Eco-Environmental Knowledge Web

环 境 化 学
ENVIRONMENTAL CHEMISTRY

第 45 卷第 9 期 2026 年 9 月
Vol. 45, No. 9 September 2026

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2026012901 **CSTR:32061.14.hjhx.2026012901**

施亚盛, 吴锡舟, 朱谦, 等. 基于 PMF 与 RF 模型的中国典型城市大气降水离子污染特征及来源解析[J]. 环境化学, 2026, 45(9): 4054-4067.

SHI Yasheng, WU Xizhou, ZHU Qian, et al. Pollution characteristics and source apportionment of water-soluble ions in atmospheric precipitation in typical cities of China based on PMF and RF models[J]. Environmental Chemistry, 2026, 45 (9): 4054-4067.

基于 PMF 与 RF 模型的中国典型城市大气降水离子污染特征及来源解析*

施亚盛[1] 吴锡舟[1] 朱 谦[1] 金赞芳[2] 胡金星[1] 陈富强[1]**

（1. 宁波大学科学技术学院/宁波市农业种质资源挖掘与环境调控重点实验室，宁波，315300；
2. 浙江工业大学环境学院，杭州，310032）

摘 要 为明确中国典型城市大气降水离子的时空分布特征与污染来源，本研究基于 2013—2022 年东亚酸沉降监测网（EANET）数据，对西安、重庆、厦门和珠海四地大气降水水溶性离子展开分析，并采用 PMF 与 RF 模型联用方法进行源解析. 结果表明，大气降水离子总浓度呈现西安（668.09 μeq·L^{-1}）>重庆（355.08 μeq·L^{-1}）>厦门（262.74 μeq·L^{-1}）>珠海（178.98 μeq·L^{-1}）的空间差异，内陆城市受人为活动与扬尘影响更显著，沿海城市则表现出海洋源输入特征. 时间上，各城市离子浓度自大气污染防治行动计划实施后总体呈下降趋势，SO_4^{2-}降幅显著，但 NO_3^-控制仍面临挑战，且存在明显季节变化规律. 源解析结果显示，PMF 与 RF 模型验证一致性良好，西安主要受二次硫酸盐源、机动车排放、扬尘、生物质燃烧和垃圾焚烧的影响；重庆以燃煤与扬尘、机动车排放、生物质燃烧和垃圾焚烧为主要来源；厦门受生物质燃烧、农业源、化石燃料燃烧、扬尘和海洋源等综合作用；珠海则以化石燃料燃烧、农业源、海洋源、扬尘和生物质燃烧为主. 研究证实，PMF 与 RF 模型联用可提升源解析的准确性，有助于揭示大气降水离子污染的特征与来源，为我国区域大气污染协同治理提供科学依据.

关键词 大气降水，水溶性离子，正定矩阵因子分解 (PMF)，随机森林 (RF)，源解析.

中图分类号 X-1；O6 **文献标识码** A

Pollution characteristics and source apportionment of water-soluble ions in atmospheric precipitation in typical cities of China based on PMF and RF models

SHI Yasheng[1] *WU Xizhou*[1] *ZHU Qian*[1] *JIN Zanfang*[2]
HU Jinxing[1] *CHEN Fuqiang*[1]**

（1. Ningbo Key Laboratory of Agricultural Germplasm Resources Mining and Environmental Regulation/College of Science and Technology, Ningbo University, Ningbo, 315300, China；2. College of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, 310032, China）

Abstract To clarify the spatiotemporal distribution characteristics and pollution sources of water-soluble ions in atmospheric precipitation in typical cities of China, we analyzed ion data of

2026 年 1 月 29 日收稿(Received：January 29，2026).

* 国家自然科学基金（42373052），浙江省自然科学基金（LQN26D030002）和宁波市公益性研究计划项目（2025S104）资助.
Supported by the National Natural Science Foundation of China (42373052), Zhejiang Provincial Science Foundation of China (LQN26D030002) and Ningbo Public Welfare Research Program (2025S104).

** **通信联系人 Corresponding author**，E-mail：chenfuqiang@nbu.edu.cn

中国知网 https://www.cnki.net

precipitation samples from Xi'an, Chongqing, Xiamen and Zhuhai, obtained from the Acid Deposition Monitoring Network in East Asia (EANET) for the period 2013—2022. Positive Matrix Factorization (PMF) and Random Forest (RF) models were adopted for source apportionment. The results indicated that the total concentration of water-soluble ions in precipitation showed a distinct spatial pattern, in the order of Xi'an (668.09 μeq·L^{-1}) > Chongqing (355.08 μeq·L^{-1}) > Xiamen (262.74 μeq·L^{-1}) > Zhuhai (178.98 μeq·L^{-1}). Inland cities were more significantly affected by anthropogenic activities and dust, whereas coastal cities displayed prominent marine source characteristics. Temporally, ion concentrations in various cities generally exhibited a declining trend since the implementation of the Air Pollution Prevention and Control Action Plan. Notably, SO_4^{2-} concentrations decreased significantly, whereas the control of NO_3^- remained challenging. Furthermore, obvious seasonal variations in ion concentrations were observed. The source apportionment results showed good consistency between the PMF and RF models. Specifically, the primary pollution sources in Xi'an included secondary sulfates, vehicle emissions, dust, biomass burning, and waste incineration. Chongqing was mainly affected by mixed coal combustion and dust, vehicle emissions, biomass burning, and waste incineration. Xiamen was influenced by biomass burning, agricultural sources, fossil fuel combustion, dust, and marine sources. Zhuhai was predominantly affected by fossil fuel combustion, agricultural sources, marine sources, dust, and biomass burning. This study demonstrates that the combined use of PMF and RF models improves source apportionment accuracy. This approach helps identify the ionic pollution characteristics and sources in atmospheric precipitation, and provides a scientific basis for regional collaborative air pollution control in China.

Keywords　atmospheric precipitation, water-soluble ions, positive matrix factorization (PMF), random forest (RF), source apportionment.

大气降水作为水文循环与陆地生态系统养分补给的关键驱动力,不仅能将碳、氮、硫及重金属等必需元素输送至地表,支撑生态系统物质循环,其湿沉降过程还可通过云内清除与云下清除双重作用,有效去除大气中的颗粒物及可溶性气态污染物,是大气环境自净的重要途径[1, 2]. 然而,随着工业化与城市化进程的加速,过度的大气沉降已成为全球性环境问题. 过量沉降的化学物质会显著改变土壤酸碱平衡、加剧水体富营养化,进而威胁生态系统结构稳定性,诱发生物多样性丧失等连锁反应[2, 3]. 值得注意的是,降水中水溶性离子的组成特征具有显著的污染源指示性,例如工业燃煤排放会导致降水中 SO_4^{2-}浓度显著升高,机动车尾气排放则会增加降水 NO_3^-浓度,而海盐气溶胶是降水中 Na^+和 Cl^-的主要来源[4]. 因此精准识别降水中水溶性离子的来源并量化各污染源的贡献,对于制定有效的大气污染控制策略和环境保护政策至关重要[5].

在大气污染源解析研究中,正定矩阵因子分解(Positive Matrix Factorization Model; PMF)模型因其无需考虑气象条件、物理和化学过程等影响,被美国环保署(US EPA)列为官方推荐的定量源解析受体模型,广泛应用于大气颗粒物、大气降水离子的来源解析[6－8]. 然而,该模型仍存在一定局限性,其解析过程中无需依赖源成分谱,仅通过算法分解定量识别各类污染源的贡献占比,导致解析结果易受主观因素影响,需结合现场调查数据与实践经验进行推断[9]. 近年来,机器学习方法凭借其强大的数据挖掘与特征识别能力,在大气科学领域的应用愈发深入[10－12]. 其中随机森林(Random Forest, RF)算法,相较于其他机器学习方法,不仅训练效率高,训练过程调参简便,并且能够量化评估各特征变量的相对重要性,使得其在污染源识别研究中得到广泛应用[13, 14]. 基于此,将 PMF 与 RF 模型相结合,通过对比验证两者所得源成分组成的异同,可有效弥补单一模型的局限性,显著提升来源解析的准确性与可靠性.

鉴于此,本研究基于东亚酸沉降监测网(EANET)数据,对 2013—2022 年西安、重庆、厦门及珠海地区的降水组分展开系统分析,并采用 PMF 和 RF 模型联用方法定量解析大气降水离子来源. 研究旨在明确中国典型城市大气降水离子的时空分布特征,厘清降水污染的主要来源,为我国大气环境治理

中国知网　https://www.cnki.net

工作提供科学支撑.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 数据来源与处理

本研究涉及的大气降水水溶性离子浓度数据来源于 EANET(https://monitoring.eanet.asia/document/public/index). 研究选取了西安、重庆、厦门及珠海四个站点的连续观测数据,时间跨度为 2013 年 1 月至 2022 年 12 月. 4 个点位的采样与分析流程均严格遵循《Guidelines for Acid Deposition Monitoring in East Asia》. 样品采集主要利用降水自动采样器完成,通过传感器控制收集盖的启闭,确保仅在降雨事件期间采集样品;在无法实现自动采样时,均严格遵循手动采样规范,限定在降水时段内完成样品收集. 降水样品中 Cl^-、NO_3^-、SO_4^{2-}、Na^+、NH_4^+、K^+、Mg^{2+}和 Ca^{2+}离子浓度均采用离子色谱法测定. 此外,为排除极端干旱或多雨年份对离子浓度时间演变趋势的干扰,本研究中所有离子浓度数据均经过降雨量加权处理,以更客观反映大气降水离子的真实污染水平及时空变化特征.

