

舟山群岛降水中阴离子及 pH 值的特征分析

林雨霏^{1,2}, 刘素美¹, 纪雷², 张国森³, 毛旭斌², 张经³

(1. 中国海洋大学化学化工学院, 青岛 266003; 2. 青岛出入境检验检疫局化矿金实验室, 青岛 266002; 3. 华东师范大学河口海岸国家重点实验室, 上海 200062)

摘要:通过对舟山站点降水中的 4 种阴离子(F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-})及 pH 值近 2a 的连续观测, 对阴离子和 pH 值的范围及变化趋势进行了描述; 利用本征矢量投影技术对实验数据进行降维处理, 并对造成异常样品点的影响因素进行了分析。进一步因子分析结果显示, 舟山站点降水样本点在阴离子及 pH 值方面的分布特征可基本确定为 2 个因子, SO_4^{2-} - NO_3^- 因子(FA1)及 Cl^- 因子(FA2), 可将其概括为“人类活动因子”与“海洋因子”, 因子分析结果得到的主要因子 FA1、FA2 与本征矢量投影得到的主成分 PC1、PC2 基本对应, 因子分析的结果对解释影响样品点差异的实际变量方面更具实际意义, 即舟山站点样本点的异常值可归为 2 类, 受 SO_4^{2-} - NO_3^- 因子(FA1)影响及受 Cl^- 因子(FA2)影响。

关键词:舟山群岛; 降水; 阴离子; pH; 本征矢量投影; 因子分析

中图分类号: X517 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)05-0049-06

Characteristic Analysis on the Anions and pH Profiles of Rainwater of Zhoushan Archipelago

LIN Yu-fei^{1,2}, LIU Su-mei¹, JI Lei², ZHANG Guo-sen³, MAO Xu-bin², ZHANG Jing³

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003, China; 2. Chemicals and Minerals Laboratory, Qingdao Entry/Exit Inspection and Quarantine Bureau, Qingdao 266002, China; 3. State Key Laboratory of Estuarine and Coastal Research, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: Rainwater samples were collected at Zhoushan Archipelago in 2002 ~ 2003, 4 main anion concentrations (F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) and pH value of rainwater sample were determined. The concentration variation range and character were depicted. Principal component analysis (PCA) and factor analysis (FA) were used to acquire a further knowledge on the characteristics of anions and pH value. Distribution character of samples was clearly depicted in the new PC1-PC2 ordinate generated by orthogonal projection and the reasons that caused the outliers in samples were discussed. In order to get the latent variables which most distinguishably effect the sample distribution, data profiles were investigated by factor analysis: two latent variables were responsible for the sample distribution within sufficient analysis accuracy, SO_4^{2-} - NO_3^- factor (FA1), called as “anthropogenic factor”, and Cl^- (FA2), called as “marine factor”, which corresponding to PC1 and PC2 in orthogonal projection respectively. Results from factor analysis were more practical than from orthogonal projection, that is, the reasons attributed the outlier sample distribution at Zhoushan Archipelago were ascribed into two latent variables: anthropogenic factor (SO_4^{2-} - NO_3^-) and marine factor (Cl^-).

Key words: Zhoushan Archipelago; rainwater; anion; pH; eigen-vector projection method; factor analysis

酸雨已成为全球性的环境问题, 据统计到 1995 年为止, 我国降水年均 pH 小于 5.6 的地区约占全国面积的 40%, 长江以南绝大部分地区降水 pH 值低于 4.5, 成为我国酸雨重污染区^[1]。降雨酸度是各种离子相互作用的反映和结果, 研究降水中阴离子含量和 pH 对了解当地人文学活动对生态环境的影响有重要的理论和实际意义。采用本征矢量投影算法对样本点降水在阴离子、pH 值的分布特征进行了描述, 并分析了影响因素。本征矢量投影是现代化学计量学核心方法之一, 在解决多变量实际问题中发挥了关键作用。目前, 因子分析和主成分分析被越来越多地应用于环境问题中^[2~6]。Katsuro A 等在日本中部地区火山顶表层水的研究工作中, 基于化学组成,

