

大气降水化学的统计学分析——以浙江省金华市为例^{*}

张苗云^{1, 2, 3*, *} 王世杰¹ 洪 冰¹ 袁向红³ 吴宗龙³

(1 中国科学院地球化学研究所, 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳, 550002)

2 中国科学院研究生院, 北京, 100039 3 金华市环境监测中心站, 金华, 321000)

摘 要 运用相关分析、因子分析和聚类分析等统计学方法, 对 2004—2005 年间浙江省金华市的大气降水化学组成和分布特征进行了分析。结果表明, SO_4^{2-} , NH_4^+ , Ca^{2+} , NO_3^- 和 H^+ 是降水的主要离子, 降水的 pH 值、电导率及离子组分均呈明显的正偏态分布, 降水样品以低离子含量的样本为主。降水中水溶性离子主要分为 4 类, SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- , Ca^{2+} 和 F^- 主要来自人为活动的贡献, K^+ 和 Mg^{2+} 主要来自土壤、沙尘等地壳来源, Na^+ 和 Cl^- 属于典型的海盐性成分, H^+ 则反映了各种离子中和作用对降水酸度的综合影响。

关键词 大气降水, 统计学, 因子分析, 聚类分析。

Thomas 应用主成分分析方法认识降水中不同物理化学性质和来源的 PAHs, PCBs, 杀虫剂及微量金属的时空分布特征和变化规律^[1]。Hooper 和 Peters 借助主成分分析方法来确定美国大气湿沉降中主要溶质的来源^[2]。Lin 等用聚类分析方法评价中国台湾省台北市酸沉降的化学特征^[3]。Staninirova 等则用多因子分析的方法对 Trieste 港 29 个采样点沉积物样品的 PAHs, TPCB 和重金属进行了分析和比较^[4]。黄美元等通过聚类分析等统计学分析方法研究了中国、日本及美国的降水化学特征^[5]。

本文以浙江省金华市 2004—2005 年的大气降水观测资料, 运用统计学的分析方法研究浙江省中部地区降水化学组成的特征及分布状况, 探讨影响区域大气降水化学成分的潜在因素和来源。

1 分析数据

金华市位于浙江省中部地区, 钱塘江上游, 金衢盆地东缘, 属典型的亚热带季风气候, 四季分明, 湿润多雨。统计分析数据使用浙江省科技计划项目《浙江中部地区酸沉降硫同位素示踪研究》中金华市区大气降水采样点的监测数据。2004—2005 年间共采集降水样品 190 个, 逢雨必测, 每天 9:00 到第二天 9:00 为一个降水样品, 同时在采样点附近配置 SM 雨量计测定降雨量。降水样品均测定 pH 值、电导率 (EC) 和降雨量, 并对其中降雨量满足分析要求的 119 个样品进行离子成分测定。

降水样品分析参照国家标准分析方法, pH 值和电导率采用电极法, F^- , Cl^- , NO_3^- 和 SO_4^{2-} 采用离子色谱法, K^+ , Na^+ , Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 采用原子吸收分光光度法, NH_4^+ 采用纳氏试剂光度法。样品的采集与分析过程严格按照中国环境保护总局 HJ/T165-2004《酸沉降监测技术规范》(2004) 要求进行, 所有离子成分分析项目测定均设实验室空白, 对分析数据的离子平衡进行检查, 其中 112 个样品的分析结果符合标准要求。从 Σ 阳离子、 Σ 阴离子数据回归分析来看, 线性回归的 R^2 为 0.93, 表明 Σ 阳离子和 Σ 阴离子的相关性较高, 降水离子成分分析数据的质量是可靠的。