1.2 站点介绍

为明确高强度人类活动背景下的大气污染特征,本研究选取了 4 个典型城市站点作为研究对象,具体包括西安(市站)、重庆(海扶站)、厦门(洪文站)和珠海(香洲站). 各研究站点的详细信息见表 1. 其中西安地处中国西北内陆的关中平原腹地,属暖温带半湿润大陆性季风气候. 近年来城市化与工业发展迅速,能源消费及机动车保有量持续增长,导致大气污染物排放强度较高,观测点选取在市环境监测站. 重庆市地处我国西南部,属亚热带季风气候. 作为中国西南地区重要的工业与交通枢纽,重庆的能源结构以燃煤为主,观测点取在海扶医院. 厦门位于我国东南沿海,属典型的亚热带海洋性季风气候,全年温暖湿润,海陆风环流显著. 选取洪文作为观测点. 珠海位于中国华南沿海,属亚热带海洋性季风气候,常年高温高湿,海陆风效应显著. 选取香洲作为观测点.

表 1 研究地点的详细信息

Table 1 Detailed information of the study areas

城市 City	所属地区 Region	站点名称 Site	经度 Longitude	纬度 Latitude	海拔/m Altitude
珠海	华南地区	香洲	113°31'46"E	22°16'22"N	29
厦门	华东地区	洪文	118°09'47"E	24°28'47"N	39
西安	西北地区	市站	108°57'10"E	34°14'33"N	415
重庆	西南地区	海扶	106°30'34"E	29°37'30"N	317

1.3 PMF 模型

PMF 模型是美国环保署推荐的一种定量源解析受体模型. 该模型无需依赖源成分谱,仅依据样品中各组分的浓度数据及其不确定度,即可识别并量化各污染源对样品的贡献程度[7]. 近年来,该模型已在大气污染源解析研究中得到广泛应用[15-17]. PMF 模型的基本原理如公式(1):

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

式中,X_{ij}是指样品 i 组分 j 的浓度组成,G_{ik}是指 k 个污染源对样品 i 的贡献度,F_{kj}是 k 个污染源中组分 j 的含量,E_{ij}是指样品 i 中组分 j 的残差,p 为因子数.

PMF 模型通过加权最小二乘法不断迭代,使目标函数 Q 达到最小化,进而求解出最优的贡献矩阵 G 和因子成分矩阵 F. 目标函数 Q 定义如公式(2):

$$Q = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{m} \left(\frac{E_{ij}}{U_{ij}} \right)^2 \tag{2}$$

式中,n 是指样品个数,m 是指污染物种类,U_{ij}为样品 i 中组分 j 的不确定度.

不确定度U_{ij}的计算如公式(3):

中国知网 https://www.cnki.net

$$U_{ij}=\begin{cases}\dfrac{5}{6}\times \mathrm{MDL} & C\leq \mathrm{MDL}\\ \sqrt{(\mathrm{EF}\times C)^2+(0.5\times \mathrm{MDL})^2} & C>\mathrm{MDL}\end{cases} \quad (3)$$

式中, C 是指样品中污染物浓度, MDL 为仪器的最小检出限, EF 为样品的误差系数.

1.4　RF 模型

RF 模型是一种基于决策树集成的机器学习算法, 其核心是通过构建多棵决策树并汇总结果来提高预测精度与稳定性[18]. 相较于传统统计方法, RF 模型能够自动捕捉变量间复杂的非线性关系和交互效应, 对异常值和噪声具有一定稳健性, 且无需严格的数据分布假设[19]. 这些特性使其在大气污染源解析研究中具有显著优势.

本研究将 PMF 模型分解得到的因子贡献矩阵作为自变量, 分别以各水溶性离子(Cl^-、NO_3^-、SO_4^{2-}、Na^+、NH_4^+、K^+、Mg^{2+}和 Ca^{2+})的浓度作为因变量, 构建 RF 模型. 基于模型输出的特征重要性得分, 定量评估各排放源对不同离子浓度的贡献率. 此外, 为避免模型过拟合, 本研究按照 8∶2 的比例划分训练集和测试集,采用重复 5 折交叉验证进行模型训练, 并通过决定系数(R^2)、均方根误差(RMSE)和平均绝对误差(MAE)对模型性能进行评估.

2　结果与讨论(Results and discussion)

2.1　大气降水水溶性离子空间变化特征

2013—2022 年间, 研究城市大气降水离子总浓度由高到低依次为: 西安(668.09 μeq·L^{-1})>重庆(355.08 μeq·L^{-1})>厦门(262.74 μeq·L^{-1})>珠海(178.98 μeq·L^{-1}), 呈现出明显的空间差异(表 2). 造成这一现象的主要原因是西安受人为活动和沙尘天气影响严重, 重庆则因工业与交通污染较重, 加之山城地形不利于污染物扩散, 浓度处于中等水平, 而厦门东临台湾海峡、珠海毗邻南海, 受海洋气团的调节与稀释, 大气降水相对清洁.

表 2　研究区域大气降水的水溶性离子浓度(μeq·L^{-1})

Table 2　Concentrations of water-soluble ions in atmospheric precipitation among the study areas (μeq·L^{-1})

	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	离子总浓度 Total ion concentration
西安	21.39	45.49	135.08	55.76	144.17	37.12	25.37	203.72	668.09
重庆	8.03	52.04	95.36	4.61	96.64	5.46	8.78	84.17	355.08
厦门	38.10	29.56	47.98	21.81	28.65	10.67	9.67	76.29	262.74
珠海	37.85	18.21	23.78	35.92	21.33	3.32	11.35	27.22	178.98

研究期间各站点大气降水水溶性离子的当量浓度排序同样存在显著差异. 西安地区 $Ca^{2+}>NH_4^+>SO_4^{2-}>Na^+>NO_3^->K^+>Mg^{2+}>Cl^-$; 重庆地区 $NH_4^+>SO_4^{2-}>Ca^{2+}>NO_3^->Mg^{2+}>Cl^->K^+>Na^+$; 厦门地区 $Ca^{2+}>SO_4^{2-}>Cl^->NO_3^-$>$NH_4^+>Na^+>K^+>Mg^{2+}$; 珠海地区 $Cl^->Na^+>Ca^{2+}>SO_4^{2-}>NH_4^+>NO_3^-$ $>Mg^{2+}>K^+$. 其中, 西安站点 Ca^{2+}浓度居首位, 平均浓度为 203.72 μeq·L^{-1}, 占总离子浓度的 30.5%, 反映了风沙扬尘对我国西北地区大气降水离子组成的显著贡献. 较高的 SO_4^{2-}、NO_3^-及 NH_4^+浓度, 指示了该地区燃煤与机动车等人为源排放的酸性前体物, 经大气化学反应生成酸性物质后, 与氨等碱性气体中和生成二次无机盐的过程. 相比之下, 重庆站点受农业源与化石燃料燃烧的强烈影响, NH_4^+和 SO_4^{2-}成为浓度最高的离子, 平均浓度分别为 96.64 μeq·L^{-1} 和 95.36 μeq·L^{-1}, 占总离子浓度的 27.2% 和 26.9%.