应用主成分分析和因子分析得出影响水化学过程的地质化学因素^[7]。Spanos 等应用主成分分析深入研究了解释了希腊北部城市地区的干湿沉降问题, 找出了影响干湿沉降的主要因素^[8]。舟山群岛位于浙江省东北, 长江口南侧, 杭州湾外缘的东海海域, 是中国第一大群岛, 地处 $121^{\circ}30'E \sim 123^{\circ}25'E$, $29^{\circ}32'N \sim 31^{\circ}04'N$ 的中纬度带, 属于亚热带海洋性季风气候。本文对东海舟山群岛 2002-01 到 2003-12 收集的降水样品进行了分析, 测定了 pH、 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、

收稿日期: 2004-11-17; 修订日期: 2005-03-24

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(G1999043705, 2001CB409703)

作者简介: 林雨霏(1981~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为海洋生物地球化学。

SO_4^{2-} ,对该海域降水的阴离子和 pH 特征进行探讨 .

1 材料和方法

1.1 样品的采集

样品采集于位于舟山群岛东北部的舟山海洋生态站,采样时间为 2002-01-25 ~ 2003-12-11 ,共采集 124 个雨水样品,采样点见图 1 .

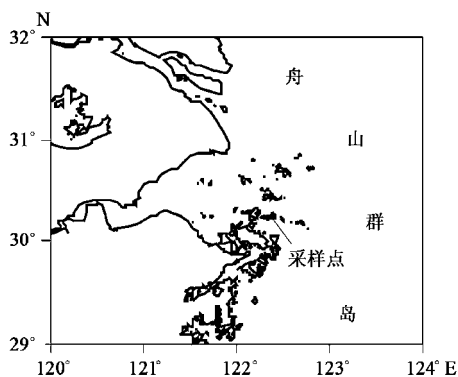


图 1 站位图

Fig. 1 Location of sampling stations

采雨器与聚乙烯瓶在采集雨水前用体积分数为 20 % HCl 浸泡 72 h ,再用 Milli-Q 水洗净,干燥,用洁净塑料袋包好备用.采雨器放置在采样点高处,只在降雨时打开,降雨后马上取回实验室,测定 pH 值并记录降雨量和有关气象数据.雨水样品用 0.45 μm 醋酸纤维滤膜(使用前在 pH = 2 的 HCl 中浸泡 24 h ,再用 Milli-Q 水洗净至中性,在 40 ~ 45 $^{\circ}\text{C}$ 烘干称重)过滤,滤液转至聚乙烯瓶中,并加入体积分数为 0.4 % CHCl_3 ,放置阴凉处保存^[9] .

1.2 样品分析

pH 的测定采用 pH S-3 C 型酸度计(浙江萧山仪器厂); F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 阴离子的测定采用离子色谱法^[10] ,使用仪器为 Dionex 500 型离子色谱仪.电导检测器, IonPac AS11 分离柱, IonPac AG11 前置柱和自身再生抑制器(美国 Dionex 公司).离子色谱抑制电流为 100 mA ,ASRS 自身循环抑制,淋洗液为 0.1 mmol/L NaOH 和 H_2O ,流速为 1 mL/min ,进样量为 25 μL .以保留时间定性,以峰面积定量. F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 标准溶液为国家标准物质研究中心标准溶液;试验用水均为 Milli-Q 水.离子色谱法的精密度($n=7$)、线性范围、线性相关系数、准确度和检出限见表 1 .

1.3 数据处理

通过本征矢量投影分析对数据进行降维处理,使样本点在新变量空间聚类,对聚类特征做出描述

并对影响因子进行了分析,找出主要环境影响因素,即主成分分析(Principal Components Analysis , PCA)^[11~13] .因子分析(Factor Analysis , FA)通过研究一组原始分析测试数据相关矩阵的内部结构,找出对变量起支配作用的几个互不相关主因子,去代替大量有一定联系的原始变量,从而解释原始变量之间的内在联系,合理解释环境现象与主因子关系^[11~13] .文中使用的本征矢量投影算法程序及相关数据处理均在 Matlab 6.1 (Release11) 下编制、处理,在装有 Windows 2000 台式 PC 机上调试、运行.

