

# 黄山景观区域降雨微量元素化学组成及来源

江用彬<sup>1,2,3</sup>,汪晓云<sup>1</sup>,黄燕军<sup>1</sup>,董俐香<sup>1</sup>,张海英<sup>1</sup>,黄学文<sup>1</sup>,王萍<sup>1</sup>,季宏兵<sup>3</sup>

(1. 安徽工业大学环境科学与工程系,安徽 马鞍山 243002; 2. 生物膜法水质净化及利用技术教育部工程研究中心,安徽 马鞍山 243002; 3. 中国科学院地球化学研究所,贵州 贵阳 550002)

**摘要:**通过分析降水化学成分,探讨黄山景观区域降雨的微量元素化学组成特征及其来源。结果表明,降雨中微量元素含量呈现明显的季节性变化,主要受到降雨量、pH值、风向及溶解有机质等因素影响。来源分析和贡献估算结果表明,降雨中Mn、Cu、Pb、Cd、Ni、Co等元素受燃煤和交通污染排放的影响显著,贡献率均在98%以上;土壤源和人为源对Fe的贡献率分别为76.9%、23.1%,对Ti的贡献率为22.8%、77.2%;Sr主要受海洋源(28.3%)和人为源(70.5%)双重影响。

**关键词:**微量元素; 大气环境; 来源分析; 降雨; 黄山景观区

中图分类号: X823

文献标志码: B

文章编号: 1006-2009(2018)05-0064-04

DOI:10.19501/j.cnki.1006-2009.20180912.016

## Chemical Composition and Source of Trace Elements in Rainwater in Huangshan Scenic Spot

JIANG Yong-bin<sup>1,2,3</sup>, WANG Xiao-yun<sup>1</sup>, HUANG Yan-jun<sup>1</sup>, DONG Li-xiang<sup>1</sup>,

ZHANG Hai-ying<sup>1</sup>, HUANG Xue-wen<sup>1</sup>, WANG Ping<sup>1</sup>, JI Hong-bing<sup>3</sup>

(1. Department of Environment and Engineering, Ma'an Shan, Anhui 243002, China; 2. Engineering Research Center of Biomembrane Water Purification and Utilization Technology, Ma'an Shan, Anhui 243002, China; 3. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang, Guizhou 550002, China)

**Abstract:** In this paper, the characteristics and sources of trace elements in rainwater were discussed by analyzing the chemical composition of the rainwater collected in the northern part of Huangshan scenic spot. It was concluded that the content of trace elements showing obvious seasonal variation, and was mainly affected by rainfall, pH value, wind direction and dissolved organic matters. According to source analysis and contribution estimation, the content of Mn, Cu, Pb, Cd, Ni and Co in rainwater were caused by coal and traffic pollution whose contribution were both over 98%. Soil source and anthropogenic source contributed 76.9% and 23.1% of Fe, and 22.8% and 77.2% of Ti, respectively. The ocean source and anthropogenic source contributed 28.3% and 70.5% of Sr to the rainwater, respectively.

**Key words:** Trace elements; Atmospheric environment; Source analysis; Rainwater; Huangshan scenic spot

大气降雨中微量元素来源广泛,主要有自然来源如火山喷发、土壤源、海洋源,人类活动源如汽车尾气排放、冬季采暖、垃圾燃烧、燃油燃煤等<sup>[1-6]</sup>。微量元素在雨水中的含量受多种因素影响:降雨量对雨水中微量元素的含量存在着稀释效应<sup>[7-8]</sup>;降雨pH值越低,气溶胶中微量元素溶入雨水的能力越强<sup>[6]</sup>;气流方向<sup>[2,7]</sup>、空气对流强度<sup>[8]</sup>及沙尘暴<sup>[9]</sup>等季节性因素均会影响降雨中微量元素的含量。

黄山是世界著名风景区,土壤覆被厚度较小,

地质生态系统脆弱。前期研究表明,大气降水是该地森林系统养分输入的重要来源之一<sup>[10-11]</sup>。然而,近年来黄山酸雨状况严重,频率递增<sup>[12]</sup>,雨水表现为硫酸、硝酸混合型酸雨<sup>[13]</sup>。通过对大气云团迁移模式、云雾水主离子组分等研究,认为该地

收稿日期: 2017-09-01; 修订日期: 2018-08-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41203055, 41401553); 安徽省自然科学基金资助项目(1608085MD82)