对于沿海地区的厦门和珠海, 二者虽同属沿海经济发达地区, 均受海洋源的显著影响, 但局部产业结构与盛行风向的差异使其离子组成呈现一定的差异. 厦门站点 Ca^{2+}与 SO_4^{2-}占据主导地位, 平均浓度分别高达 76.29 μeq·L^{-1} 和 47.98 μeq·L^{-1}. 作为东南沿海重要工业与港口城市, 其电子制造、机械化产业及周边农业活动, 使得人为源离子贡献相对突出. 厦门东临台湾海峡, 受海洋气团影响显著, 代表海盐输入的 Na^+和 Cl^-浓度均维持在较高水平. 值得注意的是, 厦门地区降水中 Cl^-/Na^+比值(1.75)显著高于海水中的 Cl^-/Na^+比值(1.17), 表明除海盐气溶胶的海源输入外, 燃煤发电、垃圾焚烧等人为源排放的

中国知网　https://www.cnki.net

含氯污染物，可能是该地区降水 Cl^-的重要额外补充来源[20]. 然而，珠海香洲站点则呈现典型的海洋气团主导特征，Cl^-与 Na^+为最丰富阴、阳离子，浓度分别高达 37.85 μeq·L^{-1} 与 35.92 μeq·L^{-1}，显著高于贵州（7.3 μeq·L^{-1} 和 18.8 μeq·L^{-1}），四川（20.0 μeq·L^{-1} 和 23.8 μeq·L^{-1}）和昆明（13.5 μeq·L^{-1} 和 5.9 μeq·L^{-1}）等内陆站点[21－23]. 珠海以高新技术产业和旅游业为主导，传统工业排放强度较低，且更易受来自广阔南海清洁季风的稳定控制. 此外，珠海地区 Cl^-/Na^+比值约为 1.05，略低于海水中 Cl^-/Na^+的比值（1.17）. 这一差异可能是由于在酸性降水环境下，海盐颗粒中的 Cl^-与人为排放的 SO_4^{2-}、NO_3^-等发生非均相化学反应，导致氯以 HCl 形式挥发损失，即发生了“氯损耗”过程[24]. 珠海降水 NO_3^-（18.21 μeq·L^{-1}）和 SO_4^{2-}（23.78 μeq·L^{-1}）浓度显著低于厦门降水 NO_3^-（29.56 μeq·L^{-1}）和 SO_4^{2-}（47.98 μeq·L^{-1}）浓度，这也进一步印证了两地在产业结构与人为源排放强度上的区域差异.

2.2 大气降水水溶性离子时间变化特征

从年际变化来看，自 2013 年 9 月国务院发布《大气污染防治行动计划》（“大气十条”）以来，各城市大气降水离子浓度总体呈现下降趋势（图 1）.

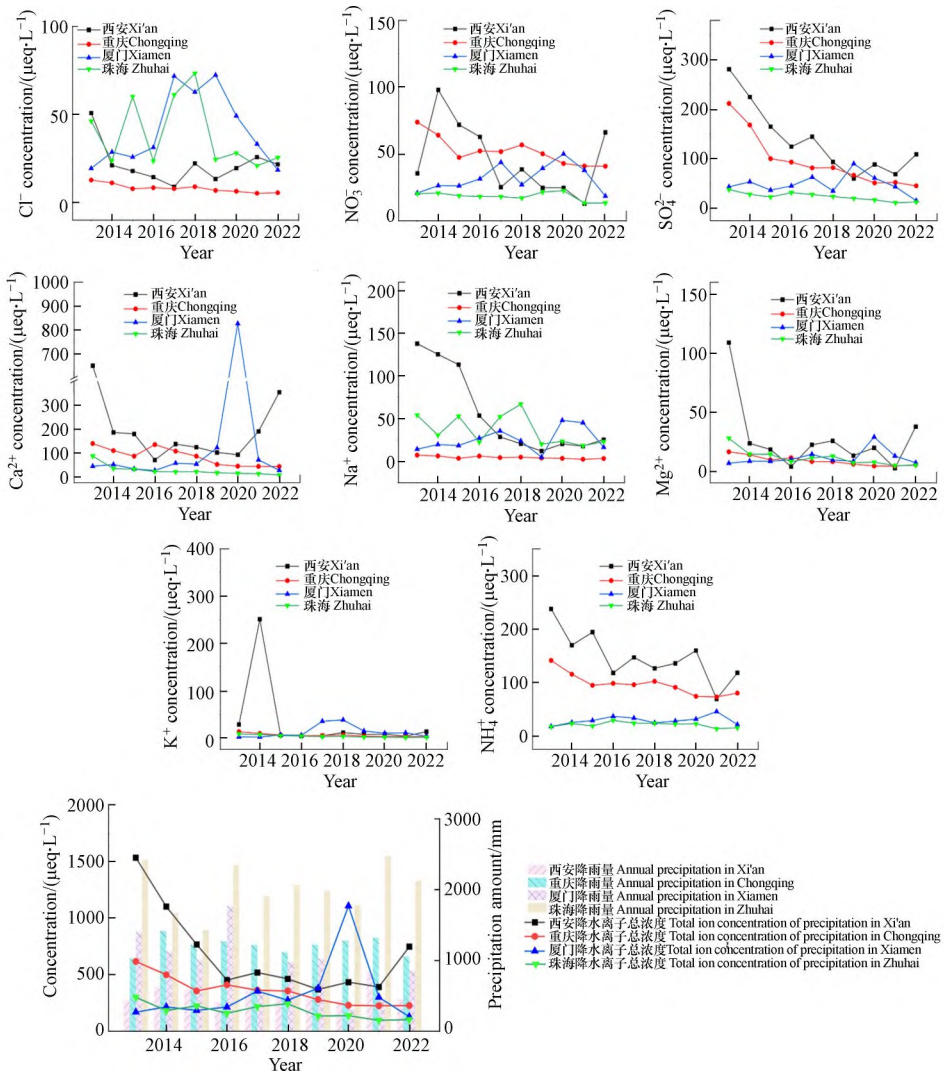

图 1 研究区域大气降水中水溶性离子浓度的年际变化

Fig.1 Interannual variations of water-soluble ion concentrations in atmospheric precipitation among the study areas

西安和重庆作为内陆工业与人口密集城市，离子总浓度降幅尤为突出. 至 2022 年，两地离子总浓度相较于 2013 年分别下降了 51.3% 和 63.1%. 其中 SO_4^{2-}浓度大幅下降，西安从 2013 年的 281.42 μeq·L^{-1} 降至 2022 年的 109.41 μeq·L^{-1}，重庆从 212.26 μeq·L^{-1} 降至 45.71 μeq·L^{-1}，这充分印证了以能源结构清洁化、燃煤电厂超低排放改造及工业脱硫为核心的政策措施的有效性. 与此同时 Cl^-、Na^+、NH_4^+和 K^+也均显著下降，反映出两地在工业源、生活源和农业源等多领域排放管控的综合成效. 在人为源离子显

中国知网 https://www.cnki.net

著减少的同时, 地壳源离子浓度也同步大幅回落. 研究期间西安降水 Ca^{2+}浓度从 650.42 μeq·L^{-1} 降至 353.97 μeq·L^{-1}, 重庆从 138.92 μeq·L^{-1} 降至 42.73 μeq·L^{-1}, Mg^{2+}浓度与 Ca^{2+}呈相似下降趋势. 这说明近年来我国在城市建设扬尘管控和防风固沙生态工程治理等方面也取得了积极效果. 然而, 2022 年西安大气降水 Ca^{2+}浓度出现了反弹升高, 这可能与该年频繁的沙尘天气、局部建筑施工扬尘增加, 以及不利于气溶胶扩散的气象条件导致的污染物累积有关. 在“大气十条”取得阶段性成果的基础上, 2020 年我国提出“碳达峰、碳中和”目标, 进一步推动了能源结构优化与工业低碳转型. 即使在后疫情时代工业与交通活动回升的背景下, 重庆降水 SO_4^{2-}与 NO_3^-等人为源离子浓度始终处于较低水平, 同时厦门地区 SO_4^{2-}与 NO_3^-浓度则显著下降. Chen 等[25] 针对哈尔滨 2022—2023 年降水组分的分析显示, 哈尔滨降水总水溶性离子体积加权平均浓度为 264.9 μeq·L^{-1}, 且 NO_3^-(67.6 μeq·L^{-1})、SO_4^{2-}(37.2 μeq·L^{-1})等人为源离子浓度仍维持在较低水平, 充分佐证了“双碳”目标与大气污染协同治理政策的有效性. 但同时必须指出, 移动源 NO_x 控制仍面临显著挑战. 西安和重庆大气降水 NO_3^-降幅普遍低于 SO_4^{2-}, 反映出机动车等移动源排放的管控难度, 需进一步强化针对性治理措施.

珠海在观测期间的总离子平均浓度为 4 个城市最低, 但同样表现出显著的下降趋势, 降幅达 65.3%, 表明珠三角地区在已有较好环境本底的基础上, 通过持续的区域协同治理措施, 进一步大幅削减了污染负荷. 其中 K^+、Ca^{2+}和 Mg^{2+}降幅最为显著, 分别下降了 88.0%、91.4% 和 82.0%. 相较之下, 厦门地区 2022 年大气降水离子浓度较 2013 年仅下降了 24.0%, 降幅相对平缓. 其中 NH_4^+、Na^+、K^+和 Mg^{2+}浓度甚至有所上升, 可能与其受稳定的海洋源贡献影响及本地工业结构与污染控制进程的差异有关.

