

山东大学

硕士学位论文

泰山降水的化学特征研究——山上山下对比分析

姓名：刘晓环

申请学位级别：硕士

专业：环境工程

指导教师：王艳

20070510

原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的科研成果。对本文的研究作出重要贡献的个人和集体，均已在本文中以明确方式标明。本声明的法律责任由本人承担。

论文作者签名：刘晓环 日期：2007.5.25

关于学位论文使用授权的声明

本人完全了解山东大学有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留或向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅；本人授权山东大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或其他手段保存论文和汇编本学位论文。

(保密论文在解密后应遵守此规定)

论文作者签名：刘晓环 导师签名：王书 日期：2007.5.25

摘 要

酸雨一直是国际研究的热点问题,在我国七五、八五期间被列为国家科技攻关项目。十一五期间,酸雨又被列为国家 973 项目,研究我国酸雨的输送态势和沉降机制;作为 973 项目的子课题,本项目在泰山山上和山下两个站点进行了降水化学观测。泰山地处欧亚大陆的东部边缘,东亚地区的中西部,极顶海拔 1545m,山上观测点处于泰山极顶,大气边界层和自由对流层的交界处,大气湍流显著,利于污染物的扩散和传输,具有区域代表性;另一观测点——山下观测点位于泰山脚下城市郊区,海拔 128.6m。对泰山山上和山下观测点的降水做对比分析,可了解该地区的大气污染和降水化学特征的空间和时间分布,分析降水污染的程度和变化趋势。

山上和山下两个观测点分别进行两年和一年的降水化学观测。观测期间,共采集有效降雨和降雪 111 场次,测定和分析项目包括 pH 值、电导率、主要水溶性阴阳离子 (F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+})、有机酸(甲酸、乙酸和草酸)以及重金属 (Al, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb, Cr)。通过山上和山下两个观测点的对比,初步分析了该地区的降水的化学特征。

研究表明,山上降水在 05、06 年两年的 pH 值变化范围为 3.57~7.58,加权均值为 4.55,仅在 2006 年的 pH 均值为 4.53。2006 年山下降水 pH 值变化范围为 3.53~7.61,加权均值为 4.42,山下降水酸度略高于山上; SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 是所占比例较大的阴阳离子,在山上和山下的加权均值浓度分别为: SO_4^{2-} 148.3 / 209.9 $\mu eq/l$, NO_3^- 38.1 / 49.9 $\mu eq/l$, NH_4^+ 101.3 / 139.8 $\mu eq/l$, Ca^{2+} 69.5 / 100.4 $\mu eq/l$,分别占总离子浓度的 32.76% / 33.48%, 8.42% / 7.96%, 22.38% / 22.30%和 15.36% / 16.01%;甲酸和乙酸是降水中主要的有机酸,部分降水检出草酸,上、下站点甲、乙、草酸的浓度分别为:甲酸 8.2 / 10.7 $\mu eq/l$, 乙酸 5.6 / 7.6 $\mu eq/l$, 草酸 0.05 / 0.1 $\mu eq/l$,上下站点有机酸总量分别占总离子浓度的 3.07%、2.93%;Zn 在两站点降水中都是含量最大的重金属,上、下站点 Zn 浓度分别为 73.0 / 70.4 $\mu g/l$,占重金属总量的 58.5% / 53.9%,元素 Fe、Al 和 Mn 浓度次于 Zn,上、下浓度分别为 18.9 / 10.8 $\mu g/l$ 、11.7 / 17.9 $\mu g/l$ 、9.0 / 11.8 $\mu g/l$,这四种元素所占比例达重金属总量的 90%多,Cr 浓度最小,在所有的降水中均未检出,上、下重金属总量分别是总离子浓度的 0.82%和 0.62%。

山上降水两年（2005 年与 2006 年）相比较，除个别常规离子和重金属外，2006 年浓度普遍高于 2005 年，其中所占百分比较大的 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 浓度以及重金属 Zn、Al 以及 Fe 在 2006 年降水中明显高于 2005 年，降水化学特征与 2006 年雨量偏少有关，另一方面也暗示该地区降水污染略有加重。

常规离子和重金属季节变化表明，山上降水的主要离子和重金属以及有机酸普遍在春季出现高值，表明沙尘暴对山上降水的化学特征影响很大，其他三个季节元素和离子间变化规律则各不相同，表明各种因素会共同影响降水的化学特征；山下降水的主要离子和重金属的季节变化出现两峰值，在春秋两季含量较高，最高值出现在秋季，有机酸变化规律受其来源于植物释放的影响，在夏季和秋季含量偏高。

山上和山下同期降水对比表明，地面大气对降水有一定影响，表现在山下 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 明显高于山上同期降水浓度，而由于某些特殊的污染源的污染物对泰山高空大气的影响造成了主要的重金属组分 Fe 和 Zn 的浓度在山上明显高于山下。

统计分析表明，同一观测点降水中， NH_4^+ 和 Ca^{2+} 与酸性物质 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 不仅相关性非常显著，且聚类分析中为同一类，表明 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 在形成降水之前在大气中主要以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 以及 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 的形式存在，氨和钙盐中和了降水中 NO_3^- 和 SO_4^{2-} ；另外，As 与 Cd、Ni 与 Zn、Al 与 Fe 以及甲酸和乙酸之间都表现出极强的相关性，说明了相近的来源；站点之间各种离子的相关性分析表明，2006 年上下两站点所有场次降水的相关性较差，而发生时间接近且降水气团来向接近降水的常规离子和重金属相关性很好，表明引起降水的气团对两个观测点的降水化学特征也会有很大影响。

总之，泰山降水的酸性问题已经比较严重，山上降水在两年内污染略有加重。由于受污染物远距离传输和局地源的影响不同，山上山下降水特征差别明显，主要的离子和重金属的时间变化规律明显不同；降水发生的时间以及降水气团的来源与山上山下降水的化学特性关系密切。

关键词：降水 化学特征 统计分析 泰山

Abstract

With the development of economy, acid rain occurred frequently in the northern part of China. Shandong province has become the focus of attention because of the emitting of large amount of pollutants. As a branch project of the National "973" Project, wet deposition chemistry was conducted at Mount Tai region. Mount Tai is located in the eastern edge of Eurasia and the Midwest of East Asia with the altitude of 1545m. The Taishan Mount-top site stands between the planetary boundary layer and the free troposphere where atmospheric turbulence is very notable. These conditions were of great benefit to dispersion and transmission of pollutants. Therefore, the samples collected at the Mount-top were more representative of regional source of pollution. The other sampling site is the Mount-foot site, 128.6 a.s.l., which locates at the suburb of Tai'an city. Comparison of these two sites was very important for the study on the spatial characteristic of air pollution and wet deposition chemistry at Mount Tai region.

111 precipitation samples were collected from Jan 2005 to Dec 2006, pH, EC, cations and anions (F^- , Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), organic acids and heavy metals (Al, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb, Cr) were determined and we got the primary wet deposition chemistry characteristics of Mount Taishan region.

Wet deposition of Mount Tai showed strong acidity. The annual volume-weighted pH value of rainwater sampled from Mount-top site was 4.55, and Mount-foot site was 4.42, which is stronger than Mount-top. SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ and Ca^{2+} are main anions and cations, respectively. The annual volume-weighted concentrations of SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ and Ca^{2+} in wet deposition were SO_4^{2-} 148.3 / 209.9 $\mu eq/l$, NO_3^- 38.1 / 49.9 $\mu eq/l$, NH_4^+ 101.3 / 139.8 $\mu eq/l$, Ca^{2+} 69.5 / 100.4 $\mu eq/l$, and about 80% in total ion concentrations. The concentrations of formate and acetic acid were higher than oxalic acid, formate 8.2 / 10.7 $\mu eq/l$, acetic acid 5.6 / 7.6 $\mu eq/l$ at Mount top and Mount foot sites respectively. The percentage of Zn is 53.9%~58.5, indicating Zn was most abundant heavy metal at both sites and following are Fe, Al and Mn.

The concentrations of most elements such as NH_4^+ , SO_4^{2-} , Zn and Fe in the samples of 2006 are much higher than those of 2005, indicating that precipitation

amount is a significant factor which can influence the precipitation characteristic, on the other hand, air pollution are getting worse at Mountain Tai region. The concentrations of NH_4^+ , Ca^{2+} , NO_3^- , SO_4^{2-} , Zn and Fe were influenced greatly than other elements indicating that the most abundant components of wet deposition have great variations than other components.

At the same time, we also discussed seasonal variations of main ions, heavy metals and organic acids. It showed that the seasonal variations of main ions and heavy metals are different between two sites: the concentrations of all of the target elements in Mount-top site samples are higher in spring than other seasons, mainly because of the sand storm influence. On the other hand, spring and autumn were seriously polluted time when ions' concentrations were higher than summer and winter.

Comparison of two sites indicating that, air pollutants that near the surface of the earth affected the concentrations of most cations and anions, especially SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ and Ca^{2+} , that is why these ions' concentrations at Mount foot were higher than Mount top. But Zn and Fe concentrations were opposite to the ions, may be certain pollutants that were transported from far places were significant factor that can influence the characteristics of heavy metals in wet deposition of Mount Tai.

Statistic analysis showed that SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ and Ca^{2+} in wet deposition had high correlation which existed as the following configuration: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 , NH_4NO_3 and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ before wet deposition formed. As and Cd, Ni and Zn, Al and Fe also had high correlation. At both sites, formate and acetic acid have similar sources, mainly come from plant emission. Correlation analysis between two sites showed that two site did not correlated with each other. However, high correlation existed if only the rain events that happened nearly the same time of two sites and have similar air mass origin were taken into account.

In a word, wet deposition at the Mount Taishan were seriously polluted by anthropogenic activities, acid precipitation occurred frequently. Ionic composition and the kinds of heavy metals were similar between two sites. But there was difference between seasonal variations of these two sites and relationship of the two sites was influenced greatly by the wet deposition happened time and the direction of air mass.

Keywords: wet deposition; chemical characteristic; statistic analysis; Mount Tai

第 1 章 前 言

1.1 研究意义

降水化学的研究始于对酸雨的研究。上世纪 50 年代欧洲发现了降水的酸性逐渐增强的趋势,尤其在欧洲随后在北美洲均发现酸雨对湖泊、土壤、森林等有严重危害后,酸雨的问题受到了普遍重视,进而成为世界上继煤烟污染和光化学污染后众所瞩目的新型污染问题。在亚洲,经济的快速发展导致了致酸前体物 SO_2 和 NO_x 的排放量剧增,东亚成为继欧洲和北美之后世界第三大酸雨区,而且降水酸性最强、面积最大的酸雨区分布在我国。近几年,虽然我国采取了一系列的措施来控制酸雨,但酸雨区面积仍在不断扩大,从南方扩大到了我国北方的部分地区。2005 年的中国环境状况公报显示,2005 年与 2004 年相比较,我国出现酸雨的城市比例增加了 1.8 个百分点;降水 pH 年均值低于 5.6 的城市比例增加了 0.7 个百分点,其中 pH 值小于 4.5 的城市比例增加了 1.9 个百分点。酸雨频率超过 80% 的城市比例增加了 2.8 个百分点。降水 pH 年均值低的城市以及高酸雨频率的城市比例均比上年有所增加,表明 2005 年酸雨污染较 2004 年有所加重^[1]。2000 年,我国的 SO_2 、 NO_x 以及 NH_3 的排放量分别占全亚洲总排放量的 59%、43% 和 49%^[2]。图 1-1 为 2003 年 12 月~2004 年 11 月间我国 NO_2 排放量平均值的卫星图。 NO_2 排放量较大的地区主要集中在我国北方特别是京津地区、山东、河北、江苏等地。特别是山东省,虽然仅占全国面积的 11%,但是污染物排放量却占全国的 40%。目前,长江以北的许多地区,如北京^[3]、青岛^[4]、河南^[5]以及山西^[6]等地都不同程度地出现了酸沉降的现象。在酸雨出现较早的欧洲和北美,因酸雨所带来的生态破坏、建筑物和文物古迹的腐蚀以及经济损失等有目共睹^[7-13]。由于酸雨对人类和环境的严重危害,世界上各个国家都对酸沉降问题逐渐重视起来。围绕着酸雨问题的逐渐重视,酸的来源、形成机制和过程等问题的提出^[14-19],使有关的化学研究得以蓬勃发展。近年来,降水的化学组成的研究由简单的离子组成的分析发展到对其有机组分、金属元素甚至自由基组分的分析,这些被分析的污染物质不仅包括导致酸雨的 SO_2 、 NO_x 气体,也包括由化石燃料燃烧、交通以及采矿等产生的 As, Cd, Hg, Pb, Fe 等重金属^[14-20],以及持续性有机化合物 POPs 比如 PAHs, PCB, 农药^[21-26]等。我国在酸雨的方面也研究的较多,但是对降水中重金属和有机物的研究却还是处于起步阶段。

本项目在山东泰山设立山上和山下两个观测点进行降水化学观测。泰山地处亚洲东部，东亚地区的中西部，山东省中部，最高峰玉皇顶海拔 1545m，是我国华北平原太行山以东地区最高的山峰，位置约为东经 $116^{\circ}50'$ ~ $117^{\circ}24'$ ，北纬 $36^{\circ}05'$ ~ $36^{\circ}30'$ 。由于泰山海拔较高，相对高差较大，达 1400m。山上观测点——泰山主峰正处于大气边界层向自由对流层过渡的海拔高度，大气湍流运动显著，有利于污染物的扩散和传输；泰山山下观测点位于泰山脚下城市郊区，东经 $117^{\circ}09'$ 、北纬 $36^{\circ}10'$ ，海拔 128.6m。对泰山山上和山下观测点的降水的污染特征做对比分析，有助于了解泰山地区的大气污染和降水化学特征的空间分布，分析降水污染的程度和变化趋势。

本文通过对泰山山上和山下观测点的 111 场降水样品进行观测，分析降水的常规离子组成特征、重金属化学特征、主要污染物的来源以及降水化学特征的时间变化规律，了解泰山地区降水的空间分布特征。另外，本文是 973 国家重点基础研究发展计划项目《中国酸雨沉降机制、输送态势及调控原理》（2005CB422203）以及山东环保科技项目《大气降水对泰山自然生态与人文文化的影响》的研究内容之一。

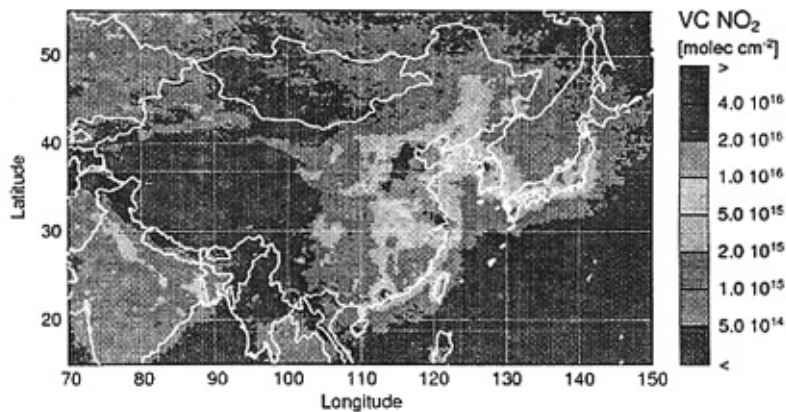


图 1-1 2004 年中国 NO_2 排放量图

1.2 国内外研究进展

1.2.1 国外研究进展

19 世纪 40 年代，英国化学家史密斯（Robert Smith）在研究苏格兰、英格兰

和爱尔兰等地区的降水化学情况时发现这些地区的降水都不同程度地含有硫酸或硫酸盐,雨水呈酸性。于是 1872 年,史密斯在他的著作《空气和降雨:气候的开端》一书中首次提出了“acid rain”酸雨的概念,书中详细讨论了影响大气降水酸碱性的诸多因素,并指出酸雨对植物和建筑材料的危害性^[27,28]。酸雨的研究由此开始,所以国外对酸雨的研究在一百五十多年前就开始了。后来,在 1968 年瑞典土壤学家 Odén 对湖泊和大气化学进行了广泛的研究,指出酸雨已成为欧洲一种大范围的污染现象,而且酸度仍在不断增加^[29,30]。但是很遗憾他们的研究工作在很长一段时间内并未引起人们的重视。产业革命以后,英国的工业得到迅速发展,煤炭的大规模燃烧,环境酸化问题也日益严重,大气污染事件不断出现,如:1870 年至 1963 年近百年间,在伦敦就发生了几十起烟雾污染事件。将近一个世纪以后,环境酸化问题就已经由北欧扩展到了中欧和东欧,直至覆盖整个欧洲。1956 年瑞典斯德哥尔摩国际气象研究所主持建立了欧洲大气化学监测网,对欧洲地区的降水化学进行了长期的全面观测,结果表明整个欧洲的降水都呈现酸性,pH 值为 4.0~5.0,雨水中的硫酸盐浓度明显升高,而且降水的酸度和分布范围有逐年扩大的趋势。1965~1966 年间的监测结果表明,美国的酸雨区有从东部向南部和西部地区发展的趋势,于是 1972~1973 年在北美又进行了详细的降水化学监测,发现除佛罗里达州南端和加拿大北部外,北美整个东部地区的降水都呈现酸性,在酸雨发生的中心地区,降水的 pH 值最低在 2.0~3.0 之间^[31]。1972 年在联合国人类环境会议上,瑞典政府提交了“跨越国界的大气污染:大气中硫和降水对环境的影响”的报告,报告中详细阐述了酸雨以及致酸性物质的迁移过程^[32],至此,酸雨现象引起了公众的广泛关注。

随着亚洲经济的迅速发展,煤和石油用量的不断增加,酸雨前体物 SO_2 、 NO_x 的排放量已经超过北美、欧洲的某些地区,并仍在继续增加,在五大洲中位居第一^[33]。20 世纪 70 年代末 80 年代初,继欧洲和北美之后,世界上又出现了第三大酸雨区,即东亚酸雨区^[34,35]。另外,东南亚的泰国^[36],南美的巴西^[37]、委内瑞拉^[38]等地也相继出现了酸雨,这表明酸雨污染已由欧美发达国家扩展到发展中国家。

1982 年 6 月在瑞典首都斯德哥尔摩召开的“国际环境酸化会议”标志着降水污染由区域性污染发展为全球性的环境污染问题之一,至此,酸雨成为举世皆知的环境污染现象,降水污染的研究也随之在世界范围内迅速展开,世界各国科学

工作者和环境保护部门都广泛开展了降水化学的监测工作,而长期的监测工作始于 20 世纪 70 年代,最初是通过欧洲经济合作和发展组织 (OECD) LRTAP 项目建立起来的。1977 年,欧洲经济共同体启动了“欧洲大气污染物长距离输送的监测和评价合作项目”即 EMEP (European Monitoring and Evaluation Program of the Economic Commission for Europe)。EMEP 各个监测点的监测内容包括了大气、降水中的离子、重金属和有机物。通过近 30 年的长期观测,EMEP 在大气质量的监测和模拟、方法的制定、排放源清单的确定以及帮助解决欧洲污染物跨界输送进行综合评价等方面都做出了重要贡献。现在几乎欧洲各国都设有 EMEP 的不同级别的固定监测点^[39],监测结果较为详细和准确。现今,不论从时间的长期性还是从监测范围的广阔性上来讲,EMEP 都保存了降水化学方面最完整、最详细的记录数据。1978 年底美国建立了“国家大气沉降计划”(NADP),它是一个国家农业实验站,以收集降水化学数据,进行地理空间和长期趋势监测为目的,提供了美国 200 多个大气降水化学性质监测站的数据,最初建立时仅包括 200 个站点,但随着人们对酸雨问题重视程度的增强,现已发展成为 315 个站点。亚洲地区降水化学的区域性合作研究是始于东亚酸沉降监测网的建立,日本于 1993 年发起并组织,我国于 1999 年 4 月开始参加该网络的试运行监测工作。东亚地区酸沉降监测网的目的就是要建立对东亚地区酸沉降问题的基本认识,并且为某一地区、国家乃至整个东亚地区的决策提供可靠的依据,阻止和减少由于酸沉降对人体健康和环境所造成的不利影响。EANET 的建立是东亚酸沉降研究和该地区酸沉降控制良好的开端。

随着对酸雨研究的深入,人们逐渐认识到大气是污染物在全球范围内传输的主要途径,而正是沉降作用使排入大气中的污染物重新回到地球表面,进入土壤、河流。由于重金属的有毒和致癌的性质,EMEP 的部分站点自 1988 年起,就逐渐在监测计划中添加了重金属监测的内容,1999 年 EMEP 正式将重金属的监测列入统一的规范中,并且将 Pb, Hg, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu 以及 As 列为 8 种优先监测重金属^[40];美国国家大气沉降计划 NADP 也于 1995 年建立了 MDN (Mercury Deposition Network) 监测网,主要研究大气中重金属汞的沉降量。美国和加拿大在上世纪 80 年代发现大气沉降是北美五大湖中一些有毒有害有机物的主要输入途径,进而又有针对性地于 1990 年合作启动了大气沉降综合监测计划 (IADN),该计划一直延续至今。