作者简介: 江用彬(1978—),男,安徽舒城人,副教授,博士,主要从事生物地球化学研究工作。

区降水化学组成主要受到长三角经济区, 以及中国北方污染物随云团中远距离输送的影响<sup>[13-14]</sup>。今通过对黄山降雨中微量元素化学组成和来源进行分析, 探讨人类活动对该地区大气环境的影响, 为黄山景观区域地质生态环境保护提供基础数据。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区概况

黄山景观区域位于安徽省南部, 与东海距离约400 km (117° 50' E ~ 118° 21' E, 30° 00' N ~ 30° 32' N), 从山麓到山顶分布以花岗岩母质发育的酸性土壤为主<sup>[15]</sup>, 主要受亚热带季风性湿润气候控制, 多年平均降雨量为1 663 mm。近年来, 黄

山酸雨频率均高于70%。降雨采样点设在黄山风景区北部芙蓉岭和景区小岭脚两处, 采样点附近虽然没有典型工业区, 但地处长三角经济圈。

### 1.2 样品采集与分析

采集了2012年10月—2013年8月共18次降雨样品。现场测定降雨水温、pH值及电导率EC, 样品采用0.45 μm孔径纤维醋酸滤膜(CA膜)过滤, 部分滤液加HgCl<sub>2</sub>、部分酸化(pH值<2)保存。酸化处理的样品用戴安ICS-4500型离子色谱仪测定Na<sup>+</sup>, 微量元素测定采用瓦里安720-ES型电感耦合等离子体发射光谱仪, DOC(溶解性有机碳)用岛津TOC-VCPN型有机碳测定仪测定。测定误差均<5% 结果见表1。

表1 黄山降雨中微量元素测定结果  
Table 1 Concentrations of trace elements in the rainwater of Huangshan

监测点	时间	pH值	DOC <sup>①</sup>	Mn	Fe	Cu	Pb	Sr	Al	Cd	Ti	Ni	Co
芙蓉岭	2012-10-23	5.50	26.6	23.2	23.7	22.9	32.0	14.4	31.2	22.1	17.8	190	10.3
芙蓉岭	2012-11-10	5.50	9.80	19.3	14.5	19.0	21.0	9.00	16.4	19.6	17.7	97.0	52.8
芙蓉岭	2012-11-17	5.50	16.3	27.1	37.0	21.6	43.0	12.2	44.9	20.1	17.6	285	126
芙蓉岭	2012-11-26	5.50	26.7	21.6	21.6	19.2	31.2	10.4	20.3	19.5	17.5	—	21.1
芙蓉岭	2012-12-23	5.50	3.78	24.0	25.4	22.8	35.6	9.96	29.7	20.0	17.7	47.7	131
芙蓉岭	2013-01-01	5.50	4.53	33.8	17.2	21.4	27.6	16.5	34.3	19.1	17.7	—	21.8
芙蓉岭	2013-01-24	3.73	1.91	13.8	39.8	25.8	56.0	3.17	115	1.26	0.252	—	—
芙蓉岭	2013-02-03	3.80	1.94	13.8	42.0	10.9	51.0	3.05	85.8	1.59	—	—	—
芙蓉岭	2013-02-05	5.16	1.52	4.52	1.31	0.311	—	1.33	2.84	0.348	0.022	7	—
芙蓉岭	2013-02-09	5.60	1.63	4.69	2.14	0.397	—	—	1.12	0.073	9	0.320	—
芙蓉岭	2013-02-22	4.93	1.73	1.21	1.19	0.952	4.31	0.298	1.91	2.35	0.105	—	—
芙蓉岭	2013-02-23	6.20	1.69	0.018	6	0.542	1.06	—	2.66	1.68	0.195	—	—
芙蓉岭	2103-03-27	4.55	2.79	10.3	8.63	2.86	1.55	3.95	25.6	0.157	0.227	—	—
芙蓉岭	2013-04-23	5.06	1.43	4.97	27.0	1.55	3.19	2.79	15.7	0.922	0.401	—	—
小岭脚	2013-05-08	5.90	3.37	1.49	2.54	—	3.15	1.06	—	0.830	0.071	3	—
小岭脚	2013-07-25	5.57	0.567	—	—	0.930	—	—	—	1.36	—	—	0.950
芙蓉岭	2013-08-19	6.00	0.092	1	—	—	0.515	—	—	1.60	—	1.12	0.270
小岭脚	2013-08-25	5.13	0.715	—	—	1.09	3.82	—	—	1.38	—	5.86	—
春季	3—5月	5.17	2.53	5.58	12.7	2.20	2.63	2.60	20.6	0.636	0.233	—	—
夏季	6—8月	5.57	0.458	—	—	1.01	2.17	—	—	1.44	—	3.49	0.610
秋季	9—11月	5.50	19.9	22.8	24.2	20.7	31.8	11.5	28.2	20.3	17.67	191	52.6
冬季	12—2月	5.05	2.34	12.0	16.2	10.5	34.9	5.72	34.2	5.80	5.18	47.7	76.4