此外, 不同城市大气降水水溶性离子浓度也呈现出不同的季节变化特征(图 2). 西安市降水 Cl^-、SO_4^{2-}、NO_3^-和 Ca^{2+}浓度均遵循冬季>春季>秋季>夏季的规律. 然而, Na^+浓度呈现冬季>春季>夏季>秋季的变化规律, 可能是由于夏季受东南季风影响, 富含 Na^+的远距离海洋气团被输送至西安, 叠加本地土壤扬尘的影响, 使其浓度并未在多雨的夏季降至最低. 此外, 降水 K^+浓度则表现为秋季>冬季>春季>夏季, 归因于秋季生物质燃烧的集中排放, 使得秋季 K^+浓度有所升高. 重庆市大气降水除 K^+之外其余离子均遵循冬季>春季>秋季>夏季的变化规律. 归因于四川盆地冬季静稳天气频发, 逆温层较薄, 极大地限制了人为污染物的垂直扩散, 夏季高温多雨, 强烈的降水冲刷作用使离子浓度降至最低.

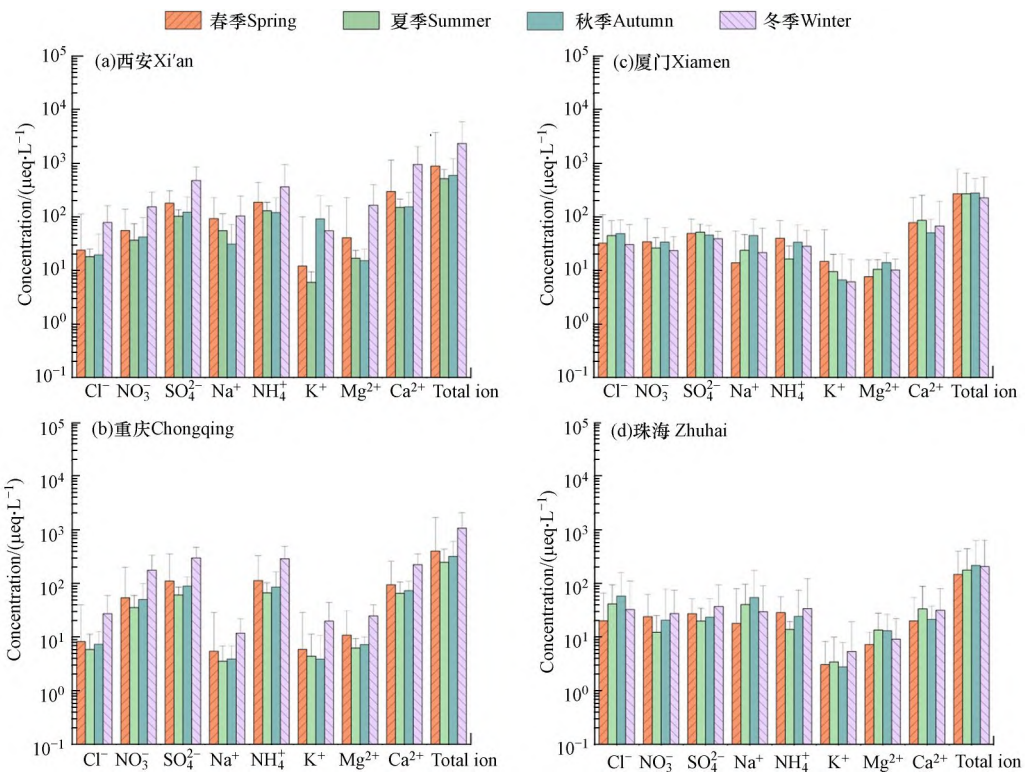

图 2　研究区域大气降水中水溶性离子浓度的季节变化

Fig.2　Seasonal variations of water-soluble ion concentrations in atmospheric precipitation among the study areas

中国知网　https://www.cnki.net

厦门地区大气降水中离子的总浓度呈现秋季>春季>夏季>冬季的季节变化特征. 秋季浓度最高, 这主要归因于该季节降水减少, 大气层结相对稳定, 污染物易于积累, 同时受东亚季风转换期影响, 可能伴有北方颗粒物输送, 加之本地扬尘等活动增加, 使得大气降水离子浓度升高. 珠海地区降水中离子总浓度呈现秋季>冬季>夏季>春季的特征. 其中 SO_4^{2-}、NO_3^-和 NH_4^+等主要人为源离子均表现出冬季>春季>秋季>夏季的规律, 主要归因于珠江三角洲地区冬季大气扩散条件不利, 边界层降低、风速减弱导致污染物难以有效扩散. 同时, 稳定的气象条件有利于 SO_2 和 NO_x 等气态前体物通过非均相反应生成硫酸盐与硝酸盐颗粒, 并与 NH_3 中和形成 $(NH_4)_2SO_4$ 与 NH_4NO_3. 值得注意的是, 厦门降水中的 Na^+和 Mg^{2+}与珠海降水中的 Cl^-和 Na^+均呈现秋季>夏季>冬季>春季的变化规律, 可能与东南沿海夏秋季节台风等强对流天气增多、海盐气溶胶输送增强密切相关.

2.3 国内不同城市降水组分比较

表 3 汇总了我国不同城市大气降水水溶性离子的多年监测数据. 结果显示我国不同城市大气降水离子浓度存在显著时空差异. 在空间分布上, 北方地区(华北、西北)受工业排放、化石燃料燃烧及矿物扬尘的显著影响, 离子浓度普遍处于较高水平. 例如, 包头(2017—2021 年)与天津(2019—2022 年)降水中 SO_4^{2-}浓度(分别为 428.41 μeq·L^{-1} 和 103 μeq·L^{-1})及 Ca^{2+}浓度(分别为 551.61 μeq·L^{-1} 和 142 μeq·L^{-1})均远高于华东地区的南京(2020—2021 年分别为 50.1 μeq·L^{-1} 和 60.2 μeq·L^{-1})与南昌(2020 年分别为 39.35 μeq·L^{-1} 和 46.65 μeq·L^{-1})[5, 27, 42, 44]. 同时, 北京 2021 年降水 NH_4^+与 NO_3^-(221.1 和 103.8 μeq·L^{-1})浓度也显著高于广东省同期水平(30.54 和 25.45 μeq·L^{-1})[40, 53]. 相比之下, 华东与华南地区整体离子浓度水平较低, 但沿海站点受海洋气溶胶输入影响, 降水中 Na^+浓度显著偏高, 如烟台(2021 年)、平潭(2020—2021 年)及广州(2023—2024 年)降水中 Na^+浓度分别为 99.3、70.9 和 65.54 μeq·L^{-1}[31, 32, 52]. 西南地区则呈现明显的内部差异, 昆明市 2013—2014 年降水 SO_4^{2-}浓度较低为 37.6 μeq·L^{-1}, 而四川、贵州和重庆受地形闭塞和煤烟型污染的影响, 同期 SO_4^{2-}浓度仍维持较高水平, 分别为 201 μeq·L^{-1}、130.1 μeq·L^{-1} 和 131.1 μeq·L^{-1}[21−23, 45].

表 3 中国主要区域降水中水溶性离子浓度(μeq·L^{-1})

Table 3 Concentrations of water-soluble ions in precipitation in major regions of China (μeq·L^{-1})

城市 City	地区 Region	研究时间 Research time	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	参考文献 Reference
南昌		2015—2016	15.9	30.9	67.7	10.1	37.2	1.8	6.7	47.9	[26]
南昌		2020	0.56	22.97	39.35	8.78	70.22	1.95	5.21	46.65	[27]
南京		2020—2021	36.8	32.6	50.1	36.8	88.7	19.1	39.1	60.2	[5]
胶州湾		2019—2020	44.17	45.92	40.12	106.90	56.42	9.54	7.71	29.54	[3]
杭州		2006—2008	13.9	38.4	110	12.2	79.9	4.2	7.1	51.9	[28]
杭州	华东地区	2016—2018	27.99	42.33	58.48	29.17	56.77	16.78	16.50	191.07	[29]
湖州		2016—2018	40.03	41.75	78.80	37.09	57.92	17.31	21.06	194.55	[29]
上海		2011—2016	21.8	39.9	72.4	16.9	66.7	3.7	9.2	38.1	[30]
平潭		2020—2021	99.2	40.2	40.3	70.9	25.5	4.63	17.9	29.8	[31]
烟台		2021	135.2	38.5	71.0	99.3	69.6	5.1	28.0	64.3	[32]
厦门		2013—2022	38.10	29.56	47.98	21.81	28.65	10.67	9.67	76.29	本研究
哈尔滨		2021—2023	8.5	67.6	37.2	6.6	59.5	4.8	12.9	65.2	[25]
沈阳	东北地区	2007	85.05	73.89	330.00	39.91	175.12	15.04	66.86	291.17	[33]
沈阳		2004—2012	105.35	109.35	404.58	73.48	161.67	24.62	101.67	499.00	[34]
黄土高原		2020—2022	44.1	57.4	113.0	60.7	73.5	15.6	40.3	208.1	[2]
西安	西北地区	2009	32.3	87.9	374.3	27.9	180.9	13.7	32.4	255.9	[35]
西安		2015	20.8	54.7	163.5	10.4	175.7	18.7	30.2	207.1	[36]
西安		2013—2022	21.39	45.49	135.08	55.76	144.17	37.12	25.37	203.72	本研究