表 1 方法的精密度、线性范围、相关系数、回收率和检出限

Table 1 Accuracy, determination range, linear correlation, recovery and limitation of detection of anions analyzed

离子种类	精密度 / %	线性范围 / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	线性相关系数(r)	回收率 / %	检出限 / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
F^-	0.01	0.05 ~ 200	0.9997	105	0.01
Cl^-	0.01	0.05 ~ 200	0.9998	102	0.01
NO_3^-	0.02	0.05 ~ 200	0.9997	107	0.02
SO_4^{2-}	0.06	0.05 ~ 200	0.9999	106	0.03

2 结果及讨论

2.1 舟山站点降水中阴离子含量及 pH 值

2.1.1 舟山降雨月平均浓度

月平均浓度采用浓度和降水量的加权平均值,

$$\text{计算公式如下: } c = \sum_{i=1}^n c_i \times Q_i / \sum_{i=1}^n Q_i$$

其中, c_i 为第 i 次降水的离子浓度($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), Q_i 为第 i 次降水的降水量(mm), n 为该时间段内的降水次数.图 2 反映了几种离子在 2a 内的变化趋势.

由图 2 可以看出,离子的月平均浓度呈周期性变化,变化范围很大.2002 年降水中, F^- 和 NO_3^- 的浓度最小值都出现在 1 月, F^- 的浓度最大值出现在 4 月, NO_3^- 的浓度最大值出现在 3 月; Cl^- 和 SO_4^{2-} 浓度最大值均出现在 7 月, Cl^- 的浓度最小值出现在 11 月, SO_4^{2-} 的浓度最小值出现在 6 月.2003 年降水中, F^- 和 Cl^- 的浓度最大值都出现在 9 月, F^- 的浓度最小值在 1 月, Cl^- 浓度最小值出现在 5 月; NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的浓度最大值都出现在 12 月, NO_3^- 的浓度最小值出现在 8 月, SO_4^{2-} 的浓度最小值出现在 5 月.其中, NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的浓度变化趋势基本相同,冬季的浓度较高.这是因为长江口沿岸地区的工业化程度较高,工厂产生的废气中含有大量的氮、硫化物,冬季盛行西北风,空气中陆源污染的影响增大,导致 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的浓度增大,这