①单位为mg/L。

## 2 结果与讨论

### 2.1 降雨中微量元素特征及其影响因素

由表1可知, 降雨中微量元素均值大小顺序为Ni > Co > Al > Pb > Fe > Mn > Cu > Ti > Cd > Sr, 秋冬季降雨中微量元素测定值明显高于春夏季。黄山四季中东北风频率较高<sup>[16]</sup>, 北方冬季采暖排放的远距离输入<sup>[3]</sup>及低温季节空气对流强度低, 污染物不易扩散, 可能是黄山降雨化学组成季节性差

异的部分原因<sup>[8]</sup>。黄山雨水中微量元素平均值远低于周边长三角城市, 如南京<sup>[15]</sup>、上海<sup>[6]</sup>和马鞍山(本课题组, 数据未发表), 而高于阿尔卑斯低污染高山雪水<sup>[17]</sup>, 说明黄山雨水污染程度相对较轻。

黄山降雨中微量元素与降雨量的相关性分析见表2。由表2可知, 黄山降雨中大部分微量元素与降雨量<sup>[12]</sup>均呈现负相关关系, 而Sr含量与降雨量为显著正相关。推测Sr受海洋源贡献相对较

大,其含量随来自海洋的雨水量增加而递增。黄山春夏季降雨量高于秋冬季<sup>[12]</sup>,表明降雨量对海洋源贡献较低,对雨水中微量元素有一定的稀释作用<sup>[8]</sup>。Fe、Al、Cu与降雨pH值呈现显著负相关,表明偏酸性雨水对气溶胶中微量元素析出有一定贡献<sup>[8]</sup>。降雨中Mn、Sr、Pb、Cd与DOC呈现显著正相关。微量金属元素能以有机结合态存在于大气气溶胶中,二者可通过相同的迁移机理进入降雨。由此可见,黄山降雨中DOC对大气气溶胶中微量元素的析出存在一定的促进作用。

2.2 降雨中微量元素来源分析

2.2.1 相关性分析

黄山降雨中Fe、Pb及Al元素相互之间的相关系数均>0.8(表2),说明这3种元素受共同来源影响。大气中Pb受人类活动如燃油影响比较显著<sup>[18]</sup>,Fe和Al是土壤源标识元素,故此3种元素可能受到人为源和土壤源的双重影响。Cu与Pb、Al、Cd、Ti,Mn与Fe、Cu、Pb、Sr、Cd、Ti之间相关性均较好,Cu为交通排放的标志性元素<sup>[18]</sup>,Al为土壤的标志性元素,这些元素可能部分来自土壤源和交通排放。Sr与Cd、Ti相关性也较高,Cd和Ti存在土壤和人类活动来源的可能性,故推测Sr除了海洋带来的影响外,还可能受到土壤和人类活动的共同作用。

2.2.2 相对丰度对比分析

利用相对丰度计算<sup>[19]</sup>进一步对降雨中微量元素来源做对比分析。各来源的标志性元素同上述,分别与交通排放(PM<sub>2.5</sub>、PM<sub>10</sub>)<sup>[18]</sup>、煤飞灰<sup>[20]</sup>、中

国土壤<sup>[21]</sup>中微量元素相对丰度做对比,结果显示:黄山降雨中Mn、Cd、Ni、Fe、Pb等5种元素与交通排放中对应元素的变化趋势相似,意味着这些元素可能部分来自交通排放<sup>[4]</sup>。与煤飞灰对比时发现Mn、Fe、Al、Cu、Pb、Cd和Co等7种元素存在一致性,说明燃煤活动会产生部分贡献<sup>[8]</sup>。与中国土壤变化趋势相似的元素有Mn、Cd、Co、Ti、Fe、Cu,推测土壤扬尘对这些元素也存在一定作用。同时将黄山与其周边长三角城市南京<sup>[5]</sup>、上海<sup>[6]</sup>及马鞍山降雨中微量元素化学组成对比,发现变化趋势部分相似,表明周边长三角工业城市排放对黄山降雨的化学组成存在一定影响。