中国知网 https://www.cnki.net

续表 3

城市 City	地区 Region	研究时间 Research time	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	参考文献 Reference
太原		2011—2018	36.1	80.4	209.8	22.1	162.7	12.1	35.4	200.5	[1]
北京		2001—2005	34.9	106	314	22.5	236	13.8	48.4	209	[37]
北京		2010—2013	121.9	147.6	279	26.3	/	13.2	34.3	182.2	[38]
北京		2017—2018	100.1	59.6	66.3	59.2	76.3	56.0	33.0	141.3	[39]
北京	华北地区	2021	35.9	103.8	67.4	25.6	221.1	11.1	32.3	92.9	[40]
河北		2008	67.6	130	230	18.2	88.1	14.9	84.7	273	[41]
包头		2017—2021	218.50	91.92	428.41	145.58	122.16	50.06	101.71	551.61	[42]
天津		2013	79	185	380	34	198	14	51	403	[43]
天津		2019—2022	25.3	93.3	103	19.1	248	5.52	23.5	142	[44]
昆明		2013—2014	13.5	18.0	37.6	5.9	69.9	10.1	5.5	44.6	[23]
贵州		2016—2018	7.3	29.6	130.1	18.8	70.7	6.1	16.3	119.6	[22]
四川	西南地区	2011—2016	20.0	60.4	201	23.8	75.2	11.6	24.8	139	[21]
重庆		2015	10.5	10.9	131.1	9.1	61.4	8.5	19.5	89.2	[45]
重庆		2013—2022	8.03	52.04	95.36	4.61	96.64	5.46	8.78	84.17	本研究
深圳		1986—2006	37.9	22.1	74.3	40.3	35.2	7.2	9.7	77.7	[46]
深圳		2005—2009	20.6	21.9	64.7	11.2	33.5	1.75	3.26	35.4	[47]
深圳		2008—2009	45.9	23.7	59.3	36.4	14.7	1.98	11.8	18.1	[48]
深圳		2017	27.05	18.64	22.41	23.05	17.41	5.35	6.94	28.15	[49]
广州	华南地区	2005—2006	21.0	51.8	202.2	18.0	66.2	9.0	9.0	130.6	[50]
广州		2006	86.8	53.4	163.3	55.0	70.6	32.9	17.0	103.6	[51]
广州		2023—2024	14.59	40.54	27.28	65.54	24.11	4.75	10.75	78.18	[52]
广东		2021	33.20	25.45	30.38	24.62	30.54	11.33	7.98	38.42	[53]
珠海		2013—2022	37.85	18.21	23.78	35.92	21.33	3.32	11.35	27.22	本研究
益阳		2017	37.46	42.74	80.83	3.04	99.44	1.79	4.50	16	[54]
黄石	华中地区	2019	8.98	28.07	39.24	11.14	47.01	7.75	1.08	49.78	[55]
丹江口水库		2020	10.3	94.2	112.9	61.1	170.0	11.8	25.9	115.4	[6]

从时间尺度来看, 我国主要城市降水离子浓度总体呈下降趋势, 其中 SO_4^{2-} 降幅最为明显. 具体而言, 北京降水中的 SO_4^{2-} 浓度由 2001—2005 年的 314 μeq·L^{-1} 降至 2021 年的 67.4 μeq·L^{-1}, 杭州则由 2006— 2008 年的 110 μeq·L^{-1} 逐步降至 2016—2018 年的 58.48 μeq·L^{-1}, 深圳的 SO_4^{2-} 浓度从 1986—2006 年间的 74.3 μeq·L^{-1} 显著降至 2017 年的 22.41 μeq·L^{-1}, 而广州在 2023—2024 年的最新监测数据中显示降水 SO_4^{2-} 浓度仅 27.28 μeq·L^{-1}[28, 29, 37, 40, 46, 49, 52]. 这些时空差异既反映了能源结构、工业布局等地理特征, 也体现了环境管控措施的成效.

2.4　基于 PMF 模型和 RF 模型的源解析结果

为了进一步明晰不同城市大气降水水溶性离子的污染来源, 本研究采用 PMF 和 RF 模型对其展开源解析研究. 在分析过程中, 将处理后的数据集导入 EPA PMF 5.0 模型, 经过参数优化与调试, 大部分样本残差落在 [−3, 3] 区间内, 表明模型未出现过度拟合或拟合不足现象, 对观测数据具有良好的解释能力. 在确定 PMF 最优解析结果后, 将其分解得到的因子得分矩阵作为特征变量, 分别对 8 种离子各自建立单独的 RF 模型, 并提取其特征重要性参数以获取各污染源贡献率. 结果显示大部分离子浓度预测模型的 R^2 高于 0.75, 表明 RF 模型拟合优度良好, 且能有效量化各因子的特征重要性(图 3). 相应的源解析结果如图 4 所示.