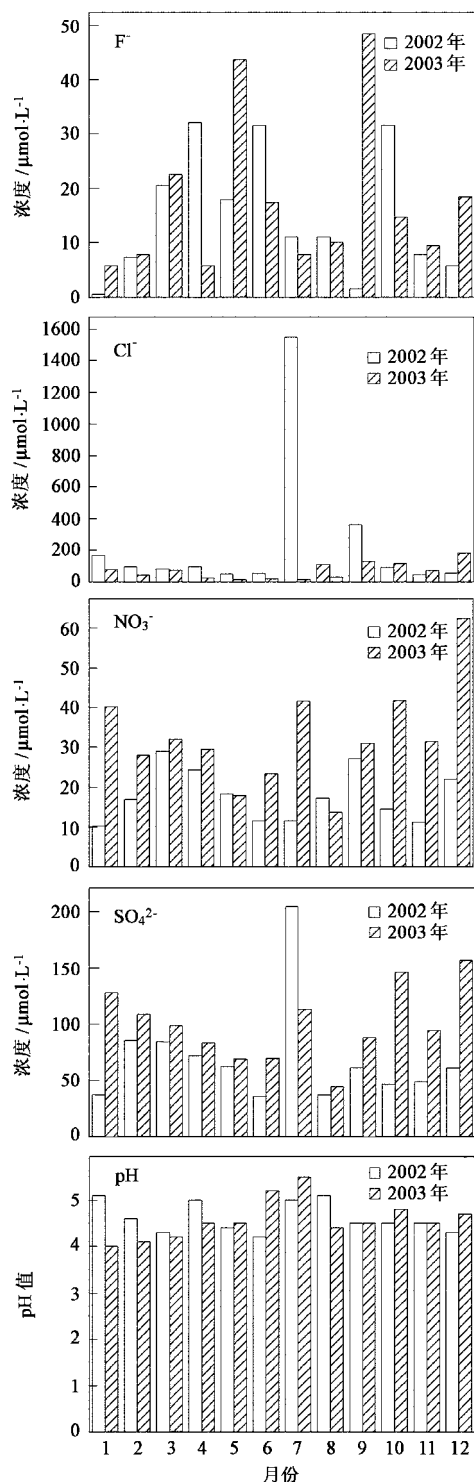


图2 离子的月均浓度变化

Fig.2 Variation of monthly average concentrations of anion

点也与 SO_4^{2-} - NO_3^- 的高相关性结果相符. 观察 pH 值总体趋势, 发现 7、8 月份的降水 pH 值总体高于其他月份. 降雨年平均浓度计算方法同月平均浓度, 采用加权平均浓度, 结果见表 2.

从表 2 中可以看出, 2002 年 4 种阴离子的年均浓度的大小顺序为 $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{F}^- > \text{NO}_3^-$, 2003

年 4 种阴离子的年均浓度的大小顺序为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{F}^-$. 2002 年和 2003 年降水中, F^- 和 SO_4^{2-} 的绝对含量和在阴离子总含量中的比例均呈逐年递增趋势; Cl^- 在总量中所占比例逐年递减, 2002 年 Cl^- 含量绝对值虽大, 查取样记录, 是由于 2002 年 7 月台风天气中降水 Cl^- 浓度过高所致; NO_3^- 浓度无明显变化规律. 与近岸城市南京相比, SO_4^{2-} 有很大差异, 舟山群岛总体较低, 这与南京城市中工业废气和汽车排放尾气中二氧化硫浓度较高有关. 重庆的 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 均明显高于舟山群岛, $\text{SO}_4^{2-} / \text{NO}_3^-$ 也是舟山的 2 ~ 3 倍, 这与重庆处于内陆地区的地理位置差异有关. 由南京、重庆和青岛的比较可以看出海陆空间位置的差异对气溶胶中阴离子含量及特征有着很大影响. 舟山群岛 2002/2003 年度 F^- 、 SO_4^{2-} 浓度和 $\text{SO}_4^{2-} / \text{NO}_3^-$ 均高于青岛, 若不考虑 2002 年 7 月台风降雨对 Cl^- 的影响, Cl^- 浓度较青岛偏低, NO_3^- 浓度相当. 可以看出, 舟山群岛更接近于硫酸型降水, 长江沿岸城市工业发达, 车辆排放大量 SO_2 , 陆源方向风向输入是气溶胶传输的主要途径. Cl^- 主要靠海源输入, 查采样记录, 舟山群岛降雨天气多为南、北风, 来自海洋方向的东风很少, 进一步说明, 舟山群岛受陆源影响比青岛大.

2.1.2 舟山站点降水 pH 值

由 2002/2003 年度降水 pH 值, 得到 pH 值的密度分布函数 (见图 3). 进一步分析, 得到以下结论: ①2002/2003 年度降水 pH 值的密度分布基本相同, ②2002/2003 年度降水 pH 值的密度分布基本符合正态分布, ③2002/2003 年度降水 pH 值的最高分布密度在 pH 4 ~ 5 之间, 最大值在 pH 4.5 附近, 查阅采样记录, 该区间内降水时间大部分在 4 ~ 6 月份, ④2002/2003 年度降水在 pH 5 ~ 6 之间都有一平台, 依据采样记录, 该区间内降水时间大部分为 6 ~ 8 月. 以 $\text{pH} \leq 5.6$ 作为判定酸雨的标准, 2002 年舟山群岛的酸雨频率为 88%, 2003 年为 86%.

2.2 舟山站点降水中阴离子及 H^+ 的整体分布

鉴于大气降水的化学成分具有较大的离散性, 通常不服从于正态分布, 使用稳健统计值来描述数据的统计特征. 舟山站点降水中 4 种阴离子 (F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-}) 及 $[\text{H}^+]$ 的浓度的四分位图列于图 4. 从图中可以看出, F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 浓度范围较窄, 4 种阴离子浓度都存在异常值, Cl^- 浓度存在 2 个异常值离群较大; H^+ 浓度范围较大, 异常值较 4 种阴离子多, 且有多个异常值离群较大.