国外对降水中重金属的研究主要表现在各地降水的重金属化学组成和特征、时空分布、污染物的排放强度和地理分布、长期变化特征、污染物来源以及跨国输送等方面。Azimi^[41]等人在法国巴黎进行重金属沉降研究,分析了 1994~2002 年该地区沉降中重金属的长期变化特征,得出当地的重金属污染有减轻的趋势。Bard^[42]总结了被认为是全球相对比较洁净的受人类活动影响较小的地区—北极的污染物 POPs 和重金属的沉降通量以及对北极生物的影响,指出人类活动排放的污染物正是通过大气传输达到北极地区,因而北极地区就成为了许多难降解污染物的汇。EMEP 自 1988 年开始在部分站点对重金属观测,每年都会有所有站点的观测报告,报告中会纪录所有站点的大气、降水中的重金属浓度,体现整个观测地区的重金属污染情况。对于备受关注的重金属汞,1997 年~2003 年 Hall^[43]等专门研究了美国五大湖的重金属汞的沉降情况,包括甲基汞和总汞的测定,其中甲基汞的浓度范围达到了 0.01~0.85ng/l,并发现来自南方的气流会导致降水中汞的浓度的增加。日本 Sakata^[44]在全国 10 个观测点研究了干、降水中包括元素汞在内的 12 种重金属,得出在大多数站点, Hg 通过湿沉降的沉降量大于干沉降。北美的 MDN 监测网目前共有 88 个观测点研究汞的沉降情况,主要分布在美国,另外有少数站点在加拿大,通过 10 年的观测, MDN 已经积累了大量的汞沉降的数据资料,不仅提供了北美地区汞沉降的地区和时间分布情况,而且有助于将来有关汞的控制政策的制定。

1.2.2 国内研究进展

我国对酸雨的监测是从 1974 年在北京西郊开始的,1979 年初在贵州省的松桃县和湖南省的长沙市、凤凰县等地首次发现酸雨,此后又相继在重庆、上海、南京和常州等地监测到了酸雨^[45],80 年代初我国进行了全国范围的酸雨普查,并开始局部地区进行重点研究。所以我国的酸沉降研究正式开始于 20 世纪 80 年代。

为研究我国酸雨的分布情况,国家环保部门于 1981 年在北京召开了“全国第一次降水污染和酸雨问题讨论会”,会议提出在全国范围进行降水酸度的普查,开展相应的研究工作,1982 年在全国范围内布设了 189 个监测站,523 个降水采样点的监测网,对降水数据进行了全面、系统分析^[46]。研究结果表明:(1)我国降水污染问题严重,降水中各种离子的浓度都较高,尤其是 SO_4^{2-} 的浓度,降水

污染以煤烟型为特征。北方的降水中的 SO_4^{2-} 浓度高于南方，但是酸度却小于南方，表明降水的酸度受降水中各种离子的综合作用的影响。(2) 某些城市的酸雨问题特别严重，而且酸雨的分布区域较为稳定，pH 小于 5.6 的地区主要分布在秦岭淮河以南，秦岭淮河以北只有个别地区。降水平均 pH 值小于 5.0 的地区则主要分布在西南、华南以及东南沿海一带，同时酸雨面积近年来有扩大的趋势，属于东北亚酸雨区的一部分。七五和八五期间，酸雨被列为我国国家攻关项目，其间酸雨科学工作者研究了我国酸雨的类型，对华南和西南地区的酸雨区进行了控制，并建立健全了我国的酸雨监测网。到 2005 年，我国酸雨监测网站达到 239 个，监测站点共计 472 个。其中四个城市设有 EANET 的观测站点，这四个城市分别为西安、重庆、厦门和珠海。上世纪 90 年代我国建立了云南丽江玉龙雪山降水背景点，该观测点是全球唯一的内陆降水背景点^[47]。2005 年底，酸雨问题又再次被列入了我国国家 973 项目，主要研究我国酸雨沉降机制，输送态势和调控原理。

国内认识到酸雨的危害以后，对酸雨的研究主要集中在酸雨对生态系统、土壤、农作物的影响、酸雨的形成机制与形成过程、影响因素、污染物的地理分布、排放强度、来源等方面的研究。对于酸雨对生态系统和农作物的影响方面，很多学者采取模拟酸雨进行研究的方法^[48-50]。对于酸雨的形成，王文兴^[51]根据大气颗粒物酸化缓冲能力、土壤的碱金属及土壤的酸碱性质以及致酸前体物 SO_2 和 NO_x 的排放强度和酸性物质的雨洗能力阐明了我国酸雨的成因及其地理分布，指出我国区域性酸雨的形成是诸多自然和人为因素综合作用的结果。另外，他又在我国降水存在的大气污染物的局地冲刷和中、长距离传输的双重来源机制的基础上，分析了我国酸性降水中局地来源和传输作用的贡献，认为我国南方重污染城市的酸性降水主要来源于城市高浓度污染物的局地冲刷，广阔区域和清洁地区的酸性降水则主要来源于大气污染物的中、长距离传输。黄美元等人^[52]根据云水和雨水的化学特性和模式计算，研究了我国西南地区酸雨的形成过程，表明在重庆和贵阳等重污染城市，云下过程对雨水的酸化起主要作用，而在污染较轻的中小城镇和乡村地区，雨水酸度主要取决于云内过程。酸性污染物的长距离传输和跨国输送问题，我国研究较晚，王文兴等^[53]指出我国北部沿海地区的酸雨在夏季主要受朝鲜半岛和日本的影响，东部和东南部地区在冬春季可能会受到朝鲜半岛和日本的影响。刘宝章等^[4]通过对青岛地区酸雨成因的研究发现青岛市排放的污染物质

不可能输送到东南方向的周边国家。在离子组成上,大量研究发现我国酸雨的主要致酸性离子为 SO_4^{2-} 和 NO_3^- , 二者的比例一般在 5~10 之间,我国降水的污染类型为硫酸型。八十年代以来,欧美地区的主要酸雨污染物从硫化物转向氮氧化物,过去硫氮之比是 2:1,现在接近 1:1,在日本, NO_3^- 是降水中主要酸性离子,酸雨类型均为硝酸型。

酸雨造成的大面积的水体酸化使科学家们对酸雨对水体酸化方面所起作用以及天然水体对酸输入的缓冲作用方面进行了系统研究,酸化模型的研究也就成了酸雨研究的另一个重点。国内研究酸雨的模型主要包括:用于确定土壤和地表水酸化的酸沉降临界负荷的集水区地下水酸化(MAGIC)模型、预测大尺度地表水体 pH 值和 Al^{3+} 浓度的全湖泊流域酸化研究(ULWAS)模型、酸化容量计算模型等,其中 MAGIC 模型应用最为广泛。由 RAINS 模式引申出的 RAINS-Asia 模型特别适合于亚洲国家在不同能源结构和排放控制对策条件下评价 SO_2 、硫沉降和生态系统的保护水平来估算 SO_2 浓度和酸雨 pH 值^[54,55]。

目前,国内对降水中重金属的研究已经有报道,胡健等^[56]通过分析贵阳市降水中的重金属,探讨了贵阳市降水中的重金属特征,并分析了降水中重金属的来源及变化规律。刘昌岭等^[57]研究了黄海及东海海域的降水的 Cu、Pb、Zn 和 Cd,分析了重金属的季节变化特征以及不同的重金属干、湿沉降的不同作用,探讨了在黄海海域降水对重金属元素向海洋的输送起主要作用。祝惠英^[58]则研究了山东省酸雨城市青岛降水中的铅,探讨了降水中铅的变化规律。香港理工大学和中国科学院地质研究所^[59]于 2001~2002 年间在我国珠江三角洲地区研究了当地的重金属的总沉降情况,并通过对 Pb 同位素的分析研究了当地大气中 Pb 的来源。

我国虽然对酸雨的研究很重视,但是我国的降水中的重金属研究还很少,正处于起步阶段,而与国外的研究进展情况相比较,我国在该方面已经落后很多。因此泰山地区降水中重金属的观测是我国降水研究的重要进展。

1.3 存在的问题

世界各地对降水化学已进行了较多的研究,酸雨问题也得到了很大的重视。世界上通用的监测方法和监测技术相对较为成熟,各个国家或者国际合作组织都积累了相当丰富的监测资料和降水资料,为降水污染和大气污染的研究奠定了基础。在我国,虽然国家采取了很多措施控制我国的酸雨问题,但是我国的酸雨区

仍在扩大^[1]，仍然存在许多问题有待于进一步探讨，比如：

(1) 海拔较高的地区受附近地面污染源的影响较小，而且在高空尤其是在边界层与自由对流层的过渡层高度大气湍流运动显著，有利于污染物的传输和扩散，高山地区的降水化学特征可以反映出区域性的大气质量特征，因此，对高山地区降水化学的研究有助于研究区域性的大气污染状况。但是到目前为止，绝大部分的降水化学研究都集中在某一城市或郊区，有关高山上降水污染的研究还很少，而且已经报道的有关泰山的降水数据都是十年前的观测结果。另外，由于监测条件的限制，能做到对高山降水进行长期监测的就更少了。

(2) 目前，我国对降水化学的研究多注重降水化学的组成特征、离子浓度、酸度的定性描述，而很少注意作统计分析；污染物来源方面的研究多注重分析不同类型的污染源，而很少注意分析同一地点不同方向上降水的化学特征和同类污染源的不同贡献。在这一方面，欧美等国已经开始了一些有益的探索。

(3) 对降水污染的整体认识和重视程度不够。降水污染问题不仅表现为酸雨问题，还包括其它污染物，如氨氮、金属离子、有机酸等。多年来，人们一直重视酸雨问题的研究，虽然已逐渐认识到降水酸度是各种污染物综合作用的结果，但目前对降水监测的指标仅仅局限于酸雨中八大离子的测定，对降水中的痕量污染物如：金属离子、有机酸等的监测还很少，这就很难准确地说明降水的污染特征。

1.4 研究目的和主要内容

本项目的研究目的也就是创新点包括以下几个方面：

(1) 近十年来，还没有关于华北和华东地区降水背景点监测的项目，泰山地处华北平原，位于华东地区北部，由于海拔较高，极顶刚好处于大气边界层向自由对流层过渡的高度层，大气湍流运动显著，有利于污染物的传输和扩散，另一方面，由于泰山相对高差较大，受山体阻隔，附近地面污染源对山顶大气环境质量影响较小，因此，泰山降水的离子组成具有区域代表性，可以作为整个华北和华东地区降水监测的背景点。山下观测点同时进行降水化学观测，山上和山下进行对比分析。

(2) 本项目逢雨、雪必测，共在泰山山上进行 24 个月的降水观测，在山下观测点采集泰山山下降水样品一年。国内像这种定点长期观测，获得全年高山和

高山下降水监测数据的事例还不多见。

(3) 国内对降水化学的研究多集中在对降水常规化学分析方面, 能够对其多种重金属同时进行观测在我国尚未进行。同时所得监测数据可同时对泰山地区的降水进行时间和空间的分析, 分析山上与山下两观测点的关系。

研究的主要内容包括:

(1) 降水的测定分析项目包括电导率、pH 值、常规离子 (F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})、有机酸 (甲酸、乙酸和草酸), 以及重金属 (Zn、Fe、Al、Mn、Pb、Cu、As、Ni、Cd 以及 Cr)。

(2) 实验记录泰山山上 2005 年 1 月~2006 年 12 月间以及山下 2006 年 1 月~2006 年 12 月降水的基础数据和气象数据, 主要分析降水的 pH 值分布情况、各种离子和重金属的浓度以及变化情况, 分析泰山地区降水的化学特征的时间和空间变化。

(3) 通过相关性分析和聚类分析等统计分析方法, 分析降水中各种离子和重金属相互间的关系以及山上与山下两个观测点降水的关系。

第 2 章 实验条件及方法

2.1 观测站点

泰山位于山东省中部，地处欧亚大陆的东部边缘，东亚地区的中西部，绵亘于泰安、济南、淄博三市之间，南麓始于泰安城，北麓止于济南市，约跨于北纬 $36^{\circ}11' \sim 36^{\circ}31'$ ，东经 $116^{\circ}50' \sim 117^{\circ}12'$ ，东西长约 200km，南北宽约 50km，总面积 426km^2 。主峰玉皇顶海拔 1545m，为山东省内的最高山，也是华北平原太行山以东海拔最高的山，山脉大致呈 WSW-ENE 走向，泰山山脚与山顶的相对高差达 1400m，地处北暖温带季风气候区，高空处于西风环流，同时受东亚季风环流的强烈影响，加上自身地形条件的独特性，山顶气候与同处泰山山麓的泰安和济南区域的气候迥然不同。泰山山顶无明显的四季划分，只有冬半年和夏半年之分，年均气温 5.3°C ，比泰安市区平均温度偏低 7.5°C ，雨量偏多，年均降水量 1124.6mm，属半高山湿润性气候。植被茂密，种类繁多，地带性植被类型为暖温带落叶阔叶林，覆盖率达 90% 以上；地层主要由混合岩、混合花岗岩、各种片麻岩以及侵入的火成岩（如：伟晶岩）构成；土壤类型主要有棕壤、山地暗棕壤和山地灌丛草甸三类，多呈弱酸性。因此，虽然山顶常年风速较大（年均风速 6.5m/s ），但不会出现因地面扬尘造成的沙尘现象，对山顶大气颗粒物浓度的贡献不会太大。泰山山下观测点位于山脚下的泰安市农业气象试验站模拟场内，东经 $117^{\circ}09'$ 、北纬 $36^{\circ}10'$ 。泰安市区四季分明，雨量集中，全市年平均降水量 688.3mm，由于受泰山、徂徕山地形影响，风向多为东北偏东风，一年四季除夏季多为东北风外，其他三季均以东北偏东风为主。

两个采样点分别设在泰山极顶东南侧的泰山气象站内和泰安市农业气象试验站模拟场内。泰山气象站是竺可桢建立的我国第一座永久性高山气象站，始建于 1932 年，于 1936 年 6 月竣工，至今已有七十年的历史。目前，气象站内设有专门的大气监测场，地势开阔，场内除必要的气象监测设备外没有高大的树木、建筑物等障碍物；泰山是华北平原上最为著名的旅游景点之一，又拥有“世界自然与文化双重遗产”的美誉，常年游客不断，据统计，每年中外游客达 500 万人次，尤其是每年的 5 月至 9 月这段时间，是旅游高峰期，但泰山气象站内每年除固定的少数几个工作人员外，并无外人到访，因此，采集的水样不会受到附近污染源的直接影响。泰安市农业气象试验站前身是泰安专区农场气象站，始建于

1950 年,是山东省唯一的国家一级农业气象试验站。泰安市农业气象试验站海拔 128.6m,位于泰安市南外环路南、西梳洗河东,周围没有大的污染源和主干公路,采样器同样设在气象站的模拟场内,模拟场内区域空旷、平坦,周围几米的范围内没有树木、房屋等障碍物。图 2-1 为山上和山下观测点的相对地理位置图。



图 2-1 山上和山下观测点相对地理位置图

2.2 样品的采集与贮存

2.2.1 样品的采集

降水采样器的选择和使用方法均遵循中华人民共和国国家标准——大气降水样品的采集与保存 GB13580.2-92 (1993 年 3 月 1 日实施)、中华人民共和国环境保护行业标准 HJ/T165-2004——酸沉降监测技术规范(2004 年 12 月 9 日实施)和东亚地区酸沉降监测技术指南中的相关规定^[60-62]。

本项目降水采样器采用国家标准规定的手动采样器。山上和山下的采样器相同,均为直径为 50cm 的聚乙烯桶,放置的相对高度为 1.5m。山上采样时间为 2005 年 1 月~2006 年 12 月,山下采样时间为 2006 年 1 月~2006 年 12 月。观测期间,每次降水事件开始,立即将备用的聚乙烯塑料袋套在聚乙烯塑料桶上,并记录采样时间。为避免干沉降的影响,当降水停止时立刻取回装有雨水或雪样的聚乙烯塑料袋。对降水量大于 1.0mm 的降水场次,逢雨、雪必测。每次按降水事件采集样品,从降雨或降雪开始至结束的全过程视为一次降水事件,

一次降水事件视为一个样品,当两次降水的时间间隔不超过 4 小时时视为同一个样品。

样品采集后,立即取少量样品测定降水样品的电导率和 pH 值,其余样品用冷藏盒在 24 小时内送至实验室。采样器附近设置一雨量计,同时测定每次降水的雨量。

2.2.2 样品处理

样品采集后,在 24 小时运送至分析实验室。雨量小于 1mm 的样品丢弃。符合条件的样品首先用称量法称重,然后再取约 30ml 样品测定其 pH 值和电导,剩余水样用 0.45 μ m 的滤膜过滤后,分为两部分,其中一部分测定常规化学项目(K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-)和有机酸(甲酸、乙酸和草酸)。另外一部分按照 1ml HNO_3 /100ml 水样的比例酸化(HNO_3 为优级纯,上海国药),密封于聚乙烯塑料小瓶中于 4 $^{\circ}C$ 条件下保存,用于重金属的分析。

2.3 化学分析

样品经处理后,需要进行 pH 值、电导率、常规化学成分分析和重金属元素的分析。具体分析方法如下:

(1) pH 值: pH320 型 (Mettler Toledo Delta320) pH 计 (精确度为 0.01) 测定,每次使用前分别用 pH 值为 4.00 和 7.01 的校正液进行校正。

(2) 电导率: 电导率用 D326 型 (Mettler Toledo Delta326) 电导率仪测定,每次使用前分别在空气和电导率为 1413 μ S/cm 的氯化钾溶液中进行校正。

(3) 常规化学成分: 主要的阴、阳离子 (F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+})。阴、阳离子 (除 HCO_3^- 之外) 均用离子色谱 (DIONEX Model ICS-2500) 分析,测定阴离子时用 AS11-HC 型分析柱和阴离子自生抑制器 (ASRS_4mm),淋洗液为 50mmol 和 2 mmol 的 NaOH 溶液,淋洗速度为 1.00ml/min,采用梯度洗脱的方法分析;阳离子用 CS12-HC 型分析柱和阳离子自生抑制器 (CSRS_4mm) 进行分析,用浓度为 300mmol 的甲磺酸作淋洗液,淋洗速度为 1.00ml/min,采用等度的方法。在阴、阳离子的分析过程中所采用的进样器均为 1000 μ l 的一次性无菌注射器,定量管为 25 μ l; HCO_3^- 的浓度根据 pH 值计算。

(4) 有机酸：甲酸、乙酸和草酸。有机酸分析同样采用离子色谱分析，同阴离子同时进行，采用 DIONEX Model ICS-2500，梯度洗脱方法同阴离子分析。

(5) 重金属元素：分析元素 Zn、Fe、Al、Mn、Pb、Cu、As、Ni、Cd 以及 Cr。所有目标元素的测定均使用 ICP-MS (Agilent 7500a)，分析方法参考欧洲 EMEP 分析方法^[40]。元素定量方法采用内标法，内标物质为：Sc、Ge、In 和 Bi。

2.4 数据质量保证和质量控制

2.4.1 采样器的清洗

样品采集使用的聚乙烯塑料袋、过滤用滤膜以及贮存使用的聚乙烯塑料瓶在使用前均需经过严格处理。采样用聚乙烯塑料袋和塑料小瓶需用 10% 的 HCl 浸泡 48 小时，然后用超纯水清洗数次后，放在密封袋中保存或者运送至采样点^[60,61]。滤膜在使用前先用超纯水 (Millipore, $\Omega=18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) 浸泡一天，烘干后备用。使用时，先过滤 300ml 超纯水后再进行水样的处理。采集测定 pH 值和电导率的水样的采样塑料袋不需要用酸浸泡，以免影响样品 pH 值分析。

2.4.2 试验空白

用 500ml 超纯水模拟降水的整个采样、处理和分析过程。将 500ml 超纯水均匀撒在采样袋中，立即将袋子取回，密封后，运送至分析实验室。空白样品处理、贮存及分析过程同真实的降水样品相同。

本实验采用的采样器为食品级无色聚乙烯塑料袋，样品采样器在使用前均使用超纯水浸泡处理。但是为了提高实验结果的准确度和精密度，整个观测期间内定期做降水样品空白实验。夏季降水频率高时，每 5 个样品作一次样品空白，冬季一般每场雨作一次样品空白。

2.4.3 化学处理的质量控制

样品化学分析过程中的质量控制和质量保证至关重要，对样品分析采用离子平衡检验和电导率检验对分析过程进行质量保证。

根据溶液电中性的原理，降水中各种阴、阳离子应保持平衡，即理论上降水中阴离子的总浓度与阳离子的总浓度之比应该等于 1，但由于实际操作中并不能把降水样品中所有的离子全部监测出来，而且实验过程存在一定的实验误差，所以二者的比值往往并不能恰好等于 1，传统上一致认为当二者的比值在

0.80~1.20 之间时, 监测项目较为完整, 且监测结果比较准确。但这种检验方法不适用于离子浓度偏高(离子总浓度高于 $500\mu\text{eq/l}$) 和偏低(离子总浓度低于 $50\mu\text{eq/l}$) 的降水情况。东亚酸沉降监测网于 2000 年出版了东亚地区酸沉降监测技术指南, 为酸沉降的数据质量控制提出了两种新的检验方法, 即: 阴、阳离子浓度平衡检验 (R_1) 和电导率平衡检验 (R_2)^[63]。我国依据该技术指南于 2004 年颁布的中华人民共和国环境保护行业标准 HJ/T165-2004——酸沉降监测技术规范也明确规定了这两种数据质量检验方法。如果 R_1 、 R_2 的计算结果均在其允许的参考标准之内, 即可认为降水中的主要离子已全部被监测出来, 且监测结果较为准确, 可以用于离子组成的特征分析, 否则要对该样品重新进行分析。如果样品经过反复测定后发现离子平衡检验和电导率检验结果仍不能满足 R_1 、 R_2 值的参考标准, 但各次监测结果之间的差别均 5% 之内, 则要给出合理的解释对此加以说明。 R_1 和 R_2 的具体计算公式如下:

$$R_1(\%) = \frac{C-A}{C+A} \times 100 \quad (1)$$

$$R_2(\%) = \frac{\lambda_c - \lambda_m}{\lambda_c + \lambda_m} \times 100 \quad (2)$$