中国知网　https://www.cnki.net

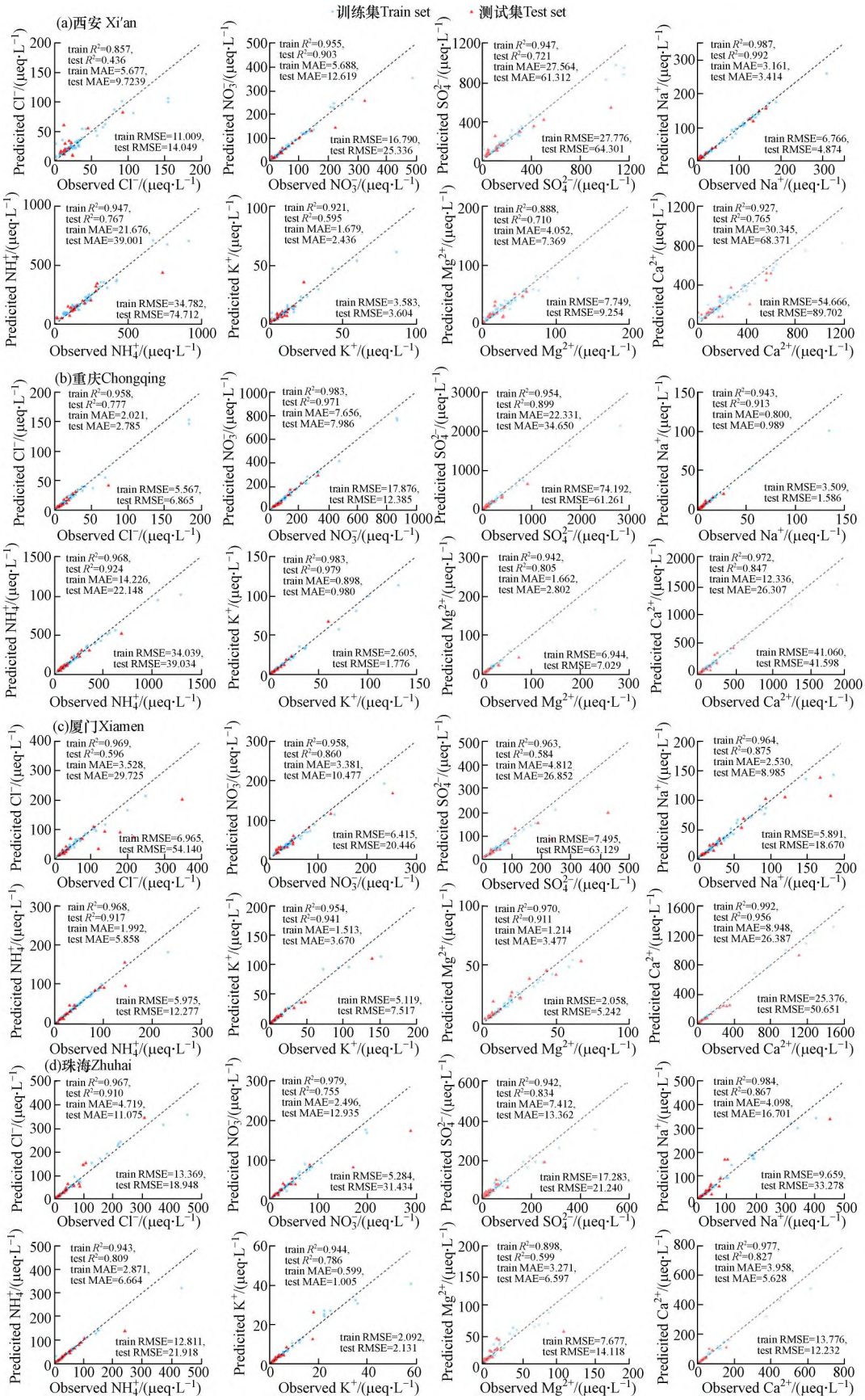

图 3 RF 模型性能评估

Fig.3 Performance evaluation of the RF model

中国知网 https://www.cnki.net

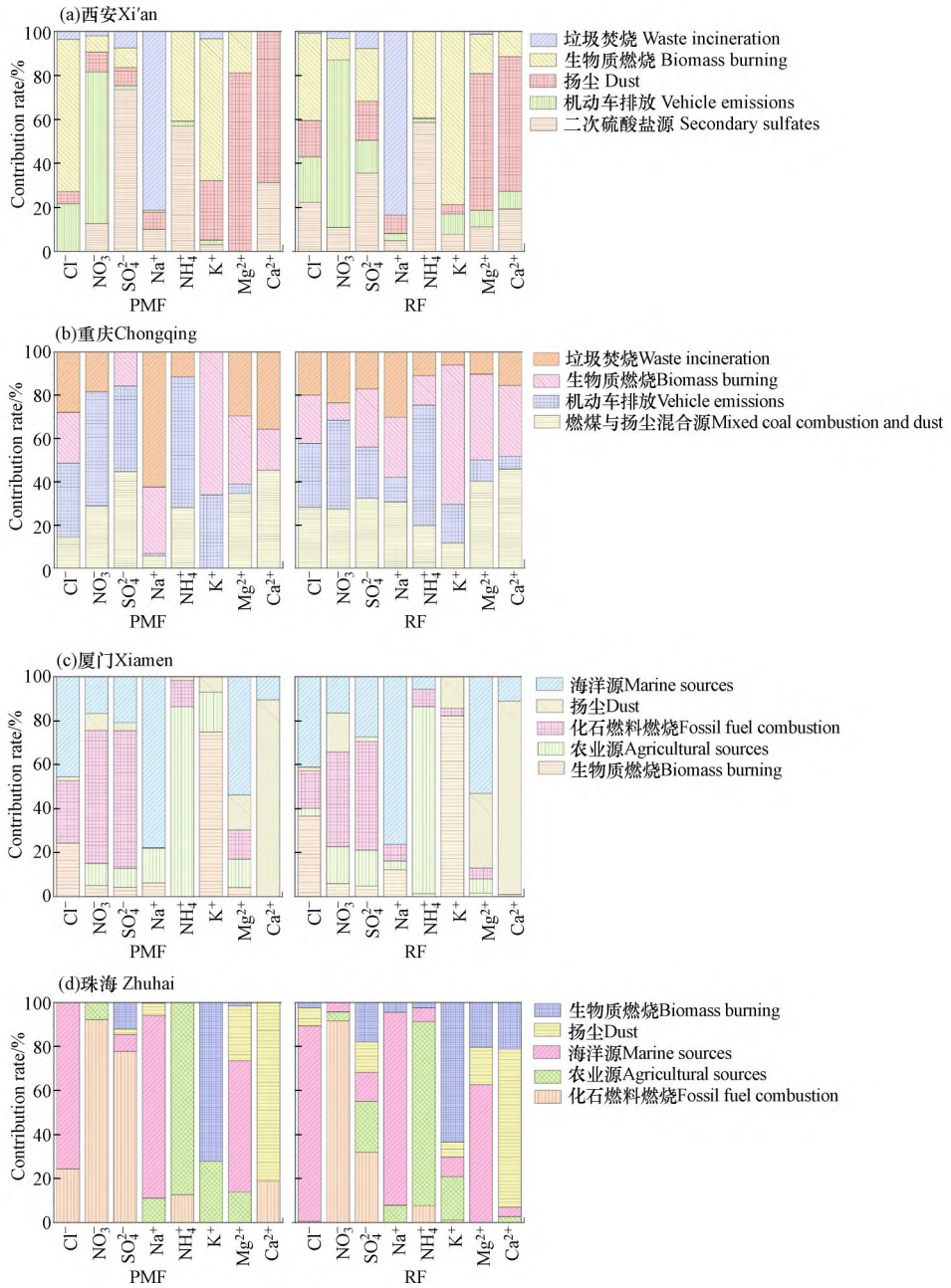

图 4　基于 PMF 和 RF 模型的大气降水水溶性离子来源解析结果

Fig.4　Source apportionment of water-soluble ions in atmospheric precipitation analyzed by PMF and RF Models

基于 PMF 模型的初始源解析结果表明, 西安地区大气降水离子主要受农业源和生物质燃烧、二次硫酸盐源、机动车排放、扬尘源及垃圾焚烧源等污染的影响, 然而, 利用该因子得分矩阵构建的 RF 模型在特征重要性分配上出现显著偏差, 推测可能受极端样本影响导致模型稳定性下降. 经剔除极端值后重构的 PMF 模型显示, 各因子贡献分布和在此基础上重建的 RF 模型中各离子浓度对各因子的响应特征更为合理. 重构的 PMF 模型与 RF 模型的源解析结果表明因子 1 对 SO_4^{2-}与 NH_4^+贡献显著(PMF 中贡献率分别为 73.4% 与 56.8%, RF 中贡献率分别为 35.6% 与 58.5%), 其参与的化学反应是二次气溶胶生成过程中的关键环节, 因此指示其为二次硫酸盐源[56]. 因子 2 对 NO_3^-的相对贡献较高(PMF 中贡献率为 68.9%, RF 中贡献率为 76.1%), 考虑到 NO_3^-是由 NO_x 经大气化学反应转化生成的二次无机盐, 而 NO_x主要来自机动车排放, 故因子 2 代表机动车排放源[56]. 因子 3 对 Ca^{2+}和 Mg^{2+}的贡献较高(PMF 中贡献率分别为 81.0% 和 68.8%, RF 中贡献率分别为 62.1% 和 61.2%), Ca^{2+}与 Mg^{2+}主要源于土壤扬尘及建筑活动, 所以整体指向扬尘源. 因子 4 在 PMF 中对 Cl^-(69.2%)与 K^+(64.6%)贡献显著, 在 RF 中对 K^+(78.8%)的贡献较高, 结合 Cl^- 39.8% 的贡献率, 由于 K^+和 Cl^-通常作为生物质燃烧的示踪

中国知网　https://www.cnki.net

剂，因此可归类为生物质燃烧源. 因子 5 对 Na^+贡献突出（PMF 中贡献率为 81.3%, RF 中贡献率为 83.6%），而对 Cl^-贡献较低，尽管 Na^+常指示海洋来源，但西安地处内陆，受海洋气溶胶直接影响较小，结合垃圾焚烧过程亦释放较多 Na^+的特征，该因子被归为垃圾焚烧源.

重庆大气降水离子污染来源解析结果显示：因子 1 对 Mg^{2+}、Ca^{2+}和 SO_4^{2-}的贡献较高（PMF 中贡献率分别为 34.5%、45.4% 和 44.7%; RF 中贡献率分别为 40.2%、45.9% 和 32.5%），Mg^{2+}和 Ca^{2+}通常指示扬尘源，SO_4^{2-}则与燃煤排放密切相关，因此该因子被识别为燃煤与扬尘混合源. 因子 2 对 NH_4^+、Cl^-和 NO_3^-的贡献较高（PMF 中贡献率分别为 60.5%、34.4% 和 52.4%; RF 中贡献率分别为 55.6%、29.5% 和 41.0%），因此将因子 2 归为机动车排放源. 因子 3 对 K^+贡献尤为突出（PMF 中贡献率为 66.0%, RF 中贡献率为 64.5%），故该因子判定为生物质燃烧源. 因子 4 对 Na^+贡献突出（PMF 中 62.4%, RF 中 30.2%），结合区域特征判断为垃圾焚烧源.

厦门大气降水污染来源解析结果显示：因子 1 对 K^+与 Cl^-贡献尤为突出（PMF 中贡献率分别为 74.9% 和 24.4%, RF 中贡献率分别为 82.1% 和 36.6%），故将该因子识别为生物质燃烧源. 因子 2 对 NH_4^+贡献显著（PMF 中贡献率为 86.4%, RF 中贡献率为 85.1%），指示其来自农业活动相关的氨排放. 因此，因子 2 被认定为农业源. 因子 3 对 SO_4^{2-}和 NO_3^-的贡献占据主导地位（PMF 中贡献率分别为 62.5% 和 60.4%, RF 中贡献率分别为 49.3% 和 43.1%），二者对应燃煤与机动车排放的二次转化产物，因此归类为化石燃料燃烧源. 因子 4 对 Ca^{2+}的贡献率极高（PMF 中为 89.5%, RF 中为 87.9%），代表扬尘源. 因子 5 对 Na^+和 Mg^{2+}的贡献居于较高水平（PMF 中为 77.8% 和 53.7%, RF 中为 76.2% 和 53.0%），且其余离子贡献较低，符合海洋气溶胶特征，故判定为海洋源.