表 2 不同地区降水中阴离子年均浓度比较¹⁾/ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 2 Comparison of annual average concentrations of anions (F^- , Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-}) in rainwater at different areas/ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

地点	F^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	$\text{SO}_4^{2-} / \text{NO}_3^-$	Σ
重庆 ^[14]	18.66(52.87)	52.87(9.30)	47.05(8.30)	448.16(79.10)	9.52	556.74
南京 ^[15]	22.63(7.12)	154.37(48.59)	34.52(10.87)	106.15(33.42)	3.08	317.67
青岛 1998 ^[16]	3.56(2.28)	73(46.72)	24.8(15.87)	54.9(35.13)	2.21	156.26
舟山群岛 2002	18.81(5.29)	243.31(68.49)	18.02(5.01)	75.12(21.15)	4.17	355.26
舟山群岛 2003	17.97(9.63)	51.25(27.47)	28.20(15.11)	89.16(47.79)	3.16	186.58

1) 括号内数字为该离子占阴离子总量的摩尔分数(%)

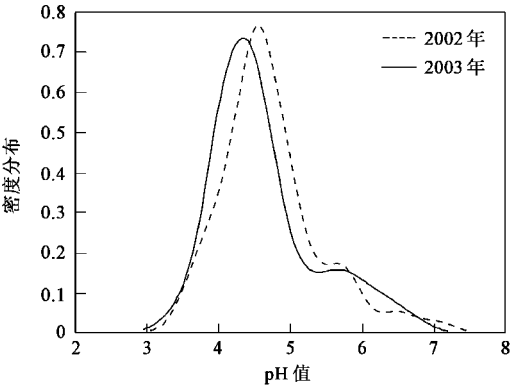


图 3 2002/2003 年度降水 pH 值的密度分布

Fig.3 Density distribution of pH value in rainwater of 2002/2003

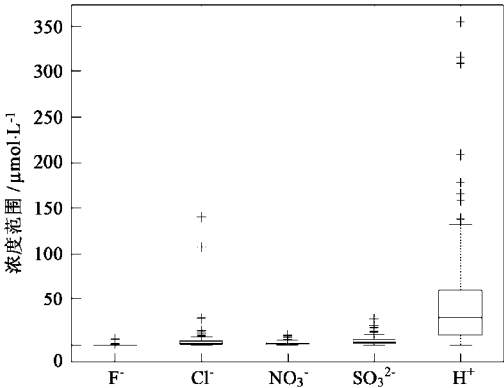


图 4 阴离子及 H^+ 的浓度范围

Fig.4 Concentration range of anions (F^- , Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-}) and H^+ / $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

4 种阴离子及 pH 值的相关系数矩阵列于表 3。从表 3 可以看出,被研究对象间的相关性不高,最高的相关性出现在 $\text{SO}_4^{2-} - \text{NO}_3^-$,相关系数为 0.7879。

表 3 降水中阴离子及 pH 值的相关系数矩阵

Table 3 Correlation matrix of anions (F^- , Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-}) and pH in rainwater

离子种类	F^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	pH
F^-	1				
Cl^-	0.0449	1			
NO_3^-	0.2603	0.0057	1		
SO_4^{2-}	0.3957	0.4718	0.7879	1	
pH	0.3388	-0.0816	0.4340	0.3427	1