2 pH 值、电导率和降雨量的频数分布

降水样品的 pH 值、电导率 (EC) 和降雨量的频数分布见表 1。由表 1 可知, 降雨量平均值为 12.9 mm, pH 平均值为 4.76, EC 平均值为 $3.80 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$, 三个统计变量的中位值都小于平均值。偏度分别为 1.733, 1.269 和 1.742, 偏度大小依次是 EC > 降雨量 > pH 值, 偏度为正值, 而且数值较大, 说明降水的 pH 值、EC 和降雨量服从正偏态分布, 而且偏斜的程度较大, 数据值较小的样品占多数 (图 1)。峰度分别为 3.256, 0.640, 3.283, 峰度的大小顺序与偏度一致, 峰度值均大于 0, 其中 pH 值扁平程度适中, EC 和降雨量为强于正态分布的尖峰分布。

2006 年 9 月 12 日收稿。

* 浙江省科技计划项目 (2004C33072), 金华市科技计划项目 (03-2-222)。* * 通讯联系人, E-mail: zhangmiaoyun9616@sohu.com

3 离子成分的描述性统计分析

表 2是 112个降水化学分析样品描述性统计的分析结果 . 从表 2可以看出, 降水中离子浓度的顺序依次为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{H}^+ > \text{NO}_3^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$, 其中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 是主要的阴离子, NH_4^+ , Ca^{2+} 和 H^+ 则是主要的阳离子 . 偏度大小顺序依次为 $\text{K}^+ > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{F}^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{H}^+$, 峰度大小分布与偏度基本一致, 但略有变化, 为 $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{F}^- > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{H}^+$. 所有离子成分均呈明显的正偏态分布, 表明降水样品以低离子含量的样本为主 . H^+ 和 Ca^{2+} 的扁平程度适中, 接近正态分布, 其它离子均为强于正态分布的尖峰分布.

表 1 降水 pH 值, EC和降雨量的频数分布统计
Table 1 The frequencies statistics of pH, EC and rain fall in precipitation

	降雨量 /mm	pH 值	EC/mS· m ⁻¹		降雨量 /mm	pH 值	EC /mS· m ⁻¹
样本数	190	190	190	峰度	3 256	0. 640	3. 283
均值	12. 94	4. 76	3. 80	峰度标准误差	0 351	0. 251	0. 351
均值标准误差	0. 906	0. 057	0. 186	最小值	0. 70	3. 64	0. 62
中位值	8. 70	4. 45	3. 11	最大值	68. 30	7. 20	14. 30
标准偏差	12. 49	0. 78	2. 58	百分数	25%	3. 68	4. 23
偏度	1. 733	1. 269	1. 742	50%	8. 70	4. 45	3. 11
偏度标准误差	0. 176	0. 176	0. 176	75%	18. 23	5. 05	4. 51

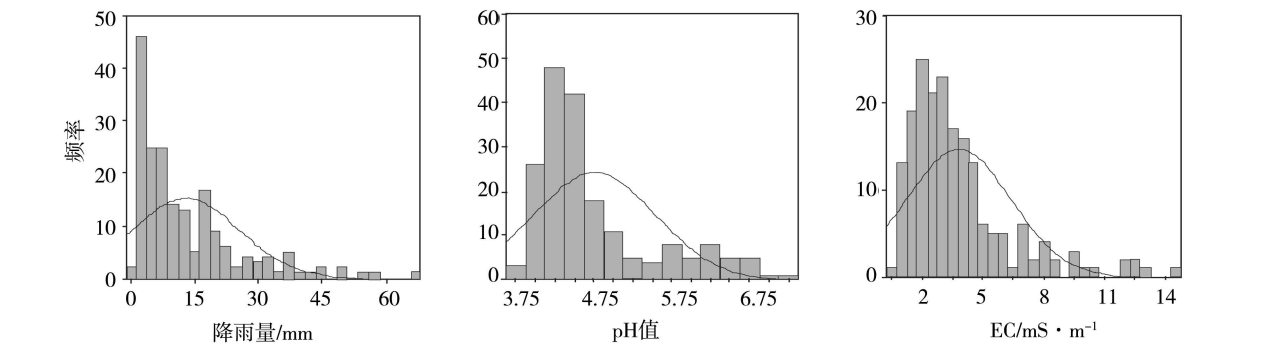


图 1 降雨量, pH 值和 EC 频率分布直方图及正态曲线
Fig 1 The histograms of frequency distribution and normal curves of pH, EC and rainfall