式中, C —阳离子的总当量浓度, $\mu\text{eq/l}$;

A —阴离子的总当量浓度, $\mu\text{eq/l}$;

λ_m —水样的实测电导率, mS/m ;

λ_c —水样的计算电导率, 计算公式为: $\lambda_c = \sum C_i \lambda_i^0 \times 10^{-4}$, mS/m ;

其中, C_i —水样中第 i 个离子的浓度, $\mu\text{eq/l}$;

λ_i^0 —水样中第 i 个离子在 25°C 无限稀溶液中的摩尔电导率, Scm^2/mol 。

当 pH 值大于 6 且 R_1 明显大于零时, 在计算 R_1 、 R_2 时考虑 HCO_3^- 的影响。

在离子总浓度的不同范围内, R_1 和 R_2 值的参考标准如表 2-1 和表 2-2 所示。

表 2-1 R_1 值参考标准

$C+A$ ($\mu\text{eq/l}$)	R_1 (%)
<50	± 30
$50\sim 100$	± 15
>100	± 8

表 2-2 R_2 值参考标准

λ_m (mS/m)	R_2 (%)
<0.5	± 30
$0.5\sim 3.0$	± 13
>3.0	± 9

2.5 数据的处理

为消除不同电荷和降水量对离子浓度造成的影响,各种离子浓度的单位均由 mg/l 转化成 $\mu\text{eq/l}$, H^+ 的当量浓度根据相应 pH 值计算,计算公式均按照我国酸沉降监测技术规范 and EANET 的标准进行。具体计算公式如下:

$$C_{ji}(\mu\text{eq/l}) = \frac{C_{ji}(\text{mg/l}) \times e_i}{M_i(\text{g/mol})} \times 10^3 \quad (3)$$

$$C_{\text{H}^+}(\mu\text{eq/l}) = \frac{10^{6-\text{pH}}}{1.008} \quad (4)$$

式中: C_{ji} —第 j 次降水中第 i 种离子的浓度;

M_i —第 i 种离子的摩尔质量;

e_i —第 i 种离子所带的电荷数。

各种离子浓度的平均值均采用雨量加权法进行处理, pH 的雨量加权均值以 H^+ 浓度的雨量加权均值计算。其具体的计算公式如下:

$$\overline{C_i}(\mu\text{eq/l}) = \frac{\sum_{j=1}^n C_{ji}(\mu\text{eq/l}) \times V_j}{\sum_{j=1}^n V_j} \quad (5)$$

式中: $\overline{C_i}$ —第 i 种离子的雨量加权均值浓度;

C_{ji} —同上;

V_j —第 j 次的降水事件的沉降量;

n —降水事件次数。

2.6 数据的分析

使用数理计分析方法可以了解降水化学组成中各种离子之间的相互关系以及差别,并分析影响各种离子的主要来源,因此,根据需要这里采用的统计分析方法主要有:相关性分析、聚类分析。

相关性分析:相关性分析是研究变量间密切程度的一种常用统计方法。线性相关分析研究的是两个变量间线性相关关系的程度,用相关性系数来表示,可分为一元线性相关分析和多元线性相关分析。相关性系数是描述这种线性关系的程度和方向的统计量,一元线性相关分析是分析多个变量间的两两相关关系及相关性程度,而多元线性相关分析是分析一种变量和其它多个变量之间关系的,因此,本文采用一元线性相关分析法来研究各种离子之间的相互关系,并以相关系数矩阵的形式表示。

聚类分析:聚类分析又称群分析,是研究样品或指标分类问题的一种多元统计方法。对样品的分类称为 Q 型聚类分析,对变量的分类称为 R 型聚类分析,本文采用的是 R 型聚类分析。R 型聚类分析是根据一批样品的多个观测指标,具体找出一些能够度量样品或指标之间的相似程度的统计量,以这些统计量为划分类型的依据,把一些相似程度较大的样品或指标聚合为一类,把另外一些彼此之间相似程度较大的样品或指标又聚合为另外一类,关系密切的聚合到一个小的分类单位,关系疏远的聚合到一个大的分类单位,直到把所有的样品或指标都聚合完毕,把不同的类型一一划分出来,形成一个由小到大的分类系统,最后再把整个分类系统用图表示出来。包括系统聚类法、有序样品聚类法、动态聚类法、模糊聚类法、图论聚类法、聚类预报法等。其中系统聚类分类法是目前使用得较为广泛的一种方法。

第3章 结果与讨论

本项目的观测地点为中国泰山玉皇顶(海拔 1545m)和山东泰安农业气象试验站(海拔 128.6m)。山上观测时间为 2005 年 1 月~2006 年 12 月,山下观测时间为 2006 年 1 月~2006 年 12 月。观测期间两个观测点共采集样品 111 个,包括山上观测点样品 78 个和山下观测点样品 33 个。样品采集后经过不同的前处理后分别进行 pH 值、电导率、常规项目(F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})、有机酸(甲酸、乙酸和草酸)以及重金属元素(Al、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Pb)的分析。由于部分样品降水量较少,所以重金属分析只包括山上站点 75 个样品,山下站点 33 个。表 3-1 为山上 78 场降水情况纪录表,其中前 43 场为 2005 年降水,44~78 号为 2006 年山上降水。表 3-2 为山下 2006 年降水情况纪录表。

3.1 数据检验

数据处理过程中的质量保证和质量控制主要通过测定阴阳离子平衡和电导率平衡来实现。

阴阳离子平衡和电导率平衡的检验标准即 R_1 和 R_2 的值是随着降水中离子浓度的变化而改变的,我国及世界其他酸沉降观测组织对于降水中离子平衡的取值范围要求并不相同,其中以我国国家标准和东亚酸沉降监测网的标准最为严格,作者在对降水数据进行处理的过程中,对降水离子平衡取值范围按照不同的降水类型进行了计算^[64],计算结果比我国国家标准以及其他国家或者观测组织制定的标准严格,即作者计算的 R_1 的值小于国家标准规定值,但是为了本文数据同我国其他地区降水数据的统一,本文仍然采用我国的国家标准对数据进行质量控制。

根据降水样品中分析的各种离子的浓度(包括 pH 值以及根据 pH 值计算的 HCO_3^- 的浓度,以及可检出的有机酸的浓度)和电导率测量值计算检验参数 R_1 和 R_2 ,将山上和山下的降水样品的 R_1 和 R_2 计算结果列于表 3-3 和表 3-4。与国家的标准进行比较,将其变化情况用图 3-1 和图 3-2 所示。阳离子浓度总和 C 和阴离子浓度总和 A(包括有机酸)的单位为 $\mu eq/l$, λ_c 和 λ_m 的单位为 mS/m。

表 3-1 山上海水情况记录表

编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
日期	2.14	2.15	2.17	4.6	4.9	4.19	5.5	5.10	5.15	5.16	5.21	6.9	6.20	6.21	6.25	6.30	7.1	7.2	7.3	7.12
类型	雪	雪	雪	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雨
编号	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
日期	7.23	7.24	7.31	7.31	8.1	8.5	8.6	8.7	8.10	8.11	8.17	8.17	8.29	9.2	9.15	9.18	9.27	10.1	10.2	10.6
类型	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雨
编号	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
日期	10.20	11.13	12.30	1.19	1.30	2.5	2.27	4.3	4.21	4.28	5.5	5.11	5.21	5.25	5.26	6.14	6.21	6.21	6.26	6.29
类型	雨	雨	雪	雪	雨	雪	雪	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雨
编号	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78		
日期	7.2	7.3	7.5	7.10	7.18	7.28	7.29	7.31	8.3	8.5	8.14	8.25	8.25	8.28	8.30	9.4	11.25	12.6		
类型	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雪		

表 3-2 山下降水情况记录表

编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
日期	1.30	2.5	2.6	2.27	4.3	4.28	5.5	5.11	5.21	5.26	6.14	6.21	6.21	6.26	6.29	7.2	7.3	7.5	7.10
类型	雪	雪	雪	雪	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雨

编号	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
日期	7.29	7.31	8.4	8.5	8.25	8.26	8.28	8.29	8.30	9.4	10.19	11.25	12.6						
类型	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雨	雪						

表 3-3 山上降水的离子平衡 R_1 和电导率平衡 R_2

编号	C	A	R_1	λ_c	λ_m	R_2	C+A
1	191.12	187.79	0.88	2.80	2.85	-0.89	378.91
2	44.59	42.88	1.96	0.71	0.74	-1.97	87.47
3	354.09	302.83	7.80	4.33	4.67	-3.79	656.92
4	494.99	464.23	3.21	6.85	8.14	-8.61	959.22
5	209.68	202.46	1.75	3.00	3.08	-1.30	412.14
6	313.21	272.76	6.90	4.19	4.38	-2.25	585.97
7	174.81	165.52	2.73	2.48	2.94	-8.50	340.33
8	737.33	634.13	7.52	9.60	9.41	1.02	1371.46
9	163.74	145.41	5.93	2.34	2.61	-5.52	309.15
10	61.31	57.19	3.47	0.94	1.04	-5.32	118.50
11	286.69	271.70	2.68	4.08	3.58	6.50	558.39
12	906.28	888.80	0.97	13.00	12.07	3.72	1795.08
13	471.18	431.77	4.36	6.50	6.81	-2.31	902.95
14	584.47	438.40	14.28	7.03	7.18	-1.05	1022.87
15	143.23	126.99	6.01	2.50	2.35	3.07	270.22
16	278.57	242.19	6.99	3.74	3.98	-3.11	520.76
17	492.59	377.64	13.21	5.38	5.33	0.51	870.23
18	60.52	52.91	6.71	1.22	1.04	7.86	113.43
19	262.20	243.52	3.69	3.93	3.6	4.34	505.72
20	300.97	263.86	6.57	4.03	3.97	0.80	564.83
21	239.16	204.31	7.86	2.98	2.75	4.06	443.47
22	186.24	173.18	3.63	4.20	3.71	6.23	359.42
23	313.17	326.90	-2.15	7.72	7.28	2.91	640.07
24	267.11	251.19	3.07	6.38	5.38	8.49	518.3
25	186.94	160.44	7.63	2.58	2.49	1.68	347.38
26	718.78	680.14	2.76	17.71	12.88	15.79	1398.92
27	94.83	93.17	0.88	1.82	1.73	2.66	188
28	109.33	109.69	-0.17	1.71	1.72	-0.26	219.02
29	292.16	300.79	-1.46	6.52	5.88	5.18	592.95
30	371.85	386.87	-1.98	8.01	7.69	2.06	758.72
31	238.19	207.95	6.78	3.32	3.16	2.42	446.14
32	100.59	96.62	2.01	2.08	1.9	4.57	197.21
33	246.93	252.06	-1.03	3.91	3.76	1.98	498.99
34	347.76	388.81	-5.57	9.33	9	1.80	736.57
35	141.58	154.60	-4.40	3.87	3.55	4.26	296.18
36	218.56	244.80	-5.66	6.10	5.97	1.06	463.36
37	78.01	87.54	-5.75	2.01	1.97	1.09	165.55
38	158.32	167.33	-2.77	2.36	2.41	-0.96	325.65
39	205.65	219.84	-3.33	3.29	3.22	1.15	425.49
40	45.17	45.79	-0.68	1.00	0.95	2.41	90.96
41	193.16	173.42	5.39	2.98	2.71	4.79	366.58

42	711.37	563.04	11.64	8.77	8.11	3.90	1274.41
43	187.78	172.74	4.17	5.30	4.45	8.72	360.52
44	678.32	617.65	4.68	9.14	10.32	-6.08	1295.97
45	268.62	265.77	0.53	4.44	4.27	1.92	534.39
46	521.55	467.48	5.47	6.58	5.83	6.07	989.03
47	79.17	69.42	6.56	0.99	1.17	-8.50	148.59
48	340.42	340.15	0.04	5.11	4.45	6.89	680.57
49	754.60	536.31	16.91	8.16	7.84	2.00	1290.91
50	1224.34	1094.06	5.62	15.16	12.76	8.58	2318.4
51	152.00	158.95	-2.23	2.22	2.15	1.61	310.95
52	431.65	407.60	2.87	5.89	5.45	3.87	839.25
53	187.17	172.06	4.20	2.64	2.42	4.34	359.23
54	673.59	1051.61	-21.91	13.19	12.05	4.52	1725.2
55	301.72	319.32	-2.83	5.43	4.98	4.35	621.04
56	332.64	351.70	-2.79	4.85	4.46	4.20	684.34
57	255.33	276.98	-4.07	5.21	5.49	-2.57	532.31
58	165.16	195.79	-8.49	4.59	4.64	-0.56	360.95
59	789.49	752.06	2.43	10.31	10.00	1.55	1541.55
60	270.21	250.34	3.82	3.72	3.42	4.18	520.55
61	803.94	849.81	-2.77	11.72	11.12	2.62	1653.75
62	134.57	140.99	-2.33	2.57	2.20	7.78	275.56
63	331.01	327.55	0.53	4.58	4.56	0.26	658.56
64	187.09	167.93	5.39	3.11	3.01	1.60	355.02
65	1121.22	1210.73	-3.84	17.27	16.53	2.18	2331.95
66	136.79	122.98	5.31	1.84	2.09	-6.35	259.77
67	304.42	287.73	2.82	4.17	4.11	0.73	592.15
68	283.30	199.66	17.32	3.10	3.31	-3.20	482.96
69	140.29	151.94	-3.98	3.17	3.31	-2.18	292.23
70	301.17	277.69	4.06	7.17	6.19	7.35	578.86
71	955.03	1103.56	-7.22	20.30	18.64	4.26	2058.59
72	218.16	203.82	3.40	4.95	4.57	4.04	421.98
73	160.59	152.42	2.61	3.68	3.37	4.46	313.01
74	192.70	220.43	-6.71	5.61	5.22	3.61	413.13
75	161.41	165.57	-1.27	4.99	4.83	1.60	326.98
76	373.28	421.19	-6.03	8.88	8.24	3.76	794.47
77	74.81	76.17	-0.90	1.50	1.28	8.03	150.98
78	297.84	292.84	0.85	7.05	6.04	7.70	590.68

表 3-4 山下降水离子平衡 R_1 和电导率平衡 R_2

序号	C	A	R_1	λ_c	λ_m	R_2	C+A
1	201.86	212.37	-2.54	3.29	3.14	2.34	414.24
2	396.32	416.46	-2.48	6.95	6.80	1.11	812.78
3	548.19	520.00	2.64	8.77	7.65	6.80	1068.19

4	436.92	372.76	7.92	5.42	5.14	2.66	809.69
5	358.83	418.15	-7.63	6.00	6.65	-5.16	776.98
6	956.95	941.67	0.81	12.45	10.56	8.20	1898.62
7	424.26	489.89	-7.18	6.53	6.75	-1.64	914.15
8	765.10	652.29	7.96	9.61	8.31	7.27	1417.39
9	280.71	288.12	-1.30	4.56	4.20	4.08	568.83
10	730.96	703.87	1.89	9.82	8.57	6.80	1434.83
11	370.47	416.30	-5.83	6.79	5.93	6.79	786.76
12	484.42	475.70	0.91	7.33	6.94	2.77	960.12
13	381.31	419.74	-4.80	9.61	8.35	7.02	801.05
14	236.06	234.35	0.36	3.70	3.68	0.29	470.40
15	216.59	213.13	0.81	3.08	3.11	-0.49	429.72
16	853.54	996.05	-7.71	15.04	13.53	5.27	1849.59
17	154.87	136.08	6.46	2.33	2.14	4.18	290.95
18	556.38	532.89	2.16	7.73	6.95	5.31	1089.27
19	540.45	617.07	-6.62	8.35	7.68	4.20	1157.52
20	136.61	133.68	1.08	2.04	1.87	4.42	270.28
21	188.88	186.17	0.72	2.71	2.83	-2.12	375.05
22	115.75	120.03	-1.82	1.98	1.71	7.42	235.78
23	150.85	162.23	-3.64	3.52	3.43	1.29	313.06
24	648.35	673.95	-1.94	10.52	9.75	3.80	1322.29
25	149.94	130.66	6.87	3.24	2.98	4.23	280.60
26	227.73	227.30	0.09	4.61	4.25	4.05	455.03
27	262.55	280.58	-3.32	7.40	6.83	3.98	543.13
28	289.43	313.18	-3.94	9.74	8.74	5.42	602.61
29	328.39	347.47	-2.82	10.91	10.25	3.12	675.86
30	1403.94	1595.22	-6.38	29.94	26.20	6.67	2999.16
31	617.74	590.61	2.25	8.97	7.70	7.61	1208.34
32	199.01	197.97	0.26	4.71	4.11	6.85	396.98
33	309.10	293.63	2.57	9.58	8.66	5.05	602.73

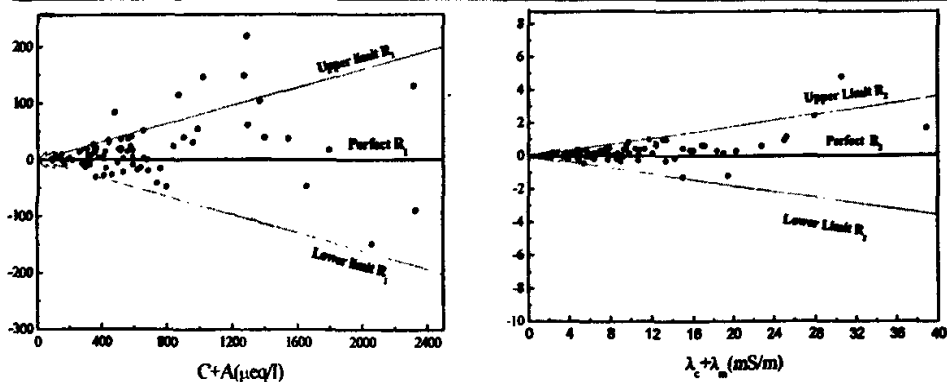
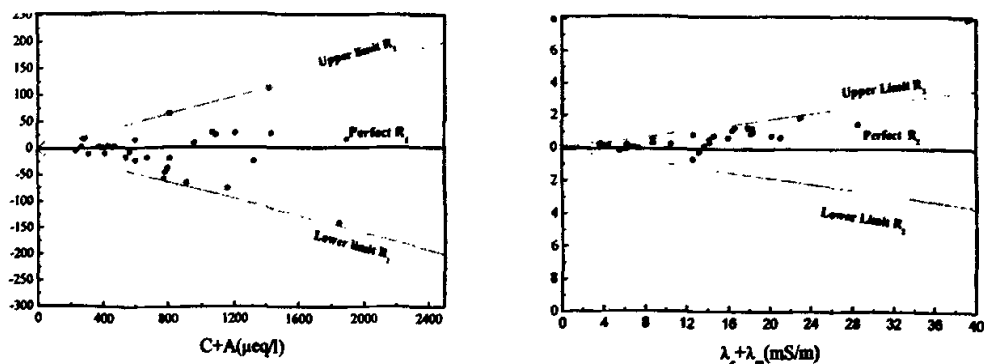


图 3-1 山上降水离子平衡 (R_1) 和电导率平衡 (R_2) 的分布情况


 图 3-2 山下降水离子平衡 (R_1) 和电导率平衡 (R_2) 的分布情况

从表 3-3 和表 3-4 以及图 3-1 和图 3-2 可以看出,本项目的分析数据质量较好,111 个(山上 78 个,山下 33 个)实验分析数据中有 8 个样品不符合离子平衡或者电导率平衡的标准,分别为 s-20050621、s-20050701、s-20050805、s-20051113、s-20060421、s-20060525、s-20060621-2、s-20060731,全部为山上降水样品。从两个表中可以看出,检验不合格样品的 R_1 和 R_2 的值与国家标准差别较大,通过反复测定样品的 pH 值,电导率以及其他常规离子,发现各次样品分析所得结果之间的标准偏差很小,这种分析过程中的差别是实验结果误差所允许的,说明在样品分析过程中数据是准确的,但是每次分析的结果都不能达到离子平衡或者电导率平衡,因此得出结论是样品阴阳离子平衡检验或者电导率平衡检验不合格的样品可能都是由于样品中有未检出的可溶性的离子存在。将重金属分析结果按照每种元素的常见价态加入离子平衡检验计算过程,发现有部分样品的 R_1 和 R_2 检验合格。说明泰山地区的降水中重金属元素的浓度不容忽视,但是由于重金属分析所得的结果为重金属的总浓度,并且每种重金属的价态不唯一,所以本文的数据检验中并没有加入重金属,而仅包括常规离子和有机酸,即表 3-3 和表 3-4 中 C 指的是所有阳离子 (NH_4^+ 、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 H^+) 之和, A 指的是所有阴离子以及有机酸 (F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、甲酸、乙酸和草酸) 之和。

