxi province [J]. Earth and Environment, 2008, 36(4): 289-297.
- [5] SEITZINGER S P, STYLES R M, MAZUREK M A. Atmospheric pressure mass spectrometry: a new analytical chemical characterization method for dissolved

organic matter in rainwater [J]. *Environment Science Technology*, 2003(1): 131-137.

- [6] 沈振兴, 韩月梅, 周娟, 等. 西安冬季大气亚微米颗粒物的化学特征及来源解析[J]. *西安交通大学学报*, 2008, 42(11): 1418-1423.  
SHEN Zhenxing, HAN Yuemei, ZHOU Juan, et al. Chemical composition and source identification of sub-micron particles over Xi'an during winter [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2008, 42(11): 1418-1423.
- [7] 霍宗权, 沈振兴, 田晶, 等. 西安市大气 PM<sub>10</sub> 中水溶性有机碳的季节变化及来源分析[J]. *西安交通大学学报*, 2010, 44(9): 128-132.  
HUO Zongquan, SHEN Zhenxing, TIAN Jing, et al. Seasonal variation and source identification of water-soluble organic carbon in PM<sub>10</sub> over Xi'an, China [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2010, 44(9): 128-132.
- [8] 黄建青, 郭彩萍, 祁栋林. 瓦里关地区降水 pH 值和电导率的初步分析[J]. *青海环境*, 2001, 11(3): 96-98.  
HUANG Jianqing, GUO Caiping, QI Donglin. The preliminary analysis on pH and electric conductivity at Waliguan [J]. *Qinghai Environment*, 2001, 11(3): 96-98.
- [9] RASTOGI N, SARIN M M. Chemical characteristics of individual rain events from a semi-arid region in India: three-year study [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39(18): 3313-3323.
- [10] 肖化云, 刘丛强, 李思亮. 贵阳地区夏季雨水硫和氮同位素地球化学特征[J]. *地球化学*, 2003, 32(3): 248-254.  
XIAO Huayun, LIU Congqiang, LI Siliang. Geochemical characteristics of sulfur and nitrogen isotopic compositions in rains of Guiyang in summer [J]. *Geochimica*, 2003, 32(3): 248-254.
- [11] CASEY H A, JACK E D, ROBERT J G, et al. Atmospheric water-soluble organic carbon measurements at Summit, Greenland [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(22): 5612-5621.
- [12] CAO J J, WU F, CHOW J C, et al. Characterization and source apportionment of atmospheric organic and elemental carbon during fall and winter of 2003 in Xi'an, China [J]. *Atmos Chem Phys*, 2005, 5: 3561-3593. <http://www.atmos-chem-phys.net/5/3127/2005>.
- [13] GALLOWAY J N, LIKENS G E, KEENE W C, et al. The composition of precipitation in remote area of the world [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1982, 87(C11): 8771-8786.
- [14] WILLIAM C, KEENE W C, JAMES N G. Organic acidity in precipitation of North America [J]. *Atmospheric Environment*, 1984, 18(11): 2491-2497.
- [15] 王文兴, 许鹏举. 中国大气降水化学研究进展[J]. *化学进展*, 2009, 21(2/3): 266-281.  
WANG Wenxing, XU Pengju. Research progress in precipitation chemistry in China [J]. *Progress in Chemistry*, 2009, 21(2/3): 266-281.
- [16] WILLEY J D, KIEBER R J, EYMAN M S, et al. Rainwater dissolved organic carbon: concentrations and global flux [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2000, 14(1): 139-148.
- [17] CHANDRA M P, VENKATA M S, REDDY S J. Rainwater chemistry at a regional representative urban site influence of terrestrial sources on ionic composition [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39(6): 999-1008.
- [18] NEGREL P, ROY S. Chemistry of rainwater in the Massif central (France): a strontium isotope and major element study [J]. *Applied Geochemistry*, 1998, 13(8): 941-952.
- [19] TAYLOR S R. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1964, 8(28): 1273-1285.
- [20] KEENE W C, PSZENNY A P, GALLOWAY J N, et al. Sea salt correction and interpretation of constituent ratios in marine precipitation [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1986, 91(D6): 6647-6658.

#### [本刊相关文献链接]

西安市大气 PM<sub>10</sub> 中水溶性有机碳的季节变化及来源分析. *西安交通大学学报*, 2010, 44(9): 128-132.

西安冬季可吸入颗粒物中多环芳烃的组成及风险评价. *西安交通大学学报*, 2009, 43(11): 114-120.

西安冬季大气亚微米颗粒物的化学特征及来源解析. *西安交通大学学报*, 2008, 42(11): 1418-1423.

(编辑 苗凌)