表 2 大气降水离子成分的描述性统计 (样本数 112)
Table 2 The descriptive statistics of ionic components in precipitation

离子	H ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
均值	38. 43	4. 75	6. 64	49. 22	4. 36	86. 94	10. 99	10. 97	34. 62	108. 31
均值标准误差	2. 68	0. 55	0. 52	3. 55	0. 33	5. 07	0 58	1. 04	2. 38	5. 93
最小值	0. 12	0. 26	0. 43	3. 99	0. 80	19. 40	1. 60	0. 85	1. 60	22 10
最大值	124. 90	51. 20	37. 41	169. 20	18. 92	343. 70	43. 70	62. 90	140. 30	381. 00
标准偏差	28. 32	5. 85	5. 55	37. 53	3. 51	53. 61	6 19	10. 96	25. 16	62 72
全距	124. 78	50. 94	36. 98	165. 21	18. 12	324. 30	42. 10	62. 05	138. 70	358. 90
方差	802. 07	34. 19	30. 83	1408. 2	12. 35	2874. 0	38. 26	120. 10	633. 14	3933. 3
偏度	0. 634	5. 190	2. 354	1 051	1. 562	1. 718	1. 784	2. 534	1. 758	1. 647
偏度标准误差	0. 228	0. 228	0. 228	0 228	0. 228	0. 228	0. 228	0. 228	0. 228	0. 228
峰度	- 0. 080	36. 92	8. 270	0 501	2. 626	4. 480	6. 278	7. 507	4. 120	3. 722
峰度标准误差	0. 453	0. 453	0. 453	0 453	0. 453	0. 453	0. 453	0. 453	0. 453	0. 453
变异系数	0. 737	1. 232	0. 836	0 762	0. 805	0. 617	0. 563	0. 999	0. 727	0. 579

4 相关分析

表 3 计算了降水中主要离子组分的相关关系. 由于化学性质相似以及其前体物 SO_2 和 NO_x 在大气中经常一起排放, SO_4^{2-} 和 NO_3^- 在通常情况下都表现出较好的相关性. 本研究中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的相关系数为 0.7464 相关关系明显. 陆源性离子 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 以及海盐源离子 Na^+ 和 Cl^- 也显示出较好的相关关系, 表明两者间具有相同的陆相和海相来源. 另外, Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} , Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} , 以及 Mg^{2+} 和 NO_3^- 也体现出较强的相关关系, 降水中这些离子对的相关性主要是由于大气中酸性物质 H_2SO_4 和 HNO_3 与 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等碱性碳酸盐之间的化学反应造成的. 另外, SO_4^{2-} 既与 Ca^{2+} , Mg^{2+} , 又和 NH_4^+ 具有较好的相关关系. Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 是典型的壳源成分, 而 NH_4^+ 主要来自农业生产、生物燃烧及化工排放等人为活动^[2 6-8]. SO_4^{2-} 与 Ca^{2+} , Mg^{2+} 及 NH_4^+ 的这种相关关系可能归因于相互间的大气化学反应. 由于 NH_3 与硫酸和硝酸间的化学反应, 大气环境中的 NH_3 通常以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 和 NH_4NO_3 的气溶胶形式存在^[9 10]. NH_4^+ 和 SO_4^{2-} ($r = 0.8684$) 比 NH_4^+ 和 NO_3^- ($r = 0.7594$) 表现出更明显的相关关系, 这种结果表明大气中铵类化合物以铵的硫酸盐为主. 在绝大多数降水化学研究中, 大气降水中的 H^+ 一般都与主要的致酸离子 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 存在较强的相关关系, 但本研究中 H^+ 与其它阴、阳离子间并没有表现出明显的相关关系, 这种结果表明研究区域的降水酸度是所有致酸离子和中和离子综合作用的结果, 而不是降水中某个单一的离子组分确定的.