3.2 降水量

山上观测点 05、06 年的月降水量变化情况见图 3-3。

2005 年 1 月~2006 年 12 月,山上有效降水共 78 场次,所有场次的降水总量为 1947.5 mm,其中 2005 年样品 43 个,雨量 1204.4mm,2006 年样品 35 个,雨量 743.1mm。

06 年与 05 年降水量的变化趋势相似, 雨量均集中在 5~9 月份。但与 2005 年相比, 2006 年观测地区的雨量明显减少, 特别是 6 月、7 月和 9 月份。

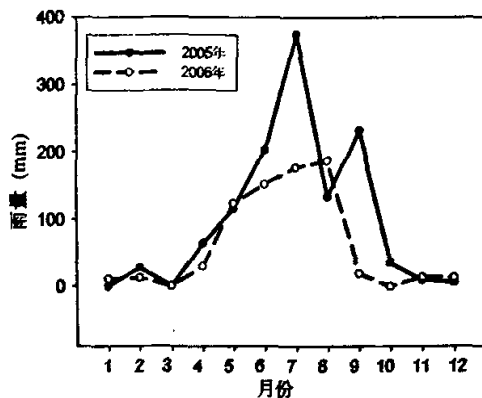


图 3-3 泰山降水量月分布图

泰山山下观测点 2006 年共有有效降水 33 场次, 33 场次降水的雨量为 536.5mm, 低于泰安市年降水量的平均值 688.3mm。2006 年泰山山上与山下的降水量比较见图 3-4。

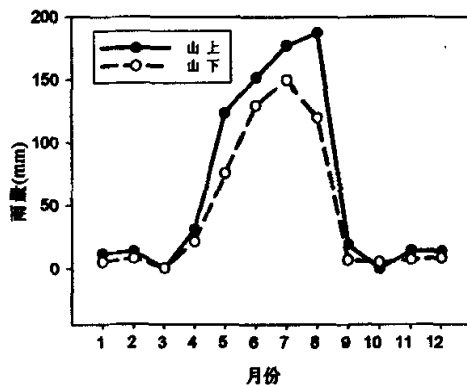


图 3-4 山上和山下观测点月降水量的比较

山上观测点和山下观测点在 2006 年的月降水量的变化趋势相似, 降水量较多的月份主要集中在 5~8 月, 月降水量在 50~200mm 之间, 这几个月的降水分别占全年降水量的 86.2% 和 88.6%, 1~3 月和 10~12 月中, 两观测点降水量都很少, 平均每个月发生 1~2 次降水, 降水最少的月份为 3 月, 山上与山下均没有降水事件发生。

3.3 pH 值

降水的酸度一般通过 pH 值来反映, 酸度的大小又间接的反映了降水对当地环境的影响程度。酸性越强, 对环境的影响越大。

图 3-5 为 2005~2006 年泰山山上观测点 78 场降水（图 a）和 2006 年山下观测点 33 场降水（图 b）的酸度情况。

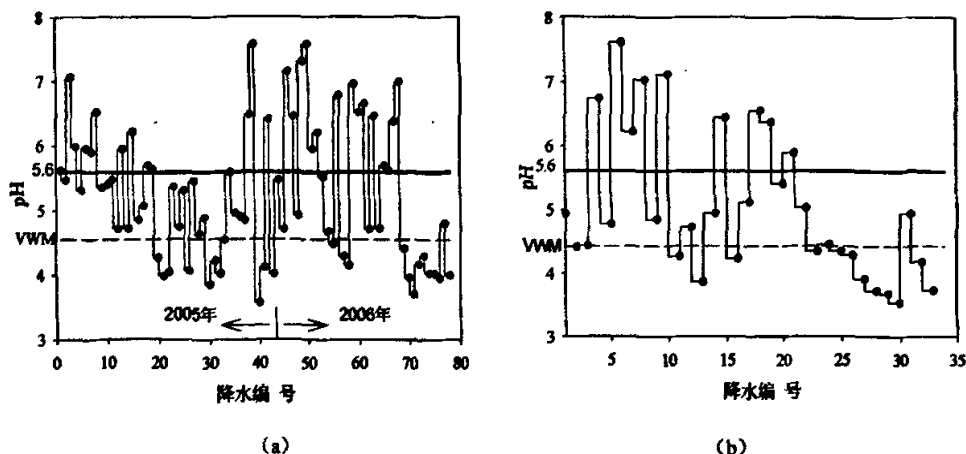


图 3-5 山上和山下降水的 pH 值分布

2005~2006 年山上降水的 pH 变化范围为 3.57~7.58, 加权均值为 4.55。78 场降水中, 酸度低于 5.6 的样品共 49 场, 其中低于 4.5 的共有 22 场, 占全部降水事件的 28.2%。2005 年山上降水 pH 的加权均值为 4.56, 低于 4.5 的降水共 10 场; 2006 年山上降水均值为 4.53, 低于 4.5 的降水共 12 场。

2006 年山下降水 pH 值变化范围为 3.53~7.61, 加权均值为 4.42, 33 场降水中, 酸度低于 5.6 的降水共 24 场, 其中低于 4.5 的降水共 15 场, 占总降水事件总数的 45.5%。

3.3.1 pH 值的时间分布特征

3.3.1.1 季节变化

图 3-6 为山上（图 a）和山下（图 b）降水 pH 值的季节变化图。山上和山下降水的酸度变化规律十分接近, 两观测点的降水在春季 pH 最大, 酸性最弱, 在秋季酸性最强。两观测点冬季降水较秋季酸度有所减小, 但是 pH 都在 4.5 以下, 属于强酸雨范围。

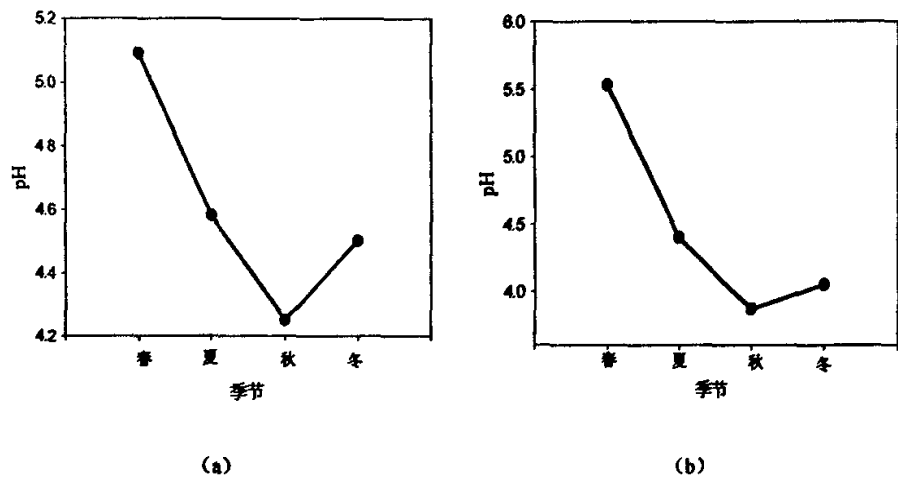


图 3-6 山上和山下降水 pH 值的季节变化

3.3.1.2 年际变化

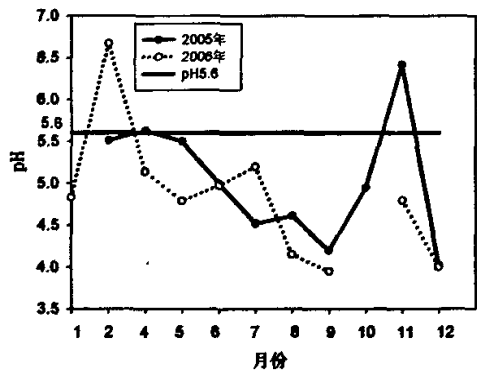


图 3-7 山上降水 pH 值的年际变化

图 3-7 为 2005 年与 2006 年山上降水 12 个月酸度的比较。

图 3-7 表明，2005 年与 2006 年山上降水的酸性较强的时间出现在每年 7~9 月份，pH 最低值均出现在 9 月份，其中 2006 年 9 月山上降水 pH 值为 3.95，是两年里降水酸性最强的时间。2005 年降水酸性最弱是在 11 月份 pH 值为 6.42，而 2006 年降水的最大 pH 值出现在 2 月份，pH 值为 6.67。虽然两年的降水酸度变化规律有差别，但是从 2005 年全年和 2006 年全年的降水酸度的平均值来看，两年的降水酸度基本相当，2005 年降水 pH 值年均值为 4.56，而 2006 年则为 4.53。

3.3.2 山上和山下降水 pH 值的比较

图 3-8 为山上和山下观测点降水 12 个月的 pH 值的比较情况。

从降水酸度的月变化来看, 8、9 和 12 月份两个站点降水的酸性较强, 其中 9 月份降水的平均 pH 值最小, 属于强酸雨, 对环境有严重的影响。2~5 月份降水的 pH 值相对夏季的高, pH 值都在 5.0 以上, 可能与春季我国北方地区的大风和扬尘天气或者沙尘暴天气有关。特别是 2006 年春季, 我国北方地区频繁发生沙尘暴现象, 因而春季降水的 pH 值明显高于夏季的降水。

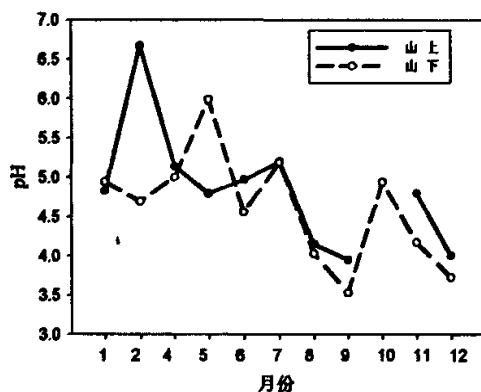


图 3-8 山上和山下降水 pH 值的比较

2006 年, 山上酸性最弱的降水发生在 2 月份, 加权平均 pH 值为 5.66, 高于酸雨的标准值 5.6, 而山下降水 pH 最大时发生在 5 月份。5 月份山下降水的酸度小于山上, 可能是因为山下的大气和降水更容易受到的地面扬尘和沙尘暴天气的影响。其余月份山上降水的 pH 值都比山下偏小或者两者相当。特别是 2006 年 9 月份, 虽然两个站点降水的酸度都很大, 但是山下降水的 pH 值为 3.53, 属于重酸雨, 对环境能够造成极其严重的影响。从年均值上看, 山下降水的 pH 为 4.42, 山上同期为 4.53, 两个站点降水酸度都很大, 山下降水酸度更是比山上大, 属于强酸雨。

3.4 电导率

溶液的电导率值是溶液中所含的所有可溶性离子的综合指标的反映, 它的大小从整体上体现了溶液中离子总浓度的高低。对于降水而言, 样品的电导率直接反映了降水中的离子总浓度, 在一定程度上间接的体现了观测地区的大气污染程度。

图 3-9 为山上 (a) 和山下 (b) 观测点不同场次降水样品电导率的情况。

2005~2006 年, 山上降水的电导率的变化范围为 7.4~186.4 μ S/cm, 均值为 37.79 μ S/cm。其中 2005 年降水的均值为 34.88 μ S/cm, 2006 年降水电导率均值为 42.50 μ S/cm。山下观测点 2006 年降水的电导率的变化范围为 17.1~262 μ S/cm, 均值为 51.59 μ S/cm。

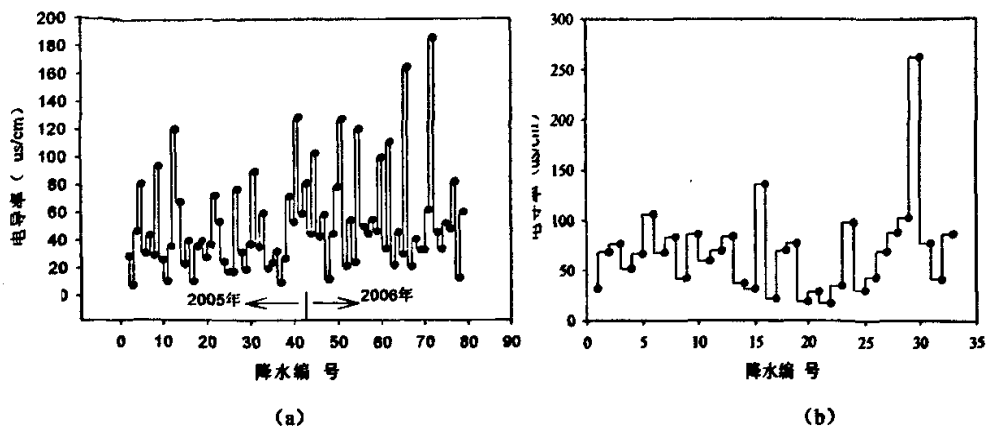


图 3-9 山上和山下降水的电导率分布

3.4.1 电导率的时间变化

3.4.1.1 季节变化

图 3-10 为山上和山下降水电导率的季节变化图。(a) 图表明山上降水导电率在季节间差别不大, 季节变化不十分明显, 冬季和夏季降水导电率较春季和秋季稍微偏小。(b) 图表明山下降水的电导率季节变化规律明显, 夏季电导率最小, 秋季最大, 季节间电导率差别很大, 夏秋两个季节电导率相差 $90\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

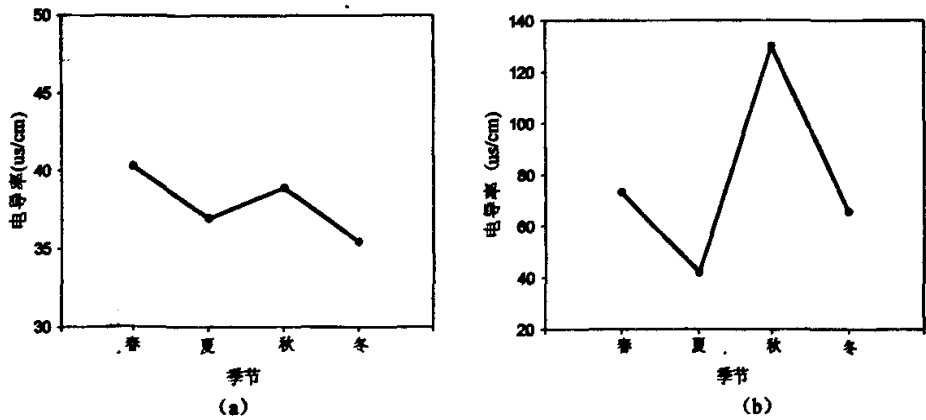


图 3-10 山上和山下降水电导率的季节变化

3.4.1.2 年际变化

图 3-11 为山上 2005 年与 2006 年降水导电率的月变化图。

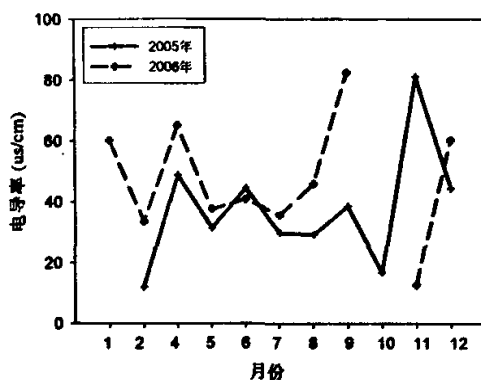


图 3-11 山上降水电导率的年际变化

从总体变化趋势上看, 2005 年和 2006 年降水电导率的月变化规律相似, 夏季和秋季的降水电导率相对冬季和春季偏小。具体的, 2005 年降水的电导率仅仅在 6 月份和 11 月份超过了 2006 年, 其余月份结论相反。因而, 2006 年的年平均电导率为 $42.50\mu\text{S}/\text{cm}$, 大于 05 年的年平均值 $34.88\mu\text{S}/\text{cm}$ 。这可能会与 06 年全年的雨量总体比 05 年偏小有关, 但是 05 年和 06 年 11 月同期的雨量相当, 但是电导率却相差极大, 说明降水的形成会受各种因素的影响。

3.4.2 山上和山下降水电导率的比较

图 3-12 为山上和山下观测点降水 12 个月的电导率的比较情况。

2006 年山上和山下降水电导率相比较, 1 月和 7 月份山上电导率高于山下, 其余各个月份的电导率呈相反的规律。9 月份时两个站点的电导率差别最大, 达到了 $180\mu\text{S}/\text{cm}$, 总体上, 山上电导率的加权平均值为 $42.50\mu\text{S}/\text{cm}$, 山下加权均值为 $51.59\mu\text{S}/\text{cm}$, 表明泰山山下的降水的污染程度大于山上。

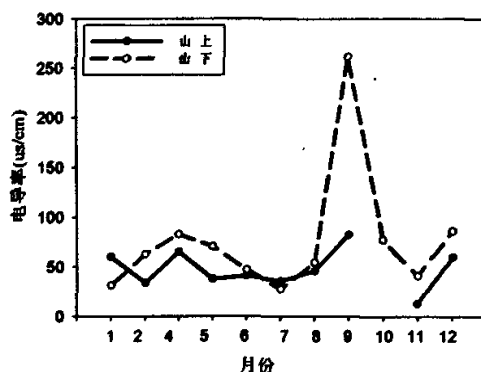


图 3-12 山上和山下降水电导率的比较

3.5 常规离子

表 3-5 山上降水的常规离子浓度

时间	项目	离子浓度 (μeq/l)									
		NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
2005	Max	282.71	63.09	129.97	450.05	64.99	22.12	164.92	-	220.40	488.96
	Min	16.29	0.60	1.48	7.49	0.54	0.89	1.75	-	5.31	23.62
	VWM	89.69	7.48	14.23	59.38	6.67	4.98	14.25	-	34.15	135.93
2006	Max	930.71	29.69	106.40	792.14	61.10	20.36	74.61	4.39	245.50	906.95
	Min	17.97	3.24	1.45	10.84	0.00	1.16	4.18	0.00	8.66	25.90
	VWM	120.13	8.66	8.87	85.89	8.28	4.30	13.52	1.22	44.53	168.21
05-06	VWM	101.30	7.93	12.18	69.50	7.28	4.72	13.97	1.22	38.11	148.25
	比例 (%) *	22.38	1.75	2.69	15.36	1.61	1.04	3.09	0.27	8.42	32.76

*注: 所占比例为离子占有所有阴阳离子总量 ($\text{C}+\text{A}$) 的百分数, 阴离子包括有机酸。

2005~2006 年山上共采集 78 个降水样品, 2005 年和 2006 年分别为 43 场和 35 场。表 3-5 列出了山上观测点 2005 年、2006 年以及整个观测期间降水的离子浓度加权均值、最大值和最小值。2006 年山下共采集 33 场降水, 表 3-6 为山下降水常规离子数据, 表中未列出 H^+ 和 HCO_3^- 浓度。

通过对常规离子的分析, 阴离子中, SO_4^{2-} 变化范围为 23.62~906.95 $\mu\text{eq/l}$, 加权均值为 148.25 $\mu\text{eq/l}$, 是浓度最大的阴离子, 占阴离子比例为 65.58%, 其次为 NO_3^- , SO_4^{2-} 和 NO_3^- 是降水中主要的阴离子, 分别占总离子浓度的 32.76%、8.42%, 阴离子的浓度大小顺序为: $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{F}^- > \text{HCO}_3^- > \text{NO}_2^-$ 。阳离子中 NH_4^+ 变化范围为 16.29~930.71 $\mu\text{eq/l}$, 均值 101.30 $\mu\text{eq/l}$, 是最主要的阳离子, 占阳离子比例为 44.73%, 其后为 Ca^{2+} , NH_4^+ 与 Ca^{2+} 它们所占的比例分别为 22.38% 和 15.36%, 阳离子浓度的大小顺序为: $\text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ 。除 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 外, 其他离子所占比例均在 4% 以下。

表 3-6 山下降水的常规离子浓度

时间	项目	离子浓度 (μeq/l)									
		NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
2006	Max	675.93	51.13	91.78	498.01	41.60	48.71	128.07	4.87	427.83	981.56
	Min	38.39	2.29	0.94	14.68	2.16	0.92	4.23	0.00	15.00	71.62
	WMN	139.81	9.22	10.86	100.38	10.53	9.06	19.52	1.51	49.89	209.87
	比例%	22.30	1.47	1.73	16.01	1.69	1.44	3.11	0.24	7.96	33.48

山下, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 同样是降水中主要组成离子成分。 SO_4^{2-} 浓度变化

范围最大, 71.62~981.56 $\mu\text{eq/l}$, 加权均值为 209.87 $\mu\text{eq/l}$, 占降水中阴离子总量的 66.01%, 其次为 NO_3^- , 加权均值为 49.89 $\mu\text{eq/l}$, SO_4^{2-} 和 NO_3^- 分别占总离子浓度的 33.48% 和 7.96%, 各种阴离子的浓度大小顺序为: $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{F}^- > \text{HCO}_3^- > \text{NO}_2^-$. NH_4^+ 是山下降水中最主要的阳离子, 浓度范围为 38.39~675.93 $\mu\text{eq/l}$, 加权均值为 139.81 $\mu\text{eq/l}$, 占阳离子总量的 45.25%, 其次为 Ca^{2+} , 加权均值为 100.38 $\mu\text{eq/l}$, NH_4^+ 和 Ca^{2+} 占总离子浓度的比例分别为 22.30% 和 16.01%, 阳离子大小顺序为: $\text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$. 除 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 外, 山下降水其他离子所占比例均在 4% 以下。