2.3 舟山站点降水中阴离子及 pH 值的本征矢量特征分析

2.3.1 舟山站点降水阴离子及 pH 整体差异分析

对样本点 $\times$ 变量类型为 124×5 舟山站点 4 种阴离子及 pH 值数据表进行本征矢量投影分析。为便于观察分析,试验样品在本征矢量投影的第一和第二特征向量空间的分布结果见图 5。由表 5 的本征矢量投影特征值及特征向量累计解释率可以看出,第一和第二特征向量的平面分布所涵盖的信息量已占到总信息量的 71.26%,对于在本征矢量投影二维空间描述多变量体系,这一分析精度完全可以接受^[13],提取的 PC1-PC2 变量空间的累计解释率与其他一些研究工作相当, Katsuro A 84%, Hu. G. P. 64.72%, Spanos Th 61.2%, Simeonov V 58.35%^[5,7,8,17]。从图 5 可以看出,在整体水平上,舟山站点降水中的 4 种阴离子及 pH 值在 124 次近 2a 时间间隔测量中,整体水平较为均匀,具体表现为:①从聚类分析角度,绝大多数样本点聚类,聚类结果约占总样本点的 90%;②有个别降水整体结果水平远离平均水平,约占整个样本点的 10%(在图中标出);③从 PC1-PC2 主成分空间可以看出,这些整体离异的样本点受多种因素(因子)影响,且可初步确定存在 2 个影响因子,这些因素可通过进一步

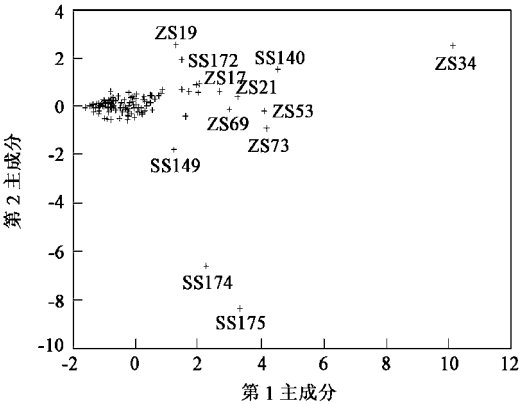


图 5 舟山站点样品在本征矢量投影 PC1-PC2 空间的差异分布(图中 ZS、SS 为降水样品代码)

Fig.5 Sample distribution in PC1-PC2 ordinate by orthogonal projection method

的因子分析得出.

2.3.2 舟山站点降水阴离子及 pH 的特征分析

样品点本征矢量投影分析的特征向量列于表 4,特征向量及其特征值的分析精度列于表 5.表中每个特征向量是 pH 值及 4 种阴离子的线性组合,每个特征向量间相互正交,因此,消除了原始变量间信息的重叠.从表 5 特征向量的累计贡献率可以看出,前 3 个特征向量(PC1、PC2、PC3)所对应的特征值代表的变异和占总变异的 93.14%,已经达到了很高的水平,说明本征矢量投影分析对原始变量的降维是十分有效的,即能通过少量新变量来取代原有多元变量对样品的表现能力.鉴于二维平面表达的直观性,基本可采用 PC1、PC2 两个特征向量来对试验样品进行表达,变异量已占到总变异量的 71.26%,对于在本征矢量投影二维空间描述多变量体系,分析精度完全可以接受.对于 PC1 特征向量,其对总变异的贡献率达到了 47.33%, NO_3^- 、 SO_4^{2-} 起到了决定作用;对于 PC2,其对总变异的贡献率达到了 23.92%, Cl^- 占有较高比重.可将 PC1 概括为“人类活动因素”,这主要由于人类社会生产活动的影响而产生的 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 及 NH_4^+ ,Simeonov V^[5],Spanos Th^[8]将这一因素概括为“anthropogenic”因素;将 PC2 概括为“海洋作用因素”(Marine Source),这也与以上 2 位学者的研究结论一致,主要是该因子中 Cl^- 的代表性作用,Simeonov V 更直接将其称为盐(Salt)因素.从本征矢量分析结果可看出,样本点主要受陆地人类活动因素与海洋因素双重作用,这与取样站位的地理及周边环境相符.

2.4 舟山站点降水中阴离子及 pH 值的因子分析

对舟山站点降水中阴离子及 pH 值的因子分析结果见图 5.可以看出在因子 1 中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 起主要作用,因子 2 中 Cl^- 占主要作用,对舟山站点降水中阴离子及 pH 值的因子分析可总结为:可基本确定为 2 个因子, SO_4^{2-} - NO_3^- 因子(FA1)及 Cl^- 因子(FA2).2 个因子的线性组合见表 6.比较表 4 与表 6 知,因子分析结果得到的主要因子 FA1、FA2 与本征矢量投影得到的主成分 PC1、PC2 基本对应,因子分析更强调寻找单一、大权重变量,因此因子分析结果更具实际意义;这在解决复杂水文、气象环境下的环境作用因素的确定方面效果显著^[9,19].从对样品间差异的解释上,样本在本征矢量投影空间 PC1-PC2 上表现出的差异要强于在因子分析空间 FA1-FA2,这可以从因子分析所获因子的相关系数矩阵得到解释.新的因子间仍存在线性相关,即不正交.