珠海大气降水污染来源解析结果与厦门相似，因子 1 对 SO_4^{2-}与 NO_3^-贡献较高（PMF 中贡献率分别为 77.7% 和 92.1%, RF 中贡献率分别为 32.0% 和 91.6%），故该因子代表化石燃料燃烧源. 因子 2 是 NH_4^+的主要贡献因子（PMF 中为 87.4%, RF 中为 83.6%），判定为农业源. 因子 3 对 Na^+、Cl^-和 Mg^{2+}贡献突出（PMF 中贡献率分别为 82.9%、75.6% 和 59.9%, RF 中贡献率分别为 87.7%、88.8% 和 62.7%），三者均为典型的海盐离子，表明该因子为海洋源. 因子 4 对 Ca^{2+}的贡献显著（PMF 为 81.2%, RF 为 71.7%），指示其来源于扬尘. 因子 5 对 K^+贡献占据主导地位（PMF 为 72.2%, RF 为 63.5%），K^+作为生物质燃烧的标志物，故推测该因子为生物质燃烧源.

总之，PMF 与 RF 模型对各城市污染源类型的识别结果高度一致，主要因子的特征离子组成在两个模型中呈现相同的主导趋势. 对比单一的 PMF 解析结果，联合 RF 模型不仅提供了更精细的源贡献量化，还能通过该模型验证 PMF 因子分配的合理性，为源解析结果提供了双重验证.

3 结论（Conclusion）

1）空间分布上，大气降水离子总浓度表现为西安（668.09 μeq·L^{-1}）>重庆（355.08 μeq·L^{-1}）>厦门（262.74 μeq·L^{-1}）>珠海（178.98 μeq·L^{-1}）. 内陆城市受人为活动、燃煤及扬尘影响显著，Ca^{2+}、SO_4^{2-}、NH_4^+浓度较高；沿海城市则受海洋源输入影响，Cl^-、Na^+浓度较高. 此外，厦门存在额外人为源含氯污染物输入，而珠海出现“氯损耗”现象.

2）时间变化上，自大气污染防治行动计划实施以来，四地降水离子总浓度总体呈下降趋势，其中重庆和西安降幅分别达 63.1% 和 51.3%，SO_4^{2-}降幅显著，印证了能源清洁化与工业脱硫政策的成效. 但 NO_3^-降幅相对平缓，表明机动车 NO_x 排放控制仍需加强. 季节变化方面，内陆城市降水离子普遍表现为冬季浓度较高、夏季浓度较低，沿海城市则受台风等强对流天气影响，海洋源离子浓度在秋季有所增加.

3）源解析方面，PMF 与 RF 模型联用有效弥补了单一模型的局限性，解析结果一致性良好. 结果显示，西安主要污染源为二次硫酸盐源、机动车排放、扬尘、生物质燃烧和垃圾焚烧；重庆以燃煤与扬尘混合源、垃圾焚烧、生物质燃烧和机动车排放为主；厦门受化石燃料燃烧、生物质燃烧、农业源、海洋源及扬尘综合影响；珠海则以化石燃料燃烧、农业源、海洋源、扬尘和生物质燃烧为主要贡献者.

中国知网 https://www.cnki.net

参考文献 (References)

[1] Zhang Z Q, Cui Y, He Q S, et al. Predominant effects of emission reduction by recording 8-year water-soluble ions in precipitation in Taiyuan, North China[J]. Atmospheric Pollution Research, 2020, 11(11): 1922-1932.

[2] Liu Y Z, Wang W Z, Zhang J P, et al. Characteristics and sources of chemical composition in precipitation on the Loess Plateau of China[J]. Science of the Total Environment, 2024, 935: 173401.

[3] 冯辰龙, 邢建伟, 袁华茂, 等. 胶州湾大气降水水溶性离子组成特征及来源解析 [J]. 中国环境科学, 2024, 44(3): 1225-1233.
Feng C L, Xing J W, Yuan H M, et al. Composition characteristics and source apportionment of water-soluble ions in atmospheric wet precipitation of Jiaozhou Bay[J]. China Environmental Science, 2024, 44(3): 1225-1233 (in Chinese).

[4] Shi Y S, Li C, Jin Z F, et al. Combining dual isotopes and a Bayesian isotope mixing model to quantify the nitrate sources of precipitation in Ningbo, East China[J]. Science of the Total Environment, 2021, 778: 146297.

[5] 陈启烜, 贺瑶, 唐亚妮, 等. 南京市大气降水化学特征及其来源解析 [J]. 环境科学学报, 2024, 44(1): 112-123.
Chen Q X, He Y, Tang Y N, et al. Chemical characteristics and sources of atmospheric precipitation in Nanjing[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2024, 44(1): 112-123 (in Chinese).

[6] 张清淼, 郭晓明, 金超, 等. 丹江口水库淅川库区大气降水中无机离子特征及来源解析 [J]. 环境科学研究, 2022, 35(12): 2677-2684.
Zhang Q M, Guo X M, Jin C, et al. Characteristics and source apportionment of inorganic ions in precipitation in Xichuan area of Danjiangkou reservoir[J]. Research of Environmental Sciences, 2022, 35(12): 2677-2684 (in Chinese).

[7] 肖茜, 韩力慧, 齐超楠, 等. 中国典型城市大气降水离子特性、来源及其对环境的影响 [J]. 中国环境科学, 2024, 44(10): 5329-5343.
Xiao Q, Han L H, Qi C N, et al. Ionic characteristics and sources of atmospheric precipitation and its impacts on environment at typical cities in China[J]. China Environmental Science, 2024, 44(10): 5329-5343 (in Chinese).

[8] 曾兆荷, 徐文帅, 颜为军, 等. 我国热带地区重点城市大气降水化学特征及来源分析 [J]. 中国环境监测, 2025(2): 123-132.
Zeng Z H, Xu W S, Yan W J, et al. Chemical characteristics and source apportionment of precipitation in a key city in the tropical region of China[J]. Environmental Monitoring in China, 2025(2): 123-132 (in Chinese).

[9] 张峥, 孙东越, 邹霖, 等. 基于 PMF 模型和机器学习模型的金属冶炼园区周边农田土壤重金属污染来源解析 [J]. 环境科学, 2026, 47(4): 2604-2611.
Zhang Z, Sun D Y, Zou L, et al. Source apportionment of heavy metals in agricultural soils of the metal smelting park based on PMF and ML model[J]. Environmental Sciences, 2026, 47(4): 2604-2611 (in Chinese).

[10] 陈亦辉. 基于机器学习的上海市大气污染源解析研究 [D]. 上海: 华东师范大学, 2018.
Chen Y H. Source apportionment of air pollutants in Shanghai based on machine learning[D]. Shanghai: East China Normal University, 2018 (in Chinese).

[11] Fan M Y, Hong Y H, Zhang Y L, et al. Increasing nonfossil fuel contributions to atmospheric nitrate in urban China from observation to prediction[J]. Environmental Science & Technology, 2023, 57(46): 18172-18182.

[12] 张峰, 张晓明, 许昭昭, 等. 基于随机森林模型分析威海市 $PM_{2.5}$ 影响因素与典型灰霾成因 [J]. 地球化学, 2025, 54(6): 1014-1024.
Zhang F, Zhang X M, Xu Z Z, et al. Influencing factors and typical haze formation mechanisms of $PM_{2.5}$ based on Random Forest Analysis in Weihai[J]. Geochimica, 2025, 54(6): 1014-1024 (in Chinese).

[13] Shi T R, Zhang J R, Shen W J, et al. Machine learning can identify the sources of heavy metals in agricultural soil: A case study in northern Guangdong Province, China[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2022, 245: 114107.

[14] Zhang Z C, Xu B, Xu W M, et al. Machine learning combined with the PMF model reveal the synergistic effects of sources and meteorological factors on $PM_{2.5}$ pollution[J]. Environmental Research, 2022, 212: 113322.

[15] Chen Y L, Rich D Q, Hopke P K. Long-term $PM_{2.5}$ source analyses in New York City from the perspective of dispersion normalized PMF[J]. Atmospheric Environment, 2022, 272: 118949.

[16] Jin Z F, Li J W, Shi Y S, et al. Using PMF model and Bayesian model to quantify NO*x* sources in non-typhoons and Super Typhoon Lekima (2019) in Hangzhou[J]. Atmospheric Environment, 2024, 319: 120282.

[17] Wang Q Q, Zhu S H, Wang S, et al. Short-term source apportionment of fine particulate matter with time-dependent profiles using SoFi Pro: exploring the reliability of rolling positive matrix factorization (PMF) applied to bihourly molecular and elemental tracer data[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2024, 24(1): 475-486.

[18] 罗永强, 于心雨, 张其翔, 等. 中国大气微塑料污染的时空分布、赋存特征及影响因素分析 [J/OL]. 环境科学, 1-19[2026-08-27].https://doi.org/10.13227/j.hjkx.202508272.
Luo Y Q, Yu X Y, Zhang Y X, et al. Spatial-temporal distribution, occurrence, and influencing factors of atmospheric microplastic pollution in China[J/OL]. Environmental Science, 1-19[2026-08-27].https://doi.org/10.13227/j.hjkx.202508272 (in Chinese).