3.5.1 常规离子的时间变化

3.5.1.1 季节变化

(1) 山上降水常规离子的季节变化

每种离子浓度的变化都会对引起每场降水间酸度、电导率等的差别。而 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 是主要的阴阳离子, 它们的浓度变化相对其他离子来说更容易引起降水化学特征的变化, 特别是降水酸度的变化。为了更清楚地分析降水中主要离子的变化规律和化学特征, 用泰山山上观测点的降水数据绘制 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 的季节变化图 3-13。图 3-13 表明, 山上降水中的四种主要组成离子 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 的季节变化规律有所不同。 SO_4^{2-} 的浓度呈单调下降趋势, 按照春夏秋冬的顺序递减, 春季最大; NO_3^- 、 Ca^{2+} 以及 NH_4^+ 的浓度变化规律有点类似, 三种离子在夏季和秋季的浓度均小于春季和冬季, 呈现凹槽型。同 SO_4^{2-} 相同的是, NO_3^- 、 Ca^{2+} 和 NH_4^+ 都是在春季的浓度最高。由于 2005 年和 2006 年 4、5 月份观测地区发生多次沙尘暴, 并且降水时间与沙尘暴发生时间接近, 所以四种离子的浓度的最大值都是在春季。同时从图中也明显的

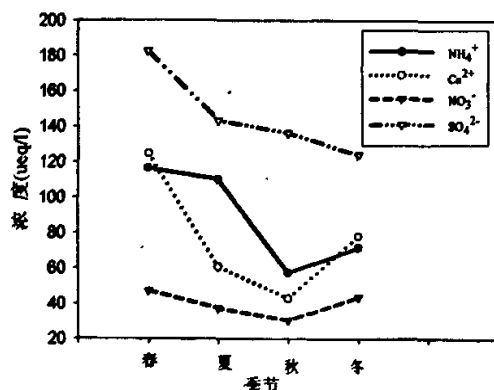


图 3-13 山上降水常规离子的季节变化

看出,四个季节中 SO_4^{2-} 的浓度都大于其它离子浓度, NO_3^- 的浓度最低,四种离子基本呈现 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{NO}_3^-$ 的大小顺序。

(2) 山下降水常规离子的季节变化

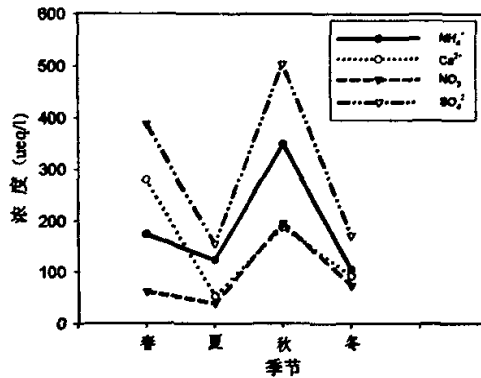


图 3-14 山下降水常规离子的季节变化

图 3-14 为山下降水中四种主要常规离子的季节变化图。山下降水常规离子的季节变化同山上降水变化规律差别较大。山下降水中,四种主要离子 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 的变化规律相似,春季和秋季的浓度高于夏季和冬季,秋季的离子浓度最高,而浓度最低值均出现在夏季。春季的高离子浓度的原因同山上相同,可能都与与沙尘暴有关。而秋季浓度高则可能是与 2006 年秋季山下的雨量偏小有关,但是冬季同样雨量也很小,离子浓度却较低,这表明了降水离子浓度不仅会受雨量、污染物浓度的影响,而且其他因素比如气象条件也会对降水产生影响。

3.5.1.2 年际变化

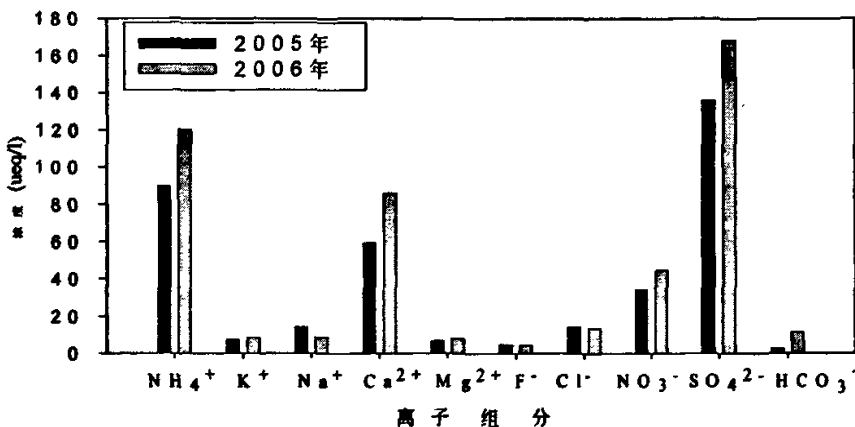


图 3-15 山上降水常规离子的年际变化

将 2005 年和 2006 年常规离子浓度作比较, 绘制图 3-15。因为降水酸度的时间变化情况在上文中已经论述过, 所以在此不再讨论 H^+ 的变化规律。2005 年由于实验条件的限制没有对降水中 NO_2^- 进行分析, 所以在此也不再讨论 NO_2^- 的情况。

2006 年降水中的四种主要离子: NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的浓度均大于 2005 年的降水离子浓度, 而且 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 这三种离子的浓度差别都在 $20\mu eq/l$ 以上。 K^+ 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 三种离子在 2006 年降水中的浓度与 2005 年的浓度虽然没有上述三种差距大, 但是仍然表现为 2006 年的浓度高于 2005 年。从这几种离子的变化规律看, 2006 年的离子浓度偏高一方面可能与 2006 年全年雨量的偏少有关, 另一方面可能就是泰山山上观测点大气中污染物的浓度增高所致, 但是由于我们在观测降水的同时并没有观测站点的大气中污染物的浓度, 所以后一方面的解释还需要我们观测大气浓度同降水浓度比较后才可以下肯定的结论。其余的三种离子 Na^+ 、 F^- 以及 Cl^- 则是在 2005 年降水中的浓度高于 2006 年浓度。这可能与降水的形成会受到各种不同因素的影响有关。

3.5.2 山上和山下降水常规离子的比较

从图 3-16 看, 山上和山下降水中的离子组成类似, 主要组成离子同样为 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 。所有的离子中 SO_4^{2-} 所占的比例最大, 均大于 30%, NH_4^+ 次之, 另外 Ca^{2+} 和 NO_3^- 的比例也都大于 7%。这四种离子是降水中主要的阴阳离子, 对降水的酸度起到了关键作用。 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 以及有机酸的浓度均表现为山下的离子浓度大于山上, 但是浓度差别不大, 而 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 三种离子在两观测点的浓度差别较大, 其中 SO_4^{2-} 的浓度差达到了 $67\mu eq/l$ 。

由于每次降水过程的不同大气污染程度、不同的气象条件, 使得山上和山下降水样品总离子浓度变化范围较大, 降水总离子浓度的最大值与最小值间的差距都在 $850\mu eq/l$ 。每种离子在不同的降水样品中的浓度变化也很大, 山上离子浓度变化范围最大的是 NH_4^+ , 浓度范围为 $16.3\sim 930.7\mu eq/l$, 而山下则为阴离子 SO_4^{2-} , 浓度差为 $910\mu eq/l$ 。其他离子的浓度范围也在几十个 $\mu eq/l$ 以上。表明两个观测点降水中各种离子的来源非常复杂, 不仅受污染源类型、污染物排放量和排放强度的影响, 还与污染物传输过程中所受到的风向、风速、光照强度以及土壤颗粒的缓冲能力等众多因素有关, 所以同一地点同一场降水中不同离子的浓度以及同一地点不同场次降水中同一种离子的浓度都会有显著差别。

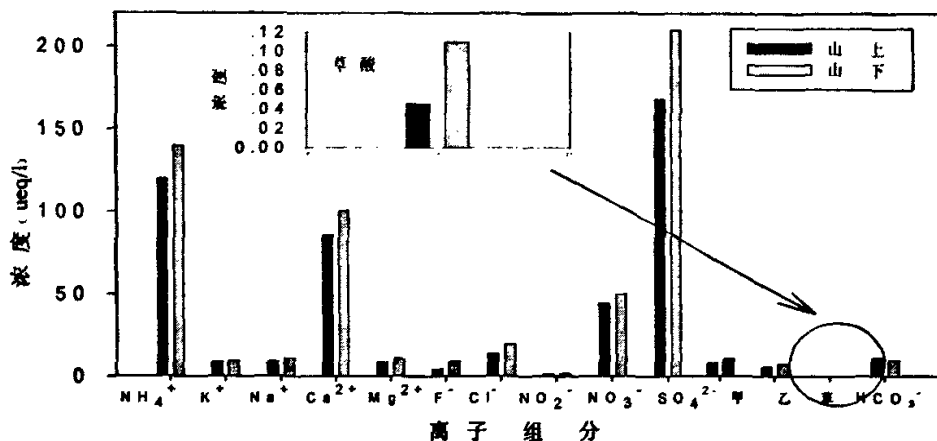


图 3-16 山上和山下降水常规离子的比较

山上与山下常规离子浓度的季节变化规律之间的差别 (图 3-13、图 3-14) 以及它们浓度的差别 (图 3-16) 表明受当地局地污染源排放的污染物 (比如煤、石油等燃料燃烧、汽车尾气、工厂工业排放的 SO₂、NO_x 等气体) 和由于各种人为源而导致的泰山山下大气中较高的污染物浓度对泰山地区的降水造成了影响, 即云下冲刷过程 (雨滴从云中开始滴落到到达地面的过程中, 大气中的污染物会进入雨滴中) 对降水的成分有一定的影响, 造成山下降水中主要离子的浓度高于山上降水中的浓度, 并且季节变化规律差别很大。

3.6 有机酸

低分子量的有机酸 (如甲酸、乙酸) 极性大、易溶于水, 在大气、气溶胶和降水中普遍存在, 是降水中重要的有机组分。一般的, 有机酸也会对降水的酸度有影响, 在某些偏远地区, 比如我国云南丽江, 有机酸是当地降水酸度的主要贡献者^[47]。观测期间, 两个观测点采集的降水样品中含有的有机酸主要是甲酸、乙酸和草酸, 少量样品中含有乳酸。表 3-7 和表 3-8 分别是两个观测点的甲酸、乙酸和草酸的最值和均值情况。

表 3-7 山上降水有机酸浓度 (单位: $\mu\text{eq/l}$)

时间	项目	甲酸	乙酸	草酸	有机酸总量
2006	Max	40.23	36.76	12.74	-
	Min	0.00	0.00	0.00	-
	VWM	8.20	5.64	0.05	13.88
占 (C+A) 比例 (%)		1.81	1.25	0.01	3.07

表 3-8 山下降水有机酸浓度 (单位: $\mu\text{eq/l}$)

时间	项目	甲酸	乙酸	草酸	有机酸总量
2006	Max	38.92	37.75	41.90	-
	Min	0.00	0.00	0.0	-
	VWN	10.71	7.56	0.11	18.39
占 (C+A) 比例 (%)		1.71	1.21	0.02	2.93

山上降水中总有机酸的浓度为 $13.88 \mu\text{eq/l}$, 主要有机酸为甲酸和乙酸, 草酸在样品中浓度较小, 少数样品中测出了乳酸, 甲酸和乙酸占总有机酸比例为 99.6%, 占阴阳离子总和的 3.07%。山下降水总有机酸的浓度为 $18.39 \mu\text{eq/l}$, 甲酸和乙酸的比例为 99.5%, 占阴阳离子总和的 2.93%, 草酸的浓度稍高于山上降水, 但是所占比例也很低。

3.6.1 有机酸的时间变化

(1) 山上降水有机酸的季节变化

山上降水中, 甲酸和乙酸的变化规律相似, 两种有机酸均是在 4~8 月份浓度较高, 在冬季浓度较低。根据大气中有机酸来源的研究, 植物释放的有机酸中, 其甲酸的浓度高于乙酸, 即甲酸/乙酸的比值大于 1; 而工业生产和人类生活所排

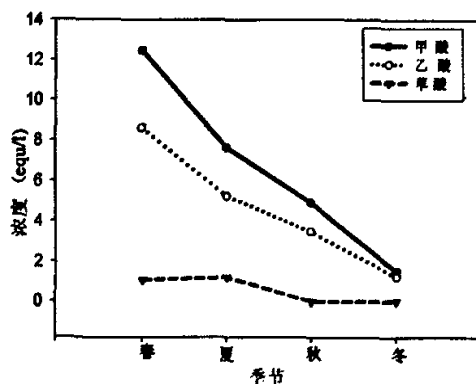


图 3-17 山上降水有机酸的季节变化

放的有机酸中，乙酸的浓度高于甲酸，山上降水中甲酸/乙酸的值 1.46，说明泰山降水中的有机酸主要来源于植物释放^[65]。而且植物释放有机酸的量与季节有很大关系，一般的夏季植物对有机酸的释放活动比较活跃，冬季会减弱，夏季的浓度高于冬季。但是山上降水中有有机酸在春季为最大值，表明山上降水中有有机酸可能存在其他来源。

(2) 山下降水有机酸的季节变化

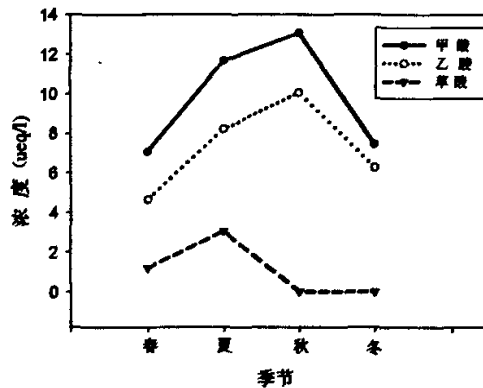


图 3-18 山下降水有机酸的季节变化

图 3-18 为山下降水中甲酸、乙酸以及草酸的季节变化图。山下降水中甲酸和乙酸变化规律很相近，夏季和秋季的有机酸浓度明显高于冬季和春季。而草酸也是在夏季有最大值。降水中甲酸/乙酸的值 1.42，说明也是主要来源于植物释放，而且山下降水有机酸很明显的变现出夏季的浓度高于冬季，符合植物有机酸释放的变化规律。

3.6.2 山上和山下降水有机酸的比较

从表 3-7、3-8 以及图 3-16 中可以看出，山上和山下降水中的有机酸都以甲酸和乙酸为主，草酸的浓度很小。山下降水中有机酸浓度同山上有机酸浓度相差不大，但是比较图 3-17 和图 3-18 发现，三种有机酸在两个观测点的季节变化规律明显不同。

同常规离子比较，降水中甲酸和乙酸的浓度与 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 等离子浓度接近，都属于 $10\sim 20\mu\text{eq/l}$ 的浓度范围，而同 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 相比，甲酸和乙酸远小于 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的浓度，因而山上和山下降水中的有机酸对降水酸性的贡献相对较小。

3.7 重金属

观测期间，山上、山下所有降水的年平均体积加权值和最值列于表 3-9 和 3-10。

表 3-9 山上降水重金属浓度特征（单位：μg/l）

时间	元素	Al	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	Cr	Σ
2005	Max	93.00	50.21	204.20	7.54	21.76	630.60	9.22	3.59	36.40	0.00	-
	Min	0	1.27	0.00	0.00	0.06	6.39	0.05	0.03	0.24	0.00	-
	VWM	7.39	8.30	12.90	0.95	2.53	61.95	1.37	0.48	6.10	0.00	-
2006	Max	112.60	57.74	187.50	3.88	7.71	338.00	9.01	2.67	30.01	0.00	-
	Min	0.00	1.78	0.00	0.18	0.49	21.59	0.17	0.07	0.27	0.00	-
	VWM	18.87	10.11	29.36	0.82	2.74	92.94	1.72	0.52	8.04	0.00	-
05-06	VWM	11.65	8.97	18.90	0.90	2.61	73.00	1.50	0.49	6.84	0.00	124.85
比例 (%) *		9.33	7.18	15.14	0.72	2.09	58.47	1.20	0.39	5.48	0	

注：*指所占全部重金属浓度的百分数。

泰山山上降水中（图 3-19），暗绿色代表的 Zn 元素基本在每场降水中所占的比例都很大，其次是浅蓝色表示的重金属元素 Fe。样品之间总的重金属元素的浓度变化也很大，最大的总重金属浓度大于 800μg/l，而最小的样品的重金属总浓度还不到 50μg/l，重金属总量均值为 124.85μg/l，约是阴阳离子的总含量的 0.82%。具体的，从表 3-9 中看出，重金属 Zn 所占的比例最大，平均占有所有元素的 58.47%，其次为元素 Fe，所占比例为 15.13%，元素 Al 占 9.33%，Mn 占 7.18%，这四种元素在山上降水中所占比例达到了 90%多，其余元素的浓度之和不足 10%。降水中重金属浓度最少的为元素 Cr，该元素在所有的样品中均未检出。浓度大小顺序为：Zn>Fe>Al>Mn>Pb>Cu>As>Ni>Cd>Cr。分析的十种重金

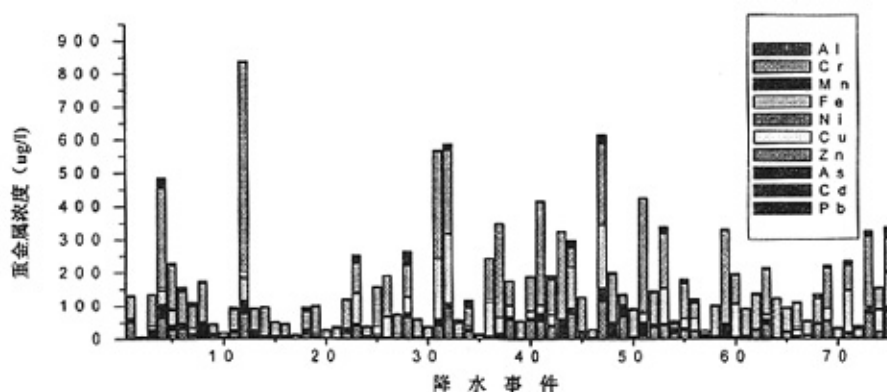


图 3-19 山上降水重金属的浓度特征分布图

属中浓度变化范围（6.39~630.6μg/l）最大的是也是元素 Zn，而且 Zn 元素的最大浓度

也是所有元素中最大的。最大浓度大于 100 $\mu\text{g/l}$ 的还有元素 Fe 和元素 Al。而且 Fe 和 Al 的浓度范围也很大，分别为 0~204.2 $\mu\text{g/l}$ 和 0~112.6 $\mu\text{g/l}$ 。

表 3-10 山下降降水重金属浓度特征 ($\mu\text{g/l}$)

时间	元素	Al	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	Cr	Σ
2006	Max	223.10	46.55	221.7	5.71	50.03	258.80	9.09	3.54	76.64	0.00	-
	Min	0.00	1.73	0.00	0.00	0.20	29.00	0.08	0.00	0.83	0.00	-
	VWM	17.92	11.81	10.75	1.50	8.12	70.41	1.58	0.74	7.79	0.00	
	比例 (%)	13.72	9.04	8.23	1.15	6.21	53.91	1.21	0.57	5.96	0.00	130.63
	地表水*	-	100	300	-	10	50	-	-	10	-	-

注：*为地表水环境质量标准 I 类水体标准。

山下降水中，重金属 Cr 浓度最低，在所有的样品中没有检出，浓度最大的是 Zn 元素，为 70.41 $\mu\text{g/l}$ 。另外，元素 Al、Mn 以及 Fe 的浓度也都在 10 $\mu\text{g/l}$ 以上，它们同元素 Zn 组成了山下降水中的四种主要重金属元素。山下降水中重金属的浓度变化范围也很大，元素 Zn、Al 和 Fe 的最大值和最小值之间差别都在 220 $\mu\text{g/l}$ 左右，但是 Zn 浓度变化范围小于山上，仅为 29.00~258.80 $\mu\text{g/l}$ 。山下每场降水之间总的重金属浓度也有很大差别，有的样品浓度小于 50 $\mu\text{g/l}$ 也有样品接近 600 $\mu\text{g/l}$ ，均值为 130.63 $\mu\text{g/l}$ ，约为阴阳离子总量的 0.62%。表 3-10 中同时列出了我国国家地表水环境质量标准的重金属浓度值，标准中对地表水中 Mn、Fe、Cu、Zn 和 Pb 等元素的浓度进行了限制。与城市地表水的标准相比较，观测点的降水中含有的 Mn、Fe、Cu 和 Pb 的平均浓度都低于地表水的标准值，只有元素 Zn 的浓度高于标准值。表明对于地表水中的元素 Zn 来说，大气是一个污染因素。但是从这 5 种元素浓度的最大值来看，除 Zn 外，Cu 和 Pb 浓度的最大值也都大于国家标准，所以也会对地表水中 Cu 和 Pb 的浓度有所贡献。