表 3 大气降水中离子成分的相关分析

Table 3 Correlation coefficients of ionic components in precipitation

	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	F^-	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	NH_4^+	H^+
SO_4^{2-}	1	0.7464	0.4314	0.7933	0.4122	0.3572	0.6869	0.5939	0.8684	0.3489
NO_3^-		1	0.4670	0.6489	0.3137	0.3874	0.5841	0.5693	0.7594	0.4816
Cl^-			1	0.4020	0.5026	0.5320	0.3228	0.4290	0.5102	0.1493
F^-				1	0.3356	0.2797	0.6585	0.4777	0.7996	0.1672
Na^+					1	0.3508	0.4161	0.3635	0.3822	0.0416
K^+						1	0.4459	0.5953	0.3395	-0.0674
Ca^{2+}							1	0.6175	0.5675	-0.0558
Mg^{2+}								1	0.4984	0.1463
NH_4^+									1	0.2269

5 因子分析

表 4 是降水离子成分通过最大方差旋转法得到的主成分分析统计结果, 在 95% 置信水平提取的 4 个主成分 (因子负荷 > 0.5) 占方差总和的 83.64%.

表 4 大气降水化学组成因子分析的统计结果 ($n = 112$)

Table 4 Statistical results of factor analysis of ionic compositions in precipitation

主成分	1	2	3	4	共同度
NH_4^+	0.838	0.142	0.287	0.197	0.84
K^+	0.118	0.869	0.293	-0.062	0.859
Na^+	0.263	0.102	0.851	-0.083	0.811
Ca^{2+}	0.756	0.411	0.112	-0.230	0.806
Mg^{2+}	0.449	0.751	0.102	0.099	0.786
H^+	0.130	-0.036	0.016	0.951	0.923
SO_4^{2-}	0.861	0.216	0.209	0.245	0.892
NO_3^-	0.685	0.340	0.151	0.476	0.834
Cl^-	0.192	0.396	0.730	0.207	0.770
F^-	0.892	0.095	0.178	0.051	0.839
特征值	5.25	1.37	0.98	0.77	
方差 %	36.20	18.47	15.47	13.50	
方差累积 %	36.20	54.67	70.14	83.64	

具有高因子负荷的第一主成分分别为 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 F^- 、 NO_3^- 和 Ca^{2+} ，一般来说， NH_4^+ 主要来自农业生产、畜禽养殖、生物质燃烧及化工排放等人为活动^[2 6-8]。 Ca^{2+} 是工业排放烟尘的主要成分^[11]，由于金华市的水泥、建材行业发达，这可能也是金华市降水化学组成的一个重要特征。另外， Ca^{2+} 还来自农田耕作和建筑施工等活动引起的扬尘^[12 13]。当然，土壤风化、沙尘暴等自然源也是重要来源。从因子负荷来看，较高的 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 因子负荷表明， $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4HSO_4 等铵盐可能是气溶胶洗脱和酸中和过程中的重要化合物。这类成分占方差总和的 36.20%。第二主成分中具有较高因子负荷的为 K^+ 和 Mg^{2+} ，主要来自于土壤和沙尘等地壳来源，这类成分占方差总和的 18.47%。第三主成分中 Na^+ 和 Cl^- 有较高的因子负荷，占方差总和的 15.47%。通常， Na^+ 被认为完全来自海洋源，是降水中计算海水相对贡献的最佳参考元素^[14 15]。因此，这类成分主要反映了海洋来源的影响。第四主成分只有 H^+ 具有高的因子负荷，反映了降水酸度受各种因子中和作用的综合影响，这与离子成分相关分析的结果是完全一致的。这类成分占方差总和的 13.50%。