2.2.3 主成分分析

黄山降雨中微量元素的主成分分析取了2个因子PC1和PC2。PC1中元素载荷数>0.5的元素有Mn、Cu、Sr、Cd、Ti、Ni及Co(0.670~0.955),累积方差达62.56%,表明这些元素可能存在相同的来源。其中Mn、Cu、Cd、Co与相对丰度对比分析结果一致,同时Ni为燃煤的标志性元素<sup>[19]</sup>,说明工业燃煤对黄山降雨中这些元素存在较大的贡献。PC2中载荷数>0.5的元素有Mn、Fe、Cu、Pb与Al(0.526~0.983),说明该因子与这些元素具有较高的相关度。上述相关性分析说明Al、Fe、Pb3种元素受到人为源和土壤源的共同作用,同时Cu为交通排放源代表元素<sup>[18]</sup>,且结合相对丰度对比分析结果,推测交通排放源和土壤源对这5种元素有部分贡献作用。

表2 微量元素与降雨量的相关性

Table 2 Correlation between trace elements and rainfall

指标	Mn	Fe	Cu	Pb	Sr	Al	Cd	Ti	Ni	Co	降雨量	pH值	DOC
Mn	1												
Fe	0.571 <sup>①</sup>	1											
Cu	0.875 <sup>②</sup>	0.672 <sup>②</sup>	1										
Pb	0.603 <sup>①</sup>	0.85 <sup>②</sup>	0.811 <sup>②</sup>	1									
Sr	0.953 <sup>②</sup>	0.356	0.766 <sup>②</sup>	0.361	1								
Al	0.335	0.833 <sup>②</sup>	0.578 <sup>①</sup>	0.813 <sup>②</sup>	0.048	1							
Cd	0.875 <sup>②</sup>	0.336	0.811 <sup>②</sup>	0.45	0.928 <sup>②</sup>	0.015	1						
Ti	0.908 <sup>②</sup>	0.489	0.788 <sup>②</sup>	0.511	0.93 <sup>②</sup>	0.104	0.892 <sup>②</sup>	1					
Ni	0.72	0.715	0.692	0.821 <sup>①</sup>	0.666	0.765	0.75	-0.264	1				
Co	-0.003	0.65	0.548	0.643	-0.425	0.437	0.557	0.004	-0.019	1			
降雨量 <sup>[12]</sup>	-0.737 <sup>①</sup>	-0.759 <sup>①</sup>	-0.789	-0.653	0.699 <sup>①</sup>	-0.696	-0.502	-0.574	0.966	0.075	1		
pH值	-0.273	-0.788 <sup>①</sup>	-0.829 <sup>①</sup>	0.127	-0.513	-0.744 <sup>①</sup>	0.157	0.201	0.719	0.659 <sup>①</sup>	0.165	1	
DOC	0.553 <sup>①</sup>	0.271	-0.025	0.762 <sup>①</sup>	0.586 <sup>①</sup>	0.646	0.709 <sup>①</sup>	0.340	0.890	0.173	0.112	0.178	1

①在0.05水平上显著相关;②在0.01水平上显著相关。

### 2.3 不同源的贡献

不同源对降水中微量元素的相对贡献分析表明,研究区降雨中微量元素主要来源为人为源(AF)和土壤源(CF),Sr受到海洋源(SSF)的影响。对不同源的贡献做定量估算<sup>[22]</sup>,结果表明降雨中Fe土壤源与人为源比重分别达到76.9%、23.1%;28%的Sr来自海洋源,71%的Sr由人为源贡献,与上述分析结果相一致。除了Mn的土壤源贡献率接近2%之外,Cu、Pb、Cd、Ni、Co的土壤源贡献率不到0.1%,而海洋源贡献几乎可以忽略不计。人为源对这些元素贡献率大多超过98%,Cd的人为源贡献率接近100%。结果表明,黄山大气降雨化学组成受到长三角经济带内(甚至东北方向远距离地区)燃煤和交通污染排放的影响。

### 3 结语

2012年10月—2013年8月黄山大气降雨的pH值为3.7~6.2,78%的样品pH值低于5.6。降雨中微量元素含量季节性变化显著。雨季降水量对大部分微量元素存在稀释效应,对Sr影响较小,其受到相对较多的海洋源影响,全年高降水酸度、DOC及北方大气污染输入增加了雨水微量元素含量。相关性分析表明,黄山降雨中微量元素主要与大气污染排放有关。Mn等元素相对丰度和含量分别与交通排放、粉煤灰和周边城市降水中对应元素变化趋势相似,表明周边地区的燃煤与交通排放是黄山大气降雨中微量元素的重要来源。主成分分析结果印证了上述推论。源贡献计算结果表明,Mn等元素的人为源贡献率均>98%,Fe的人为源和土壤源贡献分别为23.1%、76.9%,Ti为77.2%、22.8%,Sr的人为源和海洋源贡献为70.5%、28.3%。上述结果表明,加强大气污染治理和控制才能更好地保护黄山地质生态环境。