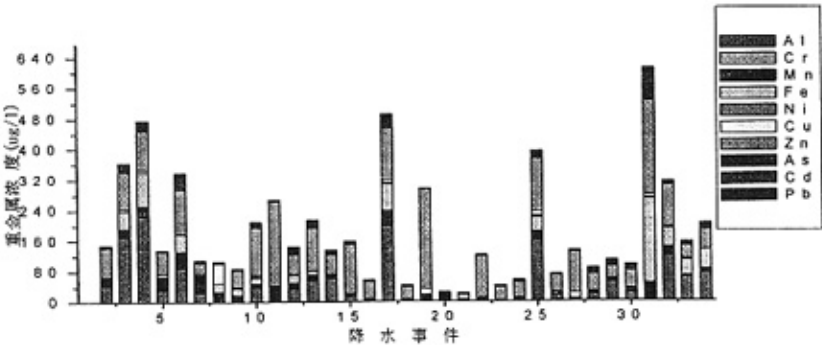


图 3-20 山下降降水重金属的浓度特征分布图

3.7.1 重金属时间变化

3.7.1.1 季节变化

(1) 山上降水重金属的季节变化

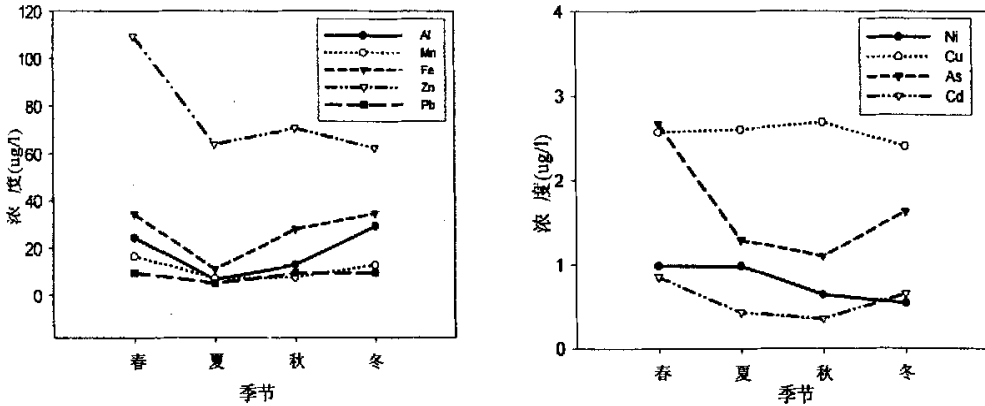


图 3-21 山上降水的重金属季节变化特征

由于重金属有毒的化学特性和大气沉降对重金属从大气迁移到地表的重要作用，有必要更清楚地了解泰山地区降水中重金属的化学特征和变化规律。图 3-21 为泰山山上观测点降水中重金属 Al、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Pb 的季节变化图，由于元素 Cr 未检出，所以没有相应的变化图。

从图 3-21 中可看出山上降水中，Al、Mn、Fe、As、Cd、Pb 变化规律相似，有明显的季节变化。这六种元素在春季和冬季的浓度明显偏高，在夏季达到最小值，可能与我国北方冬季取暖和春季频繁爆发的沙尘暴有关，而且从 3.1 叙述的观测期间雨量的分布情况来看，2005~2006 年泰山地区冬季和春季雨量远小于 6~10 月的雨量，降雨量小可能也是导致泰山地区冬季和春季浓度偏高的原因，而夏季由于雨量较大，使这些元素在降水过程的初期就有大部分被从大气中冲刷掉而进入雨水中或者由于在夏秋季长时间的降雨过程中没有含相同元素气流的持续补充。元素 Ni 与 Zn 的变化规律与上述六种元素不同，两者均在春季的时候浓度最大，最小值出现在冬季，所不同的是 Zn 在夏、秋和冬季变化不是很大，而 Ni 的浓度则是按照春夏秋冬的顺序递减。九种重金属中只有元素 Cu 的四季变化折线趋近直线，没有明显的季节变化特征，说明 Cu 在不同月份的来源比较稳定，从而 Cu 元素在观测点大气中的浓度比较恒定，也可能 Cu 受雨量的影响不大，不容易溶于雨水中。

(2) 山下降水重金属的季节变化

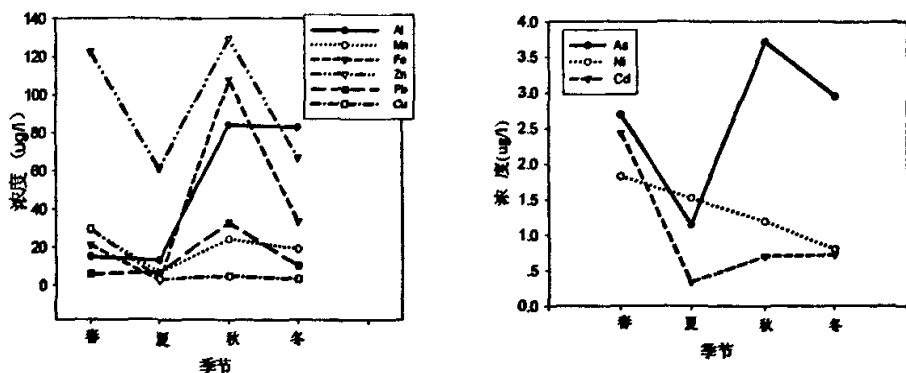


图 3-22 山下降水重金属的季节变化

图 3-22 为山下观测点降水中重金属 Al、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Pb 的季节变化图。山下降水中，元素 Cu 和 Ni 的季节变化规律同其他元素不同。Cu 在春季的浓度较高，夏、秋和冬季季节变化不明显。Ni 的浓度按照春夏秋冬的顺序呈递减的趋势。其余元素的季节变化规律相似，春季浓度较高，夏季下降，达到一年中的最低值，秋季则会出现最高值，而冬季浓度又有所降低。夏季的最低值可能与夏季较大的雨量有关，而秋季的最高值可能与 2006 年 9~11 月的雨量少、降水次数少有关，但是冬季雨量与秋季相差不多，冬季降水重金属浓度明显小于秋季，表明山下观测点降水中重金属的浓度除了雨量、污染物浓度有关外，还受其他多种因素影响。

3.7.1.2 年际变化

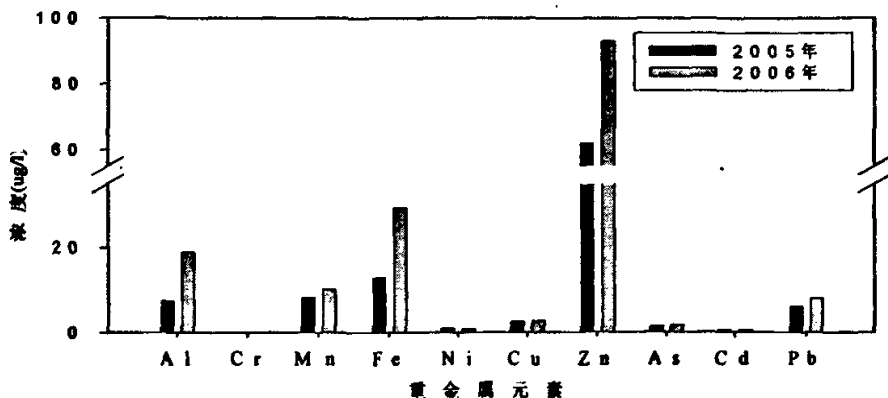


图 3-23 山上降水重金属的年际变化

泰山山上降水中，元素 Cr 在所有样品中均未检出，2005 年和 2006 年均均为 0µg/l。

元素 Cd 在 2005 年的降水中浓度稍高于 06 年。Al、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、As 和 Pb 这 8 种元素全部表现为 06 年的浓度高于 05 年浓度。其中元素 Zn 的浓度差别最大，从 2005 年的 61.95 $\mu\text{g/l}$ 到了 2006 年的 92.94 $\mu\text{g/l}$ ，浓度差达 30 $\mu\text{g/l}$ ，元素 Al 和 Fe 的浓度增大程度也比较明显，浓度增加值分别为 11.5 $\mu\text{g/l}$ 和 16.5 $\mu\text{g/l}$ ，而其余元素 Mn、Ni、Cu、As 和 Pb 的年均浓度差别不大，表明大气中 Zn、Al 和 Fe 这三种元素相对其他的浓度变化小的元素来说污染程度有加重的趋势。

3.7.2 山上和山下降降水重金属的比较

山上降水中元素 Fe 和 Zn 的浓度明显高于山下降水的浓度，这可能是由于某些特殊的污染源对泰山高空大气造成了影响，比如泰山周围分布的钢铁厂。元素 Cu 则是山下降水的浓度显著高于山上降水，表明泰山周围有元素 Cu 的贡献源。其他元素 Mn、Ni、As 和 Pb 在上下两个观测点的浓度差别不大。

图 3-19 和图 3-20 表明山上和山下每场降水之间重金属元素总浓度差别较大，这说明了降水受多种条件的影响，比如气象条件、天气现象以及大气传输等，也说明了山上和山下两个站点的降水中重金属元素都有复杂的来源。所以不同观测点同一场降水中不同离子的浓度以及同一地点不同场次降水中同一种离子的浓度都会有显著差别。

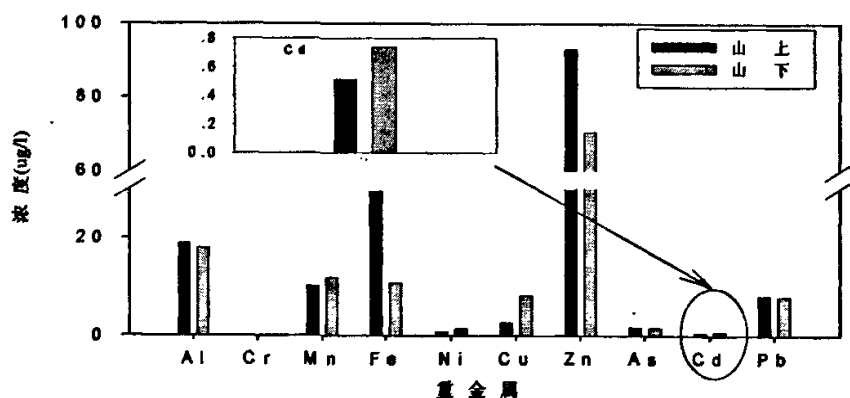


图 3-24 山上和山下降降水重金属的比较

3.8 统计分析

3.8.1 相关性分析

相关性分析是研究变量间密切程度的一种常用统计方法。线性相关分析研究的是两

个变量间线性相关关系的程度,用相关性系数来表示,可分为一元线性相关分析和多元线性相关分析。

3.8.1.1 山上降水常规离子和重金属的相关性

对观测得出的基本离子 (NH_4^+ 、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-}) 和重金属元素 (Al、Mn、Fe、Zn、Ni、Cu、As、Cd 和 Pb) 作相关性统计分析,可以得到各种离子之间的相互关系,进而可以说明相应污染物在进入雨水之前在大气中可能存在的状态,有些离子或元素由于来源相同或相近,相互之间也存在很好的相关性。表 3-11 列出了各种离子和重金属元素之间的相关性。

从表中看出,中和性物质 NH_4^+ 与致酸性物质 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的相关系数分别为 0.685 和 0.834, Ca^{2+} 与两者的相关系数分别为 0.676 和 0.661,中和性物质和酸性物质的相关性非常显著。这也正说明 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 在形成降水之前在大气中主要以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 以及 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 的形式存在,氨和钙盐中和了降水中的 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 。表中 Na^+ 和 Cl^- 的相关系数为 0.890,表现出极强的相关性,说明了 Na^+ 和 Cl^- 的来源相近,而山上和山下降水中 Na^+/Cl^- 值分别为 0.877 和 0.563,山上降水与海水中 Na^+ 与 Cl^- 的浓度之比基本相同,说明山上降水中 Na^+ 与 Cl^- 可能主要来源于海盐粒子,山下降水则可能会受其他因素比如局地源影响。 Ca^{2+} 与 Mg^{2+} 的相关性很强,可能两者均主要来源于土壤颗粒或扬尘。

虽然 Mg^{2+} 浓度较少,但是一般认为,镁在土壤中的就是以 MgCO_3 的形式存在,进入降水后,会对降水酸性起到一定的缓冲作用,所以 Mg^{2+} 与 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 存在相关性。 SO_4^{2-} 与 NO_3^- 之间也存在很强的相关性,因为它们都是由煤、石油等的燃烧生成的,同时这也与山东及其周围分布的电厂有关。

重金属元素中,As 和 Cd 的相关系数最大,相关性最强。Ni 与 Cu、Zn 的相关性较强,三者均可能来自与电镀相关的工业,Massei 等人^[66]认为 Ni 和 Zn 来源与化石燃料(煤、石油等)的燃烧有关。CITEPA^[67]中介绍说因取暖而排放的 Zn 和 Ni 占大气总排放量的 10% 以上,而在分析元素的四季变化时却发现冬季取暖期 Ni 与 Zn 的浓度最低(图 3-21 和图 3-22),所以泰山地区的大气中的 Ni 与 Zn 的来源与冬季取暖的关系不大。而元素 Mn 与基本离子 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 以及 Ca^{2+} 相关性较好,这正说明了重金属元素 Mn 在大气中和液相

中对 NO_x 、 SO_2 等物质的氧化还原过程中起到了重要作用。 Al 与 Fe 相关系数为0.613, 相关性显著, 两者可能来源于炼铁厂, 位于泰山东北部的济南的钢铁厂和东部的莱芜钢铁厂是泰山附近的两个大的污染源。从 Na^+ 与各种重金属元素的相关性上看, Na^+ 与大部分的重金属之间的相关性较差, 而我们已经得出 Na^+ 主要来自海洋, 所以大部分重金属可能都是来自人为污染源或者土壤颗粒, 而非来自海洋。

3.8.1.2 山下降水的常规离子和重金属的相关性

表3-12为山下降水中常规离子以及重金属的相关性分析。从表中看出, 山下降水中分析元素之间的相关性同山上有很多类似, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 与 NH_4^+ 以及两者与 Ca^{2+} 之间的相关性也较高, 中和性物质和致酸性物质间的相关性也较好。 Na^+ 与 Cl^- 的相关性系数为0.89, 同山上降水完全相同。另外, 重金属元素 As 与 Cd 之间、 Ni 与 Cu 之间包括 Mn 与 NO_3^- 以及 SO_4^{2-} 间的相关性也与山上降水相差不大。表明部分元素的相关性在两个站点的降水中的规律很类似, 但是这并不能表明山上和山下降水就存在很好的相关性。

表 3-11 山上降水常规离子和重金属元素的相关性分析

	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Al	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
NH ₄ ⁺	1	0.369	0.138	0.287	0.310	0.629	0.267	0.685	0.834	0.190	0.373	-0.063	0.172	0.162	0.237	0.250	0.205	0.037
K ⁺		1	0.696	0.609	0.760	0.547	0.786	0.755	0.603	0.261	0.532	-0.027	0.651	0.337	0.605	0.225	0.231	-0.081
Na ⁺			1	0.508	0.649	0.475	0.890	0.499	0.361	0.128	0.325	-0.117	0.504	0.430	0.311	0.038	0.006	-0.219
Ca ²⁺				1	0.864	0.601	0.509	0.676	0.661	0.119	0.698	-0.105	0.294	0.214	0.438	0.311	0.184	-0.277
Mg ²⁺					1	.636	0.730	0.778	0.680	0.289	0.767	0.019	0.436	0.365	0.609	0.279	0.231	-0.201
F ⁻						1	0.524	0.815	0.829	0.130	0.540	-0.075	0.410	0.417	0.379	0.191	0.145	-0.079
Cl ⁻							1	0.666	0.475	0.224	0.440	-0.023	0.560	0.439	0.530	0.023	0.047	-0.166
NO ₃ ⁻								1	0.895	0.315	0.690	0.025	0.447	0.461	0.609	0.233	0.228	-0.026
SO ₄ ²⁻									1	0.307	0.646	0.021	0.357	0.367	0.490	0.328	0.304	0.035
Al										1	0.329	0.613	0.110	0.243	0.412	0.462	0.463	0.602
Mn											1	0.186	0.347	0.259	0.690	0.554	0.554	0.006
Fe												1	0.138	0.240	0.404	0.199	0.254	0.467
Ni													1	0.790	0.603	0.074	0.255	-0.077
Cu														1	0.485	0.026	0.143	-0.006
Zn															1	0.169	0.336	0.025
As																1	0.850	0.491
Cd																	1	0.505
Pb																		1

表 3-12 山下降水常规离子和重金属元素的相关性分析

	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Al	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
NH ₄ ⁺	1	0.546	0.314	0.570	0.775	0.579	0.470	0.898	0.897	0.602	0.716	0.764	0.221	0.081	0.598	0.607	0.244	0.714
K ⁺		1	0.788	0.604	0.679	0.612	0.882	0.549	0.549	0.231	0.695	0.412	0.352	0.150	0.403	0.327	0.061	0.309
Na ⁺			1	0.503	0.554	0.498	0.899	0.324	0.336	0.091	0.530	0.145	0.448	0.253	0.106	0.041	-0.052	0.035
Ca ²⁺				1	0.911	0.708	0.482	0.488	0.707	0.050	0.694	0.250	0.320	0.205	0.440	0.327	0.183	0.076
Mg ²⁺					1	0.736	0.620	0.712	0.831	0.381	0.843	0.545	0.325	0.217	0.508	0.542	0.265	0.360
F ⁻						1	0.581	0.634	0.696	0.127	0.482	0.538	0.313	0.153	0.482	0.269	0.013	0.351
Cl ⁻							1	0.511	0.459	0.307	0.628	0.392	0.326	0.215	0.204	0.214	0.046	0.262
NO ₃ ⁻								1	0.841	0.727	0.657	0.893	0.138	0.045	0.536	0.608	0.139	0.826
SO ₄ ²⁻									1	0.424	0.758	0.700	0.267	0.225	0.649	0.561	0.333	0.649
Al										1	0.483	0.872	0.090	-0.057	0.167	0.621	0.142	0.746
Mn											1	0.563	0.106	0.185	0.426	0.765	0.516	0.509
Fe												1	-0.003	0.096	0.461	0.687	0.295	0.893
Ni													1	0.704	0.470	-0.213	-0.240	-0.061
Cu														1	0.601	-0.093	0.454	-0.048
Zn															1	0.361	0.208	0.425
As																1	0.527	0.721
Cd																	1	0.307
Pb																		1

3.8.1.3 有机酸的相关性分析

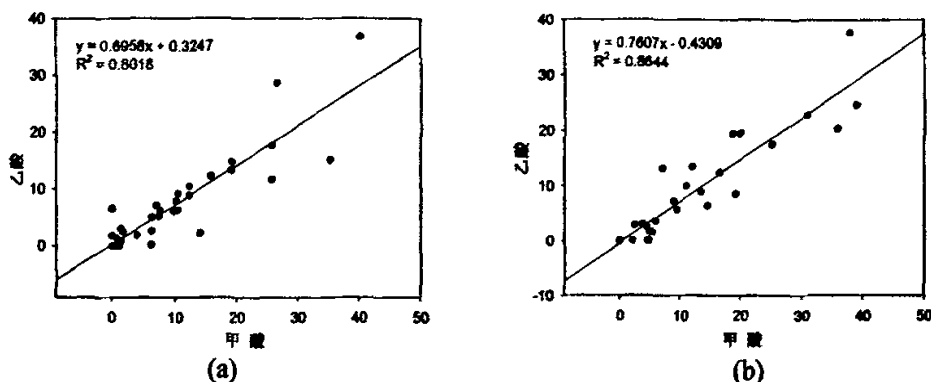


图 3-25 甲酸和乙酸的相关性

图 3-25 为山上 (a) 和山下 (b) 甲酸和乙酸的相关性散点图, 拟合曲线 $r^2 > 0.8$ 。两观测点降水中的甲酸和乙酸的相关性都很好, 表明甲酸和乙酸可能有相近的来源。这从另一角度证明了 3.6 中提到了两者共同来自植物释放的结论。

3.8.1.4 山上和山下的相关性

为了更好的了解山上与山下降水之间是否存在相关性, 将山上和山下同期所有的观测数据进行相关性分析, 得到的结论是山上与山下降水的相关性较差。从每场降水发生时的气象资料看, 虽然山上与山下两个观测点的空间距离不大, 但是常常两个站点不同时发生降水事件, 而且气象条件比如风向、风速以及雨量和降水强度等有时差别也很大, 所以导致了两个观测点的降水的相关性差。为了探讨山上和山下两个观测点的降水之间是否存在关系, 本文根据降水发生的时间和降水发生时的气流轨迹, 将其中的 40 场降水 (山上 20 场、山下 20 场) 划分为同一类, 这 40 场降水在山上和山下的发生时间相近且降水发生时气流轨迹的来向大致相同。将选择的 40 场降水的分析数据的相关性结果列于表 3-13。表中斜体部分为离子或者元素在山上与山下站点对应的元素的相关性系数。 NH_4^+ 、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、Al、Mn、Fe、As、cd、Pb 在两个观测点的降水之间都有很好的相关性, 相关性系数都在 0.5 以上, 这说明泰山的上下两个观测点的降水之间有一定关系。从降水的时间上看, 这 40 场降水的发生时间在两个站点很接近, 一般相差 2~3 小时。从气流轨迹分析来看, 这 40 场降水发生时, 从地面到 2500m 高空的所有的气流都基本来自同一个方向。因此, 可能是每次降水发生时同一降水气团共同导致了两个观测点降水的发生, 相同的气团由于携带相同的物质成