[19] 龚安保, 解欢, 于阳春, 等. 基于随机森林算法的山东省区域臭氧污染事件中气象条件和排放贡献影响研究 [J]. 环境科学

中国知网 https://www.cnki.net

研究, 2024, 37(3): 493-501.
Gong A B, Xie H, Yu Y C, et al. Random forest-based analysis of meteorological condition and emission contribution to regional ozone pollution incidents in Shandong Province[J]. Research of Environmental Sciences, 2024, 37(3): 493-501 (in Chinese).

[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: 6647-6658.

[21] Li J L, Li R, Cui L L, et al. Spatial and temporal variation of inorganic ions in rainwater in Sichuan Province from 2011 to 2016[J]. Environmental Pollution, 2019, 254: 112941.

[22] Zeng J, Yue F J, Li S L, et al. Determining rainwater chemistry to reveal alkaline rain trend in Southwest China: Evidence from a frequent-rainy karst area with extensive agricultural production[J]. Environmental Pollution, 2020, 266: 115166.

[23] Xie L H, Wang Y. Chemical characteristics, source apportionment of precipitation ion and the response to air quality in kunming, Southwest monsoonal area of China[J]. Environmental Earth Sciences, 2025, 84(14): 408.

[24] Martens C S, Wesolowski J J, Harriss R C, et al. Chlorine loss from Puerto Rican and San Francisco Bay area marine aerosols[J]. Journal of Geophysical Research, 1973, 78(36): 8778-8792.

[25] Chen P Y, Qu X Y, Song Z H, et al. Chemical characteristics and source apportionment of water-soluble ions in precipitation in Harbin, China[J]. Atmospheric Pollution Research, 2025, 16(10): 102604.

[26] Zheng F W, Rao W B, Chu X D, et al. Chemical and sulfur isotopic characteristics of precipitation in a representative urban site, South China: implication for anthropogenic influences[J]. Air Quality, Atmosphere & Health, 2020, 13(3): 349-359.

[27] Zou C W, Yang X Y, Zhang Y K, et al. Characteristics and distribution of inorganic ions in segmented precipitation and contribution of below-cloud/in-cloud scavenging in Nanchang[J]. Air Quality, Atmosphere & Health, 2022, 15(6): 903-916.

[28] Xu H, Bi X H, Feng Y C, et al. Chemical composition of precipitation and its sources in Hangzhou, China[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2011, 183(1-4): 581-592.

[29] Jin Z F, Wang Y, Li F L, et al. Stable isotopes and chemical characteristics of precipitation in Hangzhou and Huzhou, East China[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(23): 23717-23729.

[30] 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.

[31] 陈乃华. 东南沿海典型岛屿大气降水化学特征及来源分析 [J]. 环境监控与预警, 2023, 15(02): 71-77.
Chen N H. Chemical characteristics and source apportionment of precipitation in a typical coastal island city of Southeastern China[J]. Environmental Monitoring and Forewarning, 2023, 15(02): 71-77.

[32] 张谦栋, 曲红拥, 李家宁. 烟台市大气湿沉降中水溶性离子污染特征及来源研究 [J]. 环境生态学, 2022, 4(8): 85-90.
Zhang Q D, Qu H Y, Li J N. Pollution characteristics and sources of water-soluble ions in atmospheric wet deposition in Yantai[J]. Environmental Ecology, 2022, 4(8): 85-90.

[33] 张林静, 张秀英, 江洪, 等. 沈阳市降水化学成分及来源分析 [J]. 环境科学, 2013, 34(6): 2081-2088.
Zhang L J, Zhang X Y, Jiang H, et al. Chemical characteristics and source assessment of rainwater at Shenyang[J]. Environmental Science, 2013, 34(6): 2081-2088. (in Chinese)

[34] 王帅, 唐光超, 杨彬, 等. 沈阳市降水特征及变化趋势研究 [J]. 环境保护与循环经济, 2013, 33(10): 59-61.
Wang S, Tang G C, Yang B, et al. Precipitation characteristics and trends in Shenyang[J]. Environmental Protection and Circular Economy, 2013, 33(10): 59-61.

[35] Shen Z X, Zhang L M, Cao J J, et al. Chemical composition, sources, and deposition fluxes of water-soluble inorganic ions obtained from precipitation chemistry measurements collected at an urban site in northwest China[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2012, 14(11): 3000-3008.

[36] 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.

[37] Yang F, Tan J, Shi Z B, et al. Five-year record of atmospheric precipitation chemistry in urban Beijing, China[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2012, 12(4): 2025-2035.

[38] Zhu G X, Guo Q J, Chen T B, et al. Chemical and sulfur isotopic composition of precipitation in Beijing, China[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 23(6): 5507-5515.

[39] Xu W, Wen Z, Shang B, et al. Precipitation chemistry and atmospheric nitrogen deposition at a rural site in Beijing, China[J]. Atmospheric Environment, 2020, 223: 117253.

[40] Zeng J, Han G L, Zhang S T, et al. Rainwater chemical evolution driven by extreme rainfall in megacity: Implication for the urban air pollution source identification[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 372: 133732.

[41] 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.

[42] 高智春, 王利利, 高丽. 包头市区大气降水的化学特征及来源解析 [J]. 环境化学, 2024, 43(7): 2490-2503.

中国知网 https://www.cnki.net

Gao Z C, Wang L L, Gao L. Chemical characteristics and source apportionment of atmospheric precipitation in Baotou urban area[J]. Environmental Chemistry, 2024, 43(7): 2490-2503 (in Chinese)

[43] 肖致美, 李鹏, 陈魁, 等. 天津市大气降水化学组成特征及来源分析 [J]. 环境科学研究, 2015, 28(7): 1025-1030.
Xiao Z M, Li P, Chen K, et al. Characteristics and sources of chemical composition of atmospheric precipitation in Tianjin[J]. Research of Environmental Sciences, 2015, 28(7): 1025-1030 (in Chinese)

[44] 杨璟爱, 韩少强, 杨健安, 等. 天津降水季节特征及不同气团来向离子来源分析 [J]. 中国环境科学, 2023, 43(4): 1844-1856.
Yang J A, Han S Q, Yang J A, et al. Seasonal characteristics of precipitation in Tianjin and sources of ion from different air masses[J]. China Environmental Science, 2023, 43(4): 1844-1856 (in Chinese)

[45] 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 (in Chinese).

[46] Huang Y L, Wang Y L, Zhang L P. Long-term trend of chemical composition of wet atmospheric precipitation during 1986–2006 at Shenzhen City, China[J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(16): 3740-3750.

[47] Huang X F, Li X, He L Y, et al. 5-Year study of rainwater chemistry in a coastal mega-city in South China[J]. Atmospheric Research, 2010, 97(1-2): 185-193.

[48] Zhou X D, Xu Z F, Liu W J, et al. Chemical composition of precipitation in Shenzhen, a coastal mega-city in South China: Influence of urbanization and anthropogenic activities on acidity and ionic composition[J]. Science of the Total Environment, 2019, 662: 218-226.

[49] 蒋冰艳, 吴尧, 李少艾, 等. 深圳市 2010—2017 年降水中化学组分特征及来源解析 [J]. 环境化学, 2019, 38(8): 1872-1881.
Jiang B Y, Wu Y, Li S A, et al. Chemical compositions and sources of precipitation in Shenzhen from 2010 to 2017[J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(8): 1872-1881 (in Chinese).

[50] 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.

[51] 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.

[52] Cai X Y, Jiang Z Y, Zhang N, et al. A Framework for Quantifying Sources of Rainwater Chemistry in Coastal Megacity by Integrating Receptor and Source-Oriented Models[J]. Earth Systems and Environment, 2025.

[53] 林子锋, 高菀. 广东省大气降水化学污染特征及其来源解析 [J]. 环境科学学报, 2026, 46(3):102-112.
Lin Z F, Gao Y. Characteristics and source apportionment of chemical pollution in atmospheric precipitation in Guangdong Province[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2026, 46(3):102-112(in Chinese).

[54] 潘笑舟. 益阳市大气降水化学组成特征及其成因浅析 [J]. 广东化工, 2019, 46(9): 122-123.
Pan X Z. Chemical composition characteristics and causes of atmospheric precipitation in Yiyang City[J]. Guangdong Chemical Industry, 2019, 46(9): 122-123 (in Chinese).

[55] 鞠定国, 任大军, 刘婷, 等. 黄石市大气降水的化学特征及来源解析 [J]. 环境化学, 2022, 41(11): 3685-3694.
Ju D G, Ren D J, Liu T, et al. Chemical characteristics and source analysis of precipitation in Huangshi City[J]. Environmental Chemistry, 2022, 41(11): 3685-3694 (in Chinese)

[56] 侯思宇. 我国典型地区大气降水化学特征及来源解析 [D]. 南京: 南京信息工程大学, 2021.
Hou S Y. Chemical characteristics and source analysis of atmospheric precipitation in typical areas of China[D]. Nanjing: Nanjing University of Information Science & Technology, 2021 (in Chinese).

中国知网　https://www.cnki.net