#### 【参考文献】

- [1] SHIMAMURA T, IWASHITA M, IJIMA S, et al. Major to ultra trace elements in rainfall collected in suburban Tokyo [J]. *Atmospheric Environment* 2007, 41(33): 6999–7010.
- [2] SONG F, GAO Y. Chemical characteristics of precipitation at metropolitan Newark in the US East Coast [J]. *Atmospheric Environment* 2009, 43(32): 4903–4913.
- [3] 李月梅, 潘月鹏, 王跃思, 等. 华北工业城市降水中金属元素污染特征及来源[J]. *环境科学* 2012, 33(11): 3712–3717.
- [4] ZHU J, WANG Q, YU H, et al. Heavy metal deposition through

- rainfall in Chinese natural terrestrial ecosystems: Evidences from national-scale network monitoring [J]. *Chemosphere* 2016, 164: 128–133.
- [5] 唐信英. 南京市江北工业区大气降水酸性及化学成分研究分析[D]. 南京: 南京信息工程大学, 2007.
- [6] 艾东升. 上海市大气降水化学组成特征及物源解析[D]. 上海: 华东师范大学, 2011.
- [7] KIM J E, HAN Y J, KIM P R, et al. Factors influencing atmospheric wet deposition of trace elements in rural Korea [J]. *Atmospheric Research* 2012, 116(116): 185–194.
- [8] 林静, 张健, 杨万勤, 等. 岷江下游五通桥段小型集水区大气降水中pH值对重金属含量的影响[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(4): 1419–1427.
- [9] 刘玉燕, 刘浩峰, 张兰. 沙尘天气对大气湿沉降中金属元素的影响——以新疆昌吉市为例[J]. *干旱区研究* 2015, 32(1): 149–154.
- [10] 张海英. 黄山北部流域化学风化过程及钙来源的锶同位素示踪[D]. 马鞍山: 安徽工业大学, 2015: 57–59.
- [11] 董俐香, 江用彬, 张海英, 等. 黄山景观流域溶解态稀土元素地球化学特征[J]. *中国稀土学报* 2017, 35(2): 283–293.
- [12] 安徽省环境保护厅. 安徽省环境质量报[EB/OL]. [2017-08-21]. <http://www.aepb.gov.cn/pages/Aepb15-XXGKNewsList.aspx?MenuID=300302>.
- [13] SHI C E, DENG X L, YANG Y J, et al. Precipitation chemistry and corresponding transport patterns of influencing air masses at Huangshan mountain in East China [J]. *Advances in Atmospheric Sciences* 2014, 31(5): 1157–1166.
- [14] 文彬, 银燕, 秦彦硕, 等. 2009年夏季黄山云雾水化学特征及来源分析[J]. *中国环境科学* 2012, 32(12): 2113–2122.
- [15] 黄山区地方志编纂委员会. 黄山区志[M]. 黄山: 黄山书社, 2008: 43–48.
- [16] 江琪, 银燕, 单云鹏, 等. 人为气溶胶对地形降水的影响: 以黄山地区为例[J]. *大气科学学报* 2014, (4): 405–413.
- [17] VEYSSEYRE A, MOUTARD K, FERRARI C, et al. Heavy metals in fresh snow collected at different altitudes in the Chamonix and Maurienne valleys, French Alps: initial results [J]. *Atmospheric Environment* 2001, 35(2): 415–425.
- [18] HUANG S, TU J, LIU H, et al. Multivariate analysis of trace element concentrations in atmospheric deposition in the Yangtze River Delta, East China [J]. *Atmospheric Environment* 2009, 43(36): 5781–5790.
- [19] BAI L, WANG Z L. Anthropogenic influence on rainwater in the Xi'an City, Northwest China: Constraints from sulfur isotope and trace elements analyses [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2014, 137: 65–72.
- [20] 王文峰, 秦勇, 宋党育. 燃煤电厂中微量元素迁移释放研究[J]. *环境科学学报* 2003, 23(6): 748–752.
- [21] 魏复盛, 杨国治, 蒋德珍, 等. 中国土壤元素背景值基本统计量及其特征[J]. *中国环境监测* 1991(1): 1–6.
- [22] 龚立, 揭芳芳, 刘兰玉, 等. 重庆黔江区大气降水的化学特征及来源分析[J]. *环境监测管理与技术* 2015, 27(3): 37–40.