表 3-13 山上与山下降水的相关性分析

	H ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	甲酸	乙酸	Al	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
H ⁺	0.684	-0.171	-0.204	0.159	-0.295	-0.214	-0.007	0.171	0.152	-0.152	-0.196	-0.136	0.068	-0.235	0.071	0.267	-0.066	0.096	-0.194	-0.235	0.270
NH ₄ ⁺		0.789	0.637	0.322	0.615	0.659	0.211	0.362	0.684	0.697	0.480	0.535	0.426	0.660	0.258	0.114	-0.127	0.327	0.452	0.130	-0.050
K ⁺			0.703	0.447	0.509	0.549	0.068	0.533	0.644	0.389	0.521	0.593	0.388	0.553	0.289	0.102	-0.223	0.037	0.387	-0.001	0.116
Na ⁺				0.611	0.532	0.527	0.200	0.543	0.551	0.273	0.120	0.183	0.257	0.476	0.111	0.010	-0.143	-0.141	0.286	-0.171	-0.072
Ca ²⁺					0.713	0.707	0.232	0.434	0.617	0.525	0.363	0.369	0.311	0.691	0.170	0.030	-0.115	0.038	0.495	0.009	-0.075
Mg ²⁺						0.729	0.282	0.479	0.681	0.538	0.405	0.380	0.482	0.737	0.363	-0.034	-0.113	0.140	0.646	0.113	0.118
F ⁻							0.472	0.598	0.781	0.781	0.267	0.311	0.535	0.731	0.293	0.293	-0.068	0.293	0.431	-0.019	-0.056
Cl ⁻								0.654	0.732	0.414	0.280	0.352	0.502	0.580	0.352	0.055	-0.155	0.061	0.440	-0.055	0.124
NO ₃ ⁻									0.843	0.664	0.400	0.472	0.490	0.706	0.365	0.113	-0.110	0.228	0.482	0.017	-0.036
SO ₄ ²⁻										0.704	0.483	0.509	0.490	0.752	0.362	0.148	-0.147	0.257	0.568	0.064	0.049
甲酸											0.293	0.105	-0.029	0.497	-0.194	-0.181	0.071	0.290	0.456	0.349	0.400
乙酸												0.205	-0.019	0.524	-0.177	-0.152	0.049	0.082	0.377	0.277	0.355
Al													0.591	0.626	0.626	-0.084	-0.224	0.270	0.746	0.399	0.605
Mn														0.768	0.559	-0.086	-0.167	0.268	0.837	0.374	0.373
Fe															0.552	-0.344	-0.268	0.177	0.653	0.309	0.779
Ni																-0.015	-0.300	-0.197	0.158	-0.121	-0.070
Cu																	-0.367	-0.225	0.382	0.129	0.453
Zn																		0.250	0.514	0.338	0.203
As																			0.831	0.612	0.674
Cd																				0.587	0.685
Pb																					0.708

分, 所以降水中的元素相关性较好。而另一方面也可能是由于局地污染对两个观测点降水的影响较小。这表明两个站点引起降水的气团对两个观测点的降水化学特征有一定影响。

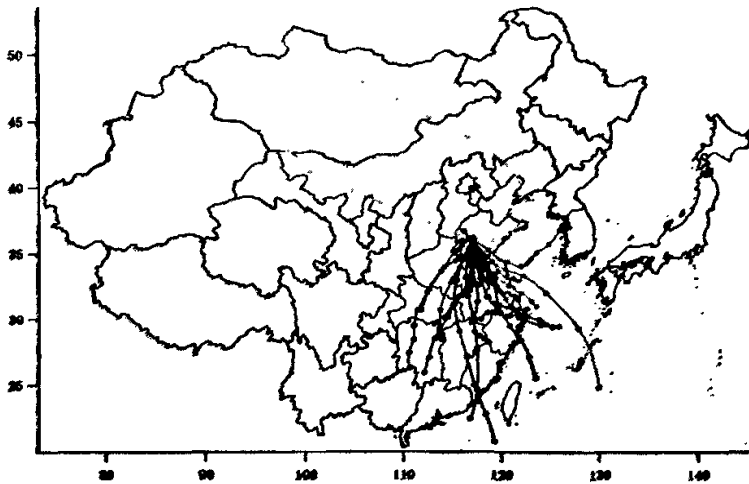


图 3-26 气流轨迹图

3.8.2 聚类分析

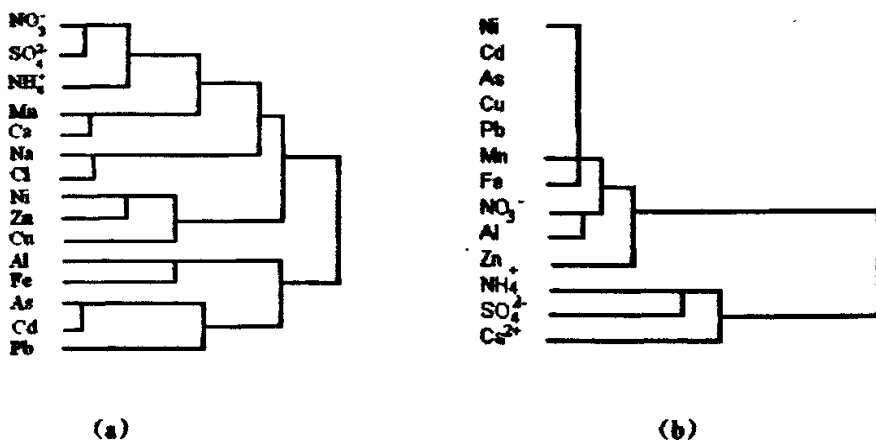


图3-26 山上和山下降水中元素聚类分析

根据图3-26, 山上图 (a) 与山下图 (b) 表示的聚类分析结果相差很大, 山上升水

中 Na^+ 与 Cl^- 关系很密切,两者先聚为一组。 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 和 Mn 为第二组,第三组为 Ni 、 Cu 和 Zn ,元素 Al 和 Fe 为第四组, As 、 Cd 和 Pb 为第五组,在第五组中, As 和 Cd 先聚为小组, Pb 然后被聚类。第一组和第二组为第一类,第三组作为第二类、第三类包括第四组和第五组。 Na^+ 与 Cl^- 为一组,两种离子间相关性很强,这些共同表明两种离子的来源相近,可能均来自海盐离子。第二组表明 Mn 对 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 在大气中的形成过程起到了一定作用,可能是对 SO_2 和 NO_x 的氧化还原反应起到了催化作用, Ca^{2+} 和 NH_4^+ 也被分到同一组,正说明了钙盐和氨对致酸物质的中和作用,或者在大气中它们主要以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4HSO_4 、 NH_4NO_3 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 的形式存在。而一组和二组共为一类,而这一类全部都是降水中的主要离子。 Ni 、 Cu 和 Zn 三种元素聚为一类,同相关性分析一致,说明它们来源相似。第三类中,元素 Al 和 Fe 先聚为一组, As 、 Cd 和 Pb 为另外一组,然后两组再聚为一类,这一类中各元素主要来源于人为源。相关性分析中表明 Al 和 Fe 可能共同受炼钢厂影响, As 和 Cd 可能主要是化石燃料燃烧排放的。 Pb 由于最后被聚类,表明 Pb 可能会有不同于 As 和 Cd 的其他来源比如说交通源的排放。

山下降水中 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 为同一组,与元素 Mn 关系不大,这与山上降水与 Mn 为同一组的结果不同。另外与山上不同的是,山下降水中大部分重金属为一组,并且山下的分组较山上更加简单和清晰,显示了与山上完全不同的特性。

3.9 泰山降水与其他站点的比较

3.9.1 降水常规离子浓度的比较

表 3-14 泰山降水的离子浓度同国内外其它地区的比较

观测点	pH	alt	离子浓度 ($\mu\text{eq/l}$)									
			NH_4^+	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	F^-	Cl^-	NO_2^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
丽江 ^[47]	4.96	3240m	8.0	3.9	0.8	4.9	2.1	-	3.5	-	2.8	10.4
瓦里关 ^[48]	6.38	3810m	45.5	3.8	8.7	34	12.1	-	6.1	-	8.3	24.0
日本 ^[49]	4.76	地面	18.3	3.1	49.1	16.0	13.6	-	63.5	-	14.1	44.4
土耳其 ^[49]	6.3	地面	86.4	9.8	15.6	71.4	9.3	-	20.4	-	29.2	48.0
北京 ^[70]	6.18	距地 15m	376	40.1	58.5	397	160	31.2	82.8	-	174	521
泰山上	4.55	1545m	101.30	7.93	12.18	69.50	7.28	4.72	13.97	1.22	38.11	148.25
泰山下	4.42	128.6	139.81	9.22	10.86	100.38	10.53	9.06	19.52	1.51	49.89	209.87

注:云南丽江降水观测时间为 1991-1993 年;瓦里关山观测时间为 1997 年;日本观测时间为 1989-1993 年;土耳其观测时间为 1994-1996 年;泰山观测时间为 2005-2006 年;北京观测时间为 2003 年。

表3-14为泰山山上和山下观测点2005~2006年降水离子加权均值与我国内陆降水背景点云南丽江玉龙雪山和中国大气本底基准观象台的瓦里关山以及国外的站点（比如EMEP）的比较情况。云南丽江玉龙雪山降水背景点是全球唯一的内陆降水背景点，位于东经100°9′，北纬27°13′。该观测点远离工农业区、人口稠密区、污染源和海洋，地处清洁的横断山系，是一个基本保持原始环境的地带。所以玉龙雪山的降水特征可以代表我国内陆南方地区的降水背景值^[47]；而瓦里关山中国大气本底基准观象台是1994年我国政府和全球环境基金(GEF: Global Environment Facility)共同投资在我国青海省内建设的，是世界气象组织(WMO: World Meteorological Organization)的全球大气监测网(GAW: Global Atmosphere Watch) 20个全球大气本底监测站中唯一位于欧亚大陆腹地的内陆高原型监测站。瓦里关山位于我国青海省海南藏族自治州共和县境内，海拔3810m，东经100°54′，北纬36°17′，周围约10Km范围内无定居居民，夏季会有少量游牧民活动，数十千米内没有大的工业污染源。瓦里关山的观测数据为我国北方地区进行各种大气本底观测提供了一个极好的比较标准^[68]；土耳其安哥拉Cubuk观测点是欧洲空气污染长距离传输评价计划(EMEP: The Cooperative Program for Monitoring and Evaluation of the Long-Range Transmission of Air Pollutants in Europe)在土耳其设置的唯一的观测站点^[69]，该观测点位于土耳其首都安哥拉北部50Km，东经33°02′，北纬40°14′，附近无人类居住也没有工业生产，是安哥拉地区的降水背景点；本项目观测点泰山观测点位于山东省境内（东经117°6′，北纬36°16′），海拔1545m，相对高度1400m，是华北平原的制高点，因此泰山山上观测点可以作为华北平原的降水背景点与云南丽江和瓦里关山相比较，分析泰山地区的污染程度，山下观测点（东经117°09′、北纬36°10′），位于泰山脚下城市郊区，可以与山上观测点作对比分析。

与我国的两个降水背景点云南丽江玉龙雪山和青海瓦里关山相比较，泰山山上降水电导率分别是丽江的5倍和2.6倍。由于丽江玉龙雪山的环境基本没有受到人类活动影响，当地环境相对比较洁净，而泰山处于我国工业生产发达的东部地区，受人类活动影响很大，所以泰山的降水离子的化学特征与丽江的差别较大，在分析的各种离子中，所有离子的浓度均高于丽江的观测值，尤其是受人类活动影响比较大的 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 等离子，高于其浓度13倍和11倍，这种差别也说明了泰山地区受到人类活动的严重影响。与瓦里关山相比，泰山降水中除 Mg^{2+} 的浓度低于瓦里关山的浓度外，其他离子均高于

其浓度值。这可能与泰山和瓦里关山所处的环境的工业、农业、养殖业以及所处的地理位置等有关。瓦里关山位于我国工农业比较落后的西部地区，而泰山位于我国东部的华北平原，这里分布有密集的 SO_2 与 NO_x 排放源，且排放强度大，所以泰山降水中 SO_4^{2-} 与 NO_3^- 的浓度都远高于瓦里关山。 NH_4^+ 的主要来源为养殖业、农业施用化肥和化肥厂，由于西北地区的畜牧养殖业发达，即使工农业相对落后，但与丽江和日本洁净地区相比，瓦里关山的降水中 NH_4^+ 的浓度并不小，而与泰山相比，泰山降水 NH_4^+ 的浓度高于瓦里关降水，这也是因为泰山位于东部工业发达地区的原因。另外，泰山位于我国东部沿海，海洋气流很容易传输到泰山地区，而瓦里关山地处我国内陆腹地，受海洋的影响很小。所以泰山降水中的 Na^+ 、 Cl^- 也较瓦里关山的浓度大。 Mg 为地壳元素，瓦里关山所在的西北部地区分布有大面积的沙漠地带，大气中富含镁元素，而且该地区的年降水量较少，所以降水中 Mg^{2+} 的浓度相对较高。虽然钙和镁一样，同为地壳元素，但建筑业和混凝土行业也是钙的重要来源，因此观测期间泰山降水中 Ca^{2+} 的浓度高于瓦里关山。

相比临近国家日本清洁地区的观测结果，我国泰山山下的酸度大于日本，日本降水中的 Na^+ 、 Mg^{2+} 和 Cl^- 明显高于泰山山下降水中的浓度，这是由于泰山虽然位于我国东部，但与日本观测点比较，日本观测点受海洋气流的影响要大于泰山地区，所以日本观测点降水中的海洋离子的数据大于泰山降水浓度。其他离子浓度则是泰山山下降水高于日本降水，特别是 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 等主要来源于人为污染源的离子，表明与日本清洁地区降水相比，泰山山下降水受到的人为污染较严重。

土耳其安哥拉 Cubuk 观测点与泰山山下观测点位于相近的纬度，降水中除 SO_4^{2-} 的浓度在两观测点差别显著外，其余离子浓度泰山略高于 Cubuk。这又说明了泰山地区人为源污染严重。

与北京降水相比，两观测点降水电导率相当，但泰山山下降水酸度远远大于北京降水。从离子浓度看，北京降水离子浓度高于泰山，北京与泰山降水中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的比值分别为 2.48、3.49，而两地 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 以及 Mg^{2+} 的比值分别为 2.69、3.95 和 15.19，表明北京降水中中和物质浓度高于泰山山下降水，导致北京降水较高的 pH 值。

3.9.2 降水有机酸浓度比较

表 3-15 为泰山山上和山下观测点降水中有有机酸与其他观测点的对比。总体上看，泰山降水中有有机酸主要以甲酸和乙酸为主，草酸浓度小于 1%，而其他地区草酸的所占

的比重均大于泰山降水，特别是洛杉矶观测点。在参与比较的几个观测点中，泰山山下降水中甲酸和乙酸浓度最大，有机酸浓度最低的是北京降水，但总起来说，各个站点的有机酸浓度差别不是很大。

表 3-15 泰山降水有机酸同其他地区的比较

观测点	甲酸	乙酸	草酸
北京 ^[7]	4.62	4.60	1.17
洛杉矶 ^[7]	6.5	5.6	7.8
新加坡 ^[7]	5.89	4.94	-
卡罗莱纳州 ^[7]	9.9	7.3	3.6
泰山上	8.20	5.64	0.05
泰山下	10.71	7.56	0.11

3.9.3 降水重金属浓度比较

将泰山山上和山下观测点降水的重金属元素数据同世界其他国家观测点的结果相比较，结果列于表 3-16。表中标注*号的观测点为欧洲 EMEP 计划的观测站点，这些站点的观测时间为 2003 年。

表 3-16 列出的各地的降水重金属观测结果中，日本观测点的降水中重金属浓度最小，中国泰山观测点和除日本以外的观测点的重金属浓度一般都比日本的浓度高一个数量级。同其他观测点相比，泰山降水中的 Ni, Cu, Cr 等重金属元素的浓度与其他地区的结果相差不大，甚至比部分站点的小，比如元素 Cr，泰山所有降水的样品中都未检出，浓度为 0 $\mu\text{g/l}$ ，而参考的文献和 EMEP 站点的降水数据中 Cr 的浓度一般都在 0.05 $\mu\text{g/l}$ 以上，这表明泰山地区的大气中没有受到 Cr 的污染或者说受到污染很小；元素 Al 和 Fe 虽然在泰山地区的降水中占的比例较高，仅仅次于元素 Zn，但是从世界范围来看，两者的浓度并不属于很高的浓度。但是另外的五种重金属 Zn, Cd, Pb, As, Mn 的浓度相对较高，除了法国巴黎观测点和我国贵阳市降水的部分重金属数据与泰山降水相当外，这五种元素大概是 EMEP、美国、约旦等观测点浓度的 2~10 倍左右，说明这几种元素的污染已经相当严重。

表 3-16 泰山降水的重金属与其他观测点的比较 (μg/l)

观测点	观测时间	Cd	Cu	Pb	Zn	Ni	As	Al	Mn	Fe	Cr
德国*	2003	0.04	1.58	1.19	6.75	0.39	0.13	-	3.91	41.11	-
芬兰*	2003	0.07	2.57	1.60	-	0.82	0.14	-	4.03	63.59	0.31
英国*	2003	0.04	0.75	1.18	8.82	0.41	0.55	-	-	-	0.29
冰岛*	2003	0.01	1.84	0.48	4.68	0.61	0.17	173.09	2.89	148.24	0.34
日本 ^[73]	1998-2001	0.1	3.99	1.62	18.77	0.4	0.35	-	5.49	-	-
法国 巴黎 ^[66]	2001-2002	0.639	12.0	8.03	256	2.01	-	-	-	-	-
约旦 ^[76]	1999-2000	0.53	4.22	2.38	96.5	1.86	-	93.9	3.66	25.8	0.92
墨西哥 ^[77]	2001-2002	0.19	-	0.76	-	1.41	-	24.3	6.05	-	-
美国 ^[78]	2003-2004	-	1.0	0.15	7.8	0.19	-	-	-	-	0.09
中国贵阳 ^[56]	2003-2004	-	4.5	45.8	420	-	-	13.6	33.7	18.8	-
千里岩岛 ^[57]	2000-2002	0-1.7	0.5-38.9	0.1-15.1	-	-	-	-	-	-	-
泰山上	2005-2006	0.49	2.61	6.84	73.0	0.9	1.50	11.65	8.97	18.90	0.00
泰山下	2006	0.74	8.12	7.79	70.41	1.50	1.58	17.92	11.81	10.75	0.00

注：标注*的观测点均为 EMEM 站点^[74]；德国为 Langenbrugge 观测点；芬兰为 Hailuoto 观测点；英国为 Banchory 观测点；冰岛为 Reykjavik 观测点；日本监测数据单位为 ng/l。

第4章 结论

2005年1月~2006年12月,本项目在泰山山上和山下两个观测点进行了降水化学观测。观测期间,两个采样点共采集降水样品111个。山上共采集78个降水样品,其中2005年共43个,2006年35个。山下2006年共采集33场降水,通过观测和降水的分析,得出了以下结论:

(1) 山上观测点2005年降水量为1204.4mm,2006年仅为743.1mm。山下观测点2006年降水量536.5mm。该地区2006年较往年雨量明显偏少。两观测点的降水量月变化规律相似,降水量较多的月份均集中在5~8月份,分别占全年降水量的86.2%和88.6%,对环境的影响主要集中降水量较大的月份。

(2) 山上78场降水的pH值变化范围为3.57~7.58,加权均值为4.55,05年和06年pH值分别为4.56和4.53,降水总体上呈现酸性,但是两年降水酸度变化不大;山下33场降水pH值变化范围为3.53~7.61,加权均值为4.42。山下降水酸度略高于山上。

(3) 山上观测点78场降水的电导率变化范围为7.4~186.4 μ S/cm,均值为37.79 μ S/cm,05年电导率34.88 μ S/cm大于2006年的42.50 μ S/cm,表明随着时间变化山上降水污染有加重的趋势;山下的33场降水电导率范围为17.1~262 μ S/cm,均值为51.59 μ S/cm。山下降水电导率高于山上。该地区降水电导率约是背景点云南玉龙雪山和瓦里关山的2~10倍,降水污染严重。

(4) SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 以及 Ca^{2+} 是山上和山下观测点降水中所占比例较大的阴阳离子,它们在山上和山下降水中的浓度分别为 SO_4^{2-} 148.3 / 209.9 $\mu\text{eq/l}$, NO_3^- 38.1 / 49.9 $\mu\text{eq/l}$, NH_4^+ 101.3 / 139.8 $\mu\text{eq/l}$, Ca^{2+} 69.5 / 100.4 $\mu\text{eq/l}$,占阴阳离子总和的比例分别为33%、8%、22%以及16%,合计占总离子浓度近80%,对降水的酸度以及化学特征有重要影响。

2005~2006年,山上降水中的四种主要离子 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 以及 Ca^{2+} 浓度季节变化规律明显: SO_4^{2-} 的浓度呈单调下降趋势,春季最大; NO_3^- 、 Ca^{2+} 以及 NH_4^+ 三种离子在夏季和秋季的浓度小于春季和冬季,呈现凹槽型;四种离子均在春季有最大值,与春季发生频繁的沙尘暴有关;山下降水中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 的季节变化规律出现双峰值,春季和秋季的浓度高于夏季和冬季,秋季的离子浓度最高,而浓度最低值均