6 聚类分析

图 2 是 2004—2005 年浙江省金华市降水化学组成聚类分析的树状图。聚类分析把 10 个主要降水

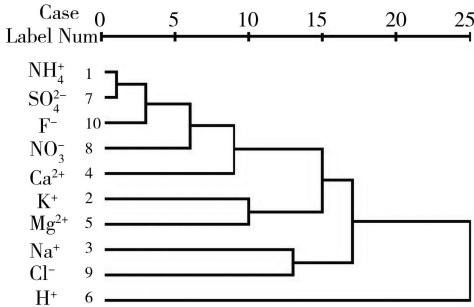


图 2 大气降水化学组成聚类分析的树状图

Fig 2 Tree diagram of cluster analysis of ionic compositions in precipitation

离子分为 4 类，分类结果与因子分析完全一致。第一组变量包括， SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 F^- 、 NO_3^- 和 Ca^{2+} 等酸、碱性离子， SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 相似性程度最高，其余依次为 F^- 、 NO_3^- 和 Ca^{2+} ，主要反映了人为活动的影响，第二和第三组变量分别包括 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Na^+ 、 Cl^- ，前者主要来自于土壤、沙尘等地壳来源，后者则属于典型的海盐性离子，主要反映了海洋来源的影响。相关分析表明，这两组变量并不存在很强的相关关系，聚类分析的相似性程度也相对较弱，因此，降水中的 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Cl^- 等离子还可能受到其它来源的影响。 K^+ 也被认为与生物质燃

烧过程有关^[16 17]。 Mg^{2+} 虽不是典型的海盐性离子，但海水对降水中 Mg^{2+} 的贡献也是不可低估的，沿海区域降水中 Mg^{2+} 主要来自海洋^[3 18 19]。 Cl^- 则并不完全来源于海相输入，工业废气的排放、含氯有机化合物的燃烧和分解等都可以产生气态 $\text{HCl}^{[20]}$ ，另外 Cl^- 还有可能来源于汽车尾气，因为汽油常使用氯溴铅作为添加剂。 H^+ 是第四组的唯一变量，反映了各种变量中和作用对降水酸度的综合影响。

综上所述，浙江省金华市大气降水 pH 值，EC 和降雨量的偏度系数和峰度系数均为正值，数值较小的样品占多数。pH 值扁平程度适中，EC 和降雨量为强于正态分布的尖峰分布。大气降水组成的特点为：(1) SO_4^{2-} 和 NO_3^- 是降水中主要的阴离子，而 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 和 H^+ 是降水中主要的阳离子。离子间偏度系数和峰度系数的大小顺序基本一致，所有离子成分均呈明显的正偏态分布， H^+ 和 Ca^{2+} 的扁平程度适中，其它离子均为强于正态分布的尖峰分布，降水样本以低离子含量的样品为主。(2) SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 F^- 、 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 等酸、碱性离子间具有较强的相关关系，另外， Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 以及 Na^+ 和 Cl^- 也存在较好的相关性，但 H^+ 与其它离子间并没有表现出明显的相关关系，反映了各种离子中和作用对降水酸度的综合影响。(3) 大气降水的水溶性离子分为不同来源的 4 类， SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 F^- 、 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 主要来自人为活动的贡献， K^+ 和 Mg^{2+} 主要来自土壤和沙尘等地壳来源， Na^+ 和 Cl^- 属于典型的海盐性离子，主要反映了海洋来源的影响， H^+ 则是酸、碱离子相互作用下的降水酸度。

参 考 文 献

[1] Tham S W , Principal Component Analysis of Trace Substance Concentrations in Rainwater Samples *Atmospheric Environment*, 1986 **20**: 995—1000

[2] Hooper R P , Peters N E , Use of Multivariate Analysis for Determining Sources of Solutes Found in Wet Atmospheric Deposition in the United States *Environmental and Science Technology*, 1989 **23** 1263—1268

[3] Lin N H , Lee H M , Chang M B , Evaluation of the Characteristics of Acid Precipitation in Taipei Taiwan Using Cluster Analysis

Water, Air and Soil Pollution, 1999, **113**: 241—260

[4] Stanin I, Wolk B, Massart D L, Multiple Factor Analysis in Environmental Chemistry. *Anal. Chim. Acta*, 2005, **545**: 1—12

[5] 黄美元, 植田洋匡, 刘帅仁, 中国和日本降水化学特性的分析比较. *大气科学*, 1993, **17** (1) : 27—38

[6] Mouli P C, Mohan S V, Reddy S J, Rainwater Chemistry at a Regional Representative Urban Site: Influence of Terrestrial Sources on Ionic Composition. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**: 999—1008