出现在夏季。春季的高浓度与春季发生的沙尘暴相关,而秋季的高浓度则表明了雨量对降水离子化学特征的影响; NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 在 06 年降水中浓度显著高于 05 年,在山下降水中的浓度也明显高于山上降水,离子的时间变化和空间变化明显,降水化学特征受降水量的大小、局地源、地面大气、气象条件等因素的共同影响,主要组分受影响更加明显。

(5) 甲酸和乙酸是降水中最主要的有机酸,部分样品中有草酸,并且浓度较小,另外极少数样品中有乳酸存在。山上和山下降水中甲酸、乙酸以及草酸的浓度分别为:甲酸 8.2 / 10.7 $\mu\text{eq/l}$, 乙酸 5.6 / 7.6 $\mu\text{eq/l}$, 草酸 0.05 / 0.1 $\mu\text{eq/l}$, 总有机酸约占总离子浓度的 3%。

山上降水中甲酸和乙酸在四个季节的浓度按照春夏秋冬的顺序递减,甲酸 / 乙酸比值为 1.46,表明山上降水甲、乙酸并不完全来自于植物释放;山下降水中甲酸和乙酸在夏季和秋季的浓度明显高于冬季和春季,符合植物释放的规律,来源与植物释放有关;两个站点有机酸浓度相差不大,甲、乙酸的浓度与相同观测点降水中 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 等离子的浓度接近,远小于 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的浓度,对降水酸性的贡献相对较小。

(6) 分析的十种重金属元素中,元素 Zn 浓度最大,山上和山下 Zn 浓度分别为 73.0 / 70.4 $\mu\text{eq/l}$, 占总重金属浓度的比例为 58~54%, 其次为元素 Fe、Al 和 Mn, 山上和山下浓度分别为 18.9 / 10.8 $\mu\text{g/l}$ 、11.7 / 17.9 $\mu\text{g/l}$ 、9.0 / 11.8 $\mu\text{g/l}$, Zn、Fe、Al 和 Mn 四种元素所占重金属总浓度 90%以上, 约为总离子浓度的 0.82% / 0.62%。重金属浓度最少的为元素 Cr, 该元素在所有的样品中均未检出。四种重金属对降水的重金属特征的变化起关键作用。

山上降水中 Al, Mn, Fe, As, Cd, Pb 春季和冬季的浓度明显偏高,在夏季浓度最小,与我国北方冬季取暖和春季频繁爆发的沙尘暴且雨量少有关。元素 Cu 季节变化不明显,对降水的重金属特征影响较小。山下降水中 Cu 和 Ni 的季节变化规律同其他元素不同,仅在春季出现浓度的高值。其余元素的季节变化规律同四种主要的常规离子相似,也是有双峰值出现,春、秋两季浓度高,秋季浓度最大,夏季最小。两观测点降水重金属均在春季出现高浓度,该地区的降水重金属受沙尘暴影响较大。Zn 和 Fe 在 06 年降水中浓度大于 05 年,山上降水浓度大于山下降水,时间和空间的变化比其他重金属明显,某些特殊的污染物的长距离传输对泰山高空大气的影响较大。

(7) 降水相关性分析表明, 山上和山下的降水中元素之间相关性规律类似, NH_4^+ 和 Ca^{2+} 与酸性物质 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的相关性非常显著, 且聚类分析中为同一类。说明 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 在形成降水之前在大气中主要以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 以及 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 的形式存在, 氨和钙盐中和了降水中 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 。元素 Mn 与基本离子 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 以及 Ca^{2+} 相关性较好, 说明重金属元素 Mn 在大气中和液相中对 NO_x 、 SO_2 等物质的氧化还原过程中起到了重要作用。另外, Na^+ 和 Cl^- 、 Ca^{2+} 与 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 与 NO_3^- 、As 与 Cd、Ni 与 Zn、Al 与 Fe 以及甲酸和乙酸之间都表现出极强的相关性, 说明了相近的来源。而上下两观测点的相关性分析表明, 全部降水的相关性并不好, 但是对于发生时间接近的且降水气团来向接近的降水的化学特征相关性很好。表明两个点引起降水的气团对两个观测点的降水化学特征有一定影响。

(8) 与其他地区的降水化学相比较, 山上降水常规离子浓度远高于我国背景点云南丽江和瓦里关山, SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 约是其浓度的 2~10 倍, 表明泰山山上受到人为污染严重。山下降水同日本和土耳其以及北京降水相比, 泰山降水酸度最强, 酸雨现象比较严重; 两观测点降水中甲酸和乙酸同其他站点浓度差别不大; 降水中 Zn, Cd, Pb, As, Mn 的浓度相对较高, 大概是 EMEP、美国、约旦等观测点浓度的 2~10 倍左右。严重的降水污染问题已经不容忽视。

通过两年的降水观测, 泰山降水的酸性问题已经比较严重, 山上降水在两年内污染略有加重。由于受污染物远距离传输和局地源的影响, 主要的离子和重金属的时间变化规律明显不同, 山上山下降水特征差别明显; 降水发生的时间以及降水气团的来源与山上山下降水的化学特性关系密切。

参考文献

- [1] 国家环境保护总局.2005 年中国环境状况公报.2006.
- [2] Streets D.G, Bond T.C. and Carmichael G.R. et al. An inventory of gaseous and primary aerosol emissions in Asia in the year 2000. *Journal of Geophysical Research*, 2003,108 (D21), 8803, doi: 10.1029/2002JD003129.
- [3] 杨复沫,贺克斌,雷宇,等. 2001~2003 年间北京大气降水的化学特征[J]. *中国环境科学*, 2004,24(5):538-541.
- [4] 刘宝章,王敬云.青岛地区酸雨发展时空变化研究[J].*环境科学学报*.2000(20):34-39.
- [5] 丁卫东,王建英,张兰真等. 河南省城市酸雨状况及其成因分析[J]. *中国环境监测*, 2004, 20(5): 11-14.
- [6] 冯养云,李红军.山西省酸雨的监测评价.山西水土保持科技.2003(3):17-19.
- [7] Defelice T.P. Investigation of wet acidic deposition episodes capable of damaging Red Spruce in the Mt.Mitchell State Park. *Atmospheric Research*. 1997(43):325-344.
- [8] Fan H B, Wang Y H. Effects of simulated acid rain on germination, foliar damage, chlorophyll contents and seedling growth of five hardwood species growing in China. *Forest Ecology and Management* [J], 2000, 126(3):321-329.
- [9] Gregory K, Webster C, Durk S. Estimates of damage to forests in Europe due to emissions of acidifying pollutants. *Energy Policy* [J], 1996, 24(7):655-664.
- [10] Holynska B, Gilewicz-Wolter J, Ostachowicz B, et al. Study of the deterioration of sandstone due to acid rain and humid SO₂ gas [J]. *X-Ray Spectrom*, 2004, 33: 342-348.
- [11] Goss L.M, Eddleton JE. A demonstration of acid rain and lake acidification: Wet deposition of sulfur dioxide [J]. *Journal of chemical education*, 2003, 80 (1): 39-40.
- [12] Siddique M, Anwar-ul-Islam M, Butt NM, et al. Mossbauer study of corrosion of mild steel induced by acid rain[J]. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, 1999, 241(1): 239-240.
- [13] Exley C. Aluminium in Life: From Acid Rain to Alzheimer's disease - Fifth Keele Meeting on Aluminium - 23rd to 25th February 2003[J]. *Journal of inorganic biochemistry*, 2003, 97 (1): VII-VII.
- [14] Morselli L., olivieri P. and Brusori B.et al. Soluble and insoluble fractions of heavy metals in wet and dry atmospheric depositions in Bologna, Italy. *Environmental Pollution*, 2003(124):457-469.
- [15]Halsiead M., Cunninghame R.G. and Hunter K.A. Wet deposition of trace metals to a remote site in Fiordland, New Zealand. *Atmospheric Environment*, 2000(34):665-676.
- [16]Pike S.M. and Moran S.B. Trace elements in aerosol and precipitation at New Castle, NH, USA. *Atmospheric Environment*, 2001(35):3361-3366.
- [17]Sakata M. and Marumoto K. Wet and dry deposition fluxes of mercury in Japan. *Atmospheric*

- Environment, 2005(39):3139-3146.
- [18] Al-Momani I.F. Trace elements in atmospheric precipitation at Northern Jordan measured by ICP-MS: acidity and possible sources. *Atmospheric Environment*, 2003(3):4507-4515.
- [19] Hu G.P. and Balasubramanian R. Wet deposition of trace metals in Singapore. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2003(144):285-300.
- [20] Seigneur C., Lohman K. and Vijayaraghavan K. et al. Contribution of global and regional sources to mercury deposition in New York State. *Environmental Pollution*, 2003 (123): 365-373.
- [21] Polkowska Ż, Kot A. and Wiergowski M. et al. Organic pollutants in precipitation: determination of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in Gdańsk, Poland. *Atmospheric Environment*, 2000(34):1233-1245.
- [22] Rossi C.D., Bierl R. and Riefstahl J. Organic pollutants in precipitation: monitoring of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in the region of Trier (Germany). *Physics and Chemistry of the Earth*, 2003(28):307-314.
- [23] Takase Y., Murayama H. and Mitobe H. et al. Persistent organic pollutants in rain at Niigata, Japan. *Atmospheric Environment*, 2003(37):4077-4085.
- [24] Park J.S., Wade T.L. and Sweet S. Atmospheric deposition of organochlorine contaminants to Galveston Bay, Texas. *Atmospheric Environment*, 2001(35):3315-3324.
- [25] Bernhardt A. and Ruck W. Determination of herbicides in stemflow and throughfall of beeches (*Fagus sylvatica* L.) and in rainfall. *Chemosphere*, 2004(57):1563-1570.
- [26] Asman W A.H., Jørgensen A. and Bossi R. et al. Wet deposition of pesticides and nitrophenols at two sites in Denmark: measurements and contributions from regional sources. *Chemosphere*, 2005(59):1023-1031.
- [27] D 宾克利. 酸性沉降与森林土壤-美国东南部的沉降环境及研究实例[M]. 北京: 科学出版社, 1993.
- [28] 瑞典农业部环境委员会. 环境酸化的现状与展望[M]. 北京: 科学出版社, 1993.
- [29] Odén S. The acidity problem-an outline of concepts [A]. Dochinger L S and Seliga T S. 1st Internat. Symp. Acid precipitation and the forest ecosystem [C]. Rep. NE-23, Pennsylvania, 1976, 1-36.
- [30] Cowling E B. Acid precipitation in historical perspective [J]. *Environmental Science and Technology*, 1982, 16(2):110-123.
- [31] Cogblill C V, Likens G E, Acid precipitation in the northeastern United States [J]. *Water Resource Research*, 1974, 10(6):1133-1137.
- [32] 李文华, 杨修. 环境与发展[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1984: 80-83.
- [33] Kato N. Analysis of structure of energy consumption and dynamics of atmospheric species related to the global environmental change (SO_2 , NO_x , and CO_2) in Asia [J]. *Atmospheric Environment*, 1996, 30:757-785.
- [34] Hara H, Kitamura M. Mori A, et al. Precipitation chemistry in Japan 1989-1993 [J]. *Water, Air and*

- Soil Pollution, 1995, 85:2307-2312.
- [35] Fan H B, Hong W, Ma Z, et al. Acidity and chemistry of bulk precipitation, throughfall and stemflow in a Chinese fir plantation in Fujian, China [J]. Forest Ecology and Management, 1999, 122:243-248.
- [36] Granat L, Suksomsankh K, Simachaya S, et al. Regional background acidity and chemical composition of precipitation in Thailand. Atmospheric Environment, 1996, 30(10-11): 1589-1596.
- [37] Migliavacca D, C. Teixeira E, Pires M, et al. Study of chemical elements in atmospheric precipitation in South Brazil. Atmospheric Environment, 2004, 38(11):1641-1656.
- [38] Morales J. A, de Graterol L. S, Velásquez H, et al. Determination by ion chromatography of selected organic and inorganic acids in rainwater at Maracaibo, Venezuela. Journal of chromatography A, 1998, 804:289-294.
- [39] Kjetil Tørseth, Øystein Hov. The EMEP monitoring strategy 2004-2009 Background document with justification and specification of the EMEP monitoring programme 2004-2009 [R]. Norwegian institute for air research PO Box 100, NO-2027 Kjeller, Norway: chemical co-ordinating centre of EMEP (CCC), 2003: 7-9, 68-69.
- [40] Norwegian Institute for Air Research. EMEP manual for sampling and chemical analysis. EMEP/CCC-Report1/95. March 1996.
- [41] Azimi S. Rocher V. and Garnaud S. Decrease of atmospheric deposition of heavy metals in an urban area from 1994 to 2002 (Paris, France).Chemosphere, 2005(61):645-651.
- [42] Bard S.M. Global transport of anthropogenic contaminants and the consequences for the Arctic Marine Ecosystem. Marine pollution Bulletin, 1999(38):356-379.
- [43] Hall B.D., Manolopoulos H. and Hurley J.P. et al. Methyl and total mercury in precipitation in the Great Lakes region. Atmospheric Environment, 2005(39):7557-7569.
- [44] Sakata M., Marumoto K. and Narukawa M. et al. Regional variations in wet and dry deposition fluxes of trace elements in Japan. Atmospheric Environment, 2006(40):521-531.
- [45] 花日茂, 李湘琼. 我国酸雨的研究进展. 安徽农业大学学报. 1998(2):206-210.
- [46] 高 梁, 高 佳. 环境保护与农业丰收[M], 天津科技翻译出版社, 1994:122-125.
- [47] 刘嘉麒, Keene W C. 中国丽江内陆背景降水值研究[J]. 中国环境科学, 1993, 13(4):246-25.
- [48] 彭彩霞, 彭长连, 林桂珠等. 模拟酸雨对农作物种子萌芽和幼苗生长的影响. 热带亚热带植物学报. 2003(4):400-404.
- [49] 金腊华. 广州地区酸雨特征及其对植物的影响研究. 城市环境与城市生态. 2002(6):11-13.
- [50] 冯宗伟. 中国酸雨对陆地生态系统的影响和防治对策. 中国工程科学. 2000(9):5-11.
- [51] 王文兴. 中国酸雨成因研究[J]. 中国环境科学, 1994, 14(5): 323-329.
- [52] 黄美元, 沈志来, 刘帅仁等. 中国西南典型地区酸雨形成过程研究. 大气科学, 1995(3):359-366.
- [53] 王文兴, 刘红杰, 张婉华, 等. 我国东部沿海地区酸雨来源研究[J]. 中国环境科学, 1997, 17(5): 387-392.

- [54]李金惠,汤鸿霄.酸化模型及其发展趋势评述.环境科学进展.1998(4):31-43.
- [55]李金惠,汤鸿霄.酸化模型在国内的发展与应用进展.环境科学进展.1999(2):1-6.
- [56]胡健,张国平,刘丛强.贵阳市大气降水中的重金属特征.矿物学报.2005, 25(3):257-262.
- [57]刘昌岭,任宏波,陈洪涛等.黄海及东海海域大气降水中的重金属.海洋科学.2003, 27(9): 64-68.
- [58] 祝惠英,金红,刘嵘等.青岛市降水中的铅及其变化规律.中国环境监测.2001, 17(1):45-47.
- [59]Wong C.S.C., Li X.D. and Zhang G. et al. Atmospheric deposition of heavy metals in the Pearl River Delta, China. Atmospheric Environment, 2003 (37): 767-776.
- [60] 中国环境监测总站. GB13580.2-92 中华人民共和国国家标准——大气降水样品的采集与保存 [S].北京:国家环境保护局, 1993.
- [61] 中国环境监测总站, 重庆市环境监测中心. HJ/T165-2004 中华人民共和国环境保护行业标准——酸沉降监测技术规范[S]. 北京: 国家环境保护局, 2004.
- [62] EANET. Guidelines for acid deposition monitoring in East Asia [S]. Adopt at: The second interim scientific advisory group meeting of acid deposition monitoring network in East Asia, 2000.
- [63] Quality assurance/Quality control (QA/QC) program for wet deposition monitoring in East Asia. Adopt at: The second interim scientific advisory group meeting of acid deposition monitoring network in East Asia, 2000.
- [64]Wang Y., Liu X.H. and Li H.L. et al. Appropriate range of quality control limit for wet deposition monitoring. Environmental Monitoring and Assessment. DOI 10.1007/ s10661 -006-9501-5.
- [65]李心清,秦大河,周会.天山乌鲁木齐河源一号冰川冰芯中生物有机酸纪录及其与南北极地区的差异.科学通报.2000(13):1419-1422.
- [66] Massei A.M., Ollivon D. and Tiphagne K. et al. Atmospheric bulk deposition of trace metals to the Seine River basin, France: concentrations, sources and evolution from 1988 to 2001 in Paris. Water, Air and Soil Pollution, 2005(164):119-135.
- [67] CITEPA: 2003. www.citepa.org/emissions/index.htm.
- [68] 汤洁,薛虎圣,于晓岚.瓦里关山降水化学特征的初步分析.环境科学学报.2000(4):420-425.
- [69] Topçu S., Incecik S. and Atımtay A.T. Chemical composition of rainwater at EMEP station in Ankara, Turkey. Atmospheric Research, 2002, 65:77-92.
- [70] 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.中国科学,2005,35(2):169-176.
- [71] Kawamura K, Steinberg S, Ng L, et al. Wet deposition of low molecular weight mono- and di-carboxylic acids, aldehydes and inorganic species in Los Angeles. Atmospheric Environment, 2001, 35(23): 3917-3926.
- [72] Balasubramanian R., Victor T. and Chun N. Chemical and statistical analysis of precipitation in Singapore. Water,Air, and Soil Pollution,2001(130):451-456.
- [73] Avery G.B., Kieber R.J. and Witt M. et al. Rainwater monocarboxylic and dicarboxylic acid

- concentrations in southeastern North Carolina, USA, as a function of air-mass back-trajectory. *Atmospheric Environment*, 2006, 40: 1683-1693
- [74]Wenche Aas and Knut Breivik. Heavy metals and POPs measurements, 2003. EMEP/CCC- Report 9/2005.2005.
- [75] Nakano T., Morohashi S. and Yasuda H. et al. Determination of seasonal and temporal variation in the provenance of dissolved cations in rain in Japan based on Sr and Pb isotopes. *Atmospheric Environment*. 2006(40):7409-7420.
- [76]Al-Momani I.F., Momani K.A. and Jaradat Q.M. et al. Atmospheric deposition of major and trace elements in Amman, Jordan. *Environmental Monitoring and Assessment. Water, Air, and Soil Pollution*, 2005(164):119-135.
- [77]García R. Ma T.C. and Padilla H. et al. Measurement of chemical elements in rain from Rancho Viejo, a rural wooded area in the State of Mexico, Mexico. *Atmospheric Environment*,2006(40):6088-6100.
- [78]Sabin L.D., Lim J.H., and stolzenbach K.D. et al. Contribution of trace metals from atmospheric deposition to stormwater runoff in a small impervious urban catchment. *Water Research*, 2005, 39, 3929-3937.

致 谢

本论文是在导师王艳副教授的悉心指导下完成的,在收集数据和论文写作过程中倾注了王老师的大量心血。三年来,恩师谦和的为人、严谨的治学态度和勤奋的工作作风使我受益匪浅,在学习上和生活中也给予了我莫大的支持和关心,在此谨向王老师致以最真诚的敬意和感谢!

在三年的研究生生活中,我得到了许多老师和朋友的无私帮助。首先,感谢山东大学环境研究院的王文兴院士,感谢他在课题的研究和论文写作方面的精心传授和教导,王院士渊博的知识、淡泊的胸襟、敏锐的学术眼光、宽广的科学视野、正直严谨的治学态度和科学作风都给我留下了深刻的印象,并将受益终生;山东省环境监测中心站的李红莉老师、朱晨老师、岳太星老师、山东大学环境科学与工程学院的李小明副院长以及于慧老师在实验分析方面都提供了大力的支持和帮助;在水样的采集、运送以及气象资料的观测过程中泰山气象站的贾汉奎站长、王德众站长以及各位观测人员都给予了大力的支持和热情的帮助,在此一并向他(她)们致以衷心的感谢!同时感谢山东大学环境科学与工程学院的老师们对我多年的培养和教育,感谢学院领导在诸多方面给予的支持和帮助,感谢赵文强、张权、郑莹、马晓琳等老师对我的热心帮助和鼓励,感谢王倩、葛虎以及师弟(妹)张宜升、郭佳等提供的无私帮助。

最后,感谢我的家人多年来给我的支持和关心!

发表论文

1. <Appropriate range of quality control limit for wet deposition monitoring>. Environmental Monitoring and Assessment. (SCI). 第二作者（导师第一）。网上已经发表。
2. 《湿沉降离子平衡参数取值范围的计算》，中国环境科学（EI 源刊），第二作者（导师第一）。已发表。第 26 卷第 5 期。
3. 《泰山降水的离子组成特征分析》，中国环境科学（EI 源刊），第三作者。已发表。第 26 卷第 4 期。
4. 《泰山降水化学及大气传输的研究》，环境科学学报，第三作者。已发表。第 26 卷第 7 期。
5. <The Precipitation Chemistry and Relationship with Air Mass Transport at the Mount Tai during 2004 and 2005>. Proceedings of the 12th Seminar of JSPS-MOE Core University Program on Urban Environment. October 3-4, 2006, Kyoto university, Kyoto, Japan. 第二作者。