[7] Topcu S, Incek S, Atintay A, Chemical Composition of Rainwater at EMEP Station in Ankara, Turkey. *Atmospheric Research*, 2002, **65**: 77—92

[8] Migliavacca D, Teixeira E C, Wiegand F et al, Atmospheric Precipitation and Chemical Composition of an Urban Site, Guaba Hydrographic Basin, Brazil. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**: 1829—1844

[9] Bridgman H, Global Air Pollution. Wiley, London, 1994, p261

[10] Seinfeld J H, Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution. Wiley/Interscience, New York, 1986, vol. 219

[11] Chow J C, Measurement Methods to Determine Compliance with Ambient Air Quality Standards for Suspended Particles. *Journal of Air & Waste Management Association*, 1995, **45**: 320—382

[12] Crawley J, Sievering H, Factor Analysis of the MAP3S/RA NE Precipitation Chemistry Network: 1976—1980. *Atmospheric Environment*, 1986, **20**: 1001—1013

[13] Zeng Y, Hopke P K, A Study of the Sources of Acid Precipitation in Ontario, Canada. *Atmospheric Environment*, 1989, **23**: 1499—1509

[14] Keene W C, Pszenny A P, Gallway J N et al, Sea Salt Correction and Interpretation of Constituent Ratios in Marine Precipitation. *Journal of Geophysical Research*, 1986, **91**: 6647—6658

[15] Kulshresha U C, Kulshresha M J, Sekar R et al, Chemical Characteristics of Rainwater at an Urban Site of South-Central India. *Atmospheric Environment*, 2003, **37**: 3019—3026

[16] Khare P, Goel A, Patel D et al, Chemical Characterization of Rainwater at a Developing Urban Habitat of Northern India. *Atmospheric Research*, 2004, **69**: 135—145

[17] Zunckel M, Saizar C, Zarauz J, Rainwater Composition in Northeast Uruguay. *Atmospheric Environment*, 2003, **37**: 1601—1611

[18] Hu G P, Balasubramanian R, Wu C D, Chemical Characterization of Rainwater at Singapore. *Chemosphere*, 2003, **51**: 747—755

[19] Melb W Z, Precipitation Chemistry in the Coast of the Metropolitan Region of Rio de Janeiro, Brazil. *Environmental Pollution*, 2001, **114**: 235—242

[20] Sigg L, Stumm W, Zobrist J et al, The Chemistry of Fog: Factors Regulating Its Composition. *Chimia*, 1987, **41**: 159—165

CHEMOMETRIC ANALYSIS OF ATMOSPHERIC PRECIPITATION
—A CASE STUDY OF JINHUA CITY OF ZHEJIANG PROVINCE

ZHANG Miaoyun^{1 2 3} WANG Shirjie¹ HONG Bing¹ YUAN Xiang-hong³ WU Zong-long³

(1 State Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

2 Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China;

3 Jinhua Environmental Monitoring Center, Jinhua 321000, China)

ABSTRACT

This present paper applies statistical methods such as regression analysis, factor analysis and cluster analysis to investigate the characteristics and distribution of precipitation chemistry of Jinhua in the central region of Zhejiang province during 2004—2005. Results indicate that SO_4^{2-} , NH_4^+ , Ca^{2+} , NO_3^- , H^+ are the major ions in the precipitation. Skewness calculations for pH, EC and all the ions have given a positive value that indicates a right asymmetric shape of the data distribution. On the other hand, it represents that the majority of rainwater samples have low ionic concentrations. Four categories of water-soluble ions in rainwater have been identified with different potential sources: SO_4^{2-} , NH_4^+ , F^- , Ca^{2+} , NO_3^- (anthropogenic pollutants), K^+ and Mg^{2+} (soil and dust sources), Na^+ and Cl^- (seasalt components), H^+ (acidity).

Keywords precipitation, chemometrics, factor analysis, cluster analysis