表 4 降水中阴离子及 pH 值的本征矢量投影所得特征向量值

Table 4 Eigen-value by orthogonal projection method of anions (F^- , Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-}) and pH in rainwater

特征向量	F^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	$[\text{H}^+]$
PC1	0.3829	0.1959	0.5452	0.5945	0.4054
PC2	0.1961	-0.8133	0.1207	-0.2797	0.4554
PC3	0.8294	0.1923	-0.5007	-0.1547	0.0239
PC4	-0.3298	0.3724	-0.3156	-0.1609	0.7919
PC5	0.1354	0.3530	0.5813	-0.7201	-0.0243

表 5 降水中阴离子及 pH 值的本征矢量投影特征值及特征向量累计解释率

Table 5 Eigenvector and accumulative explanations by orthogonal projection method of anions(F^- , Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-}) and pH in rainwater

项目	特征向量				
	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5
特征值	2.3666	1.1962	0.78923	0.57795	0.069926
累计解释率/%	47.3329	71.2579	87.0425	98.6015	100

表 6 降水中阴离子及 pH 值因子分析的主要因子线性组合

Table 6 Combination of main factors by anions (F^- , Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-}) and pH in rainwater by factor analysis

因子	F^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	H^+
FA1	0.4275	0.0764	0.8964	0.9167	0.4312
FA2	-0.0307	0.9866	-0.1556	0.3093	-0.1604

图 7 为舟山站点样品在因子分析 FA1-FA2 空间的差异分布,个别差异较大的样品点集中在 2 个主因子方向上,与图 5 样本在本征矢量投影 PC1-PC2 空间的差异分布作对比可看出,两者对异常样本点的描述基本一致.图 6 更能体现因子的实际解释作用,可以看出舟山站点样本点的异常值可归为 2 类,即受 SO_4^{2-} - NO_3^- 因子(FA1)影响的 ZS34、ZS75、ZS53、ZS73、ZS21、SS140,受 Cl^- 因子(FA2)影响的 SS175、SS174、SS149.查阅采样记录发现 SS174 和 SS175 分别处于 7 月台风天气和台风边缘,海洋气溶胶中 Cl^- 浓度受台风影响增大,进而导致降雨中 Cl^- 偏高.SS149 降雨为雷雨,天气的异常对 Cl^- 浓度的增大有影响.查阅 ZS34、ZS75、ZS53、ZS73、ZS21、SS140 采样记录,发现此 6 次降雨时天气均为北风,风强都在 5 级以上, SO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度都明显高出其他降水,考虑上海位于舟山采样点的西北,发达的工业和密集的人口造成城市大气中含有大量氮、硫化合物,认为陆源风向输入是导致 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度增大的主要因素.

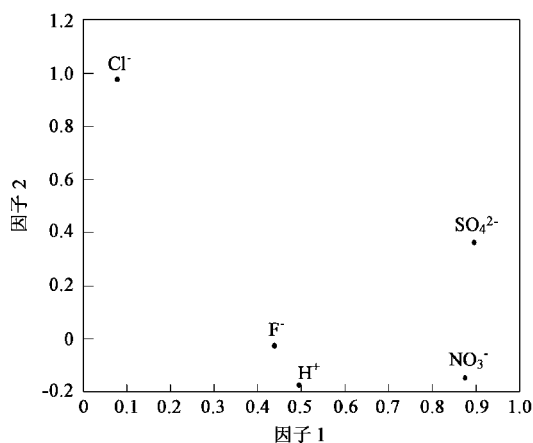


图 6 舟山站点降水阴离子及 pH 值的因子分析结果

Fig. 6 Result of factor analysis of anions (F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) and pH in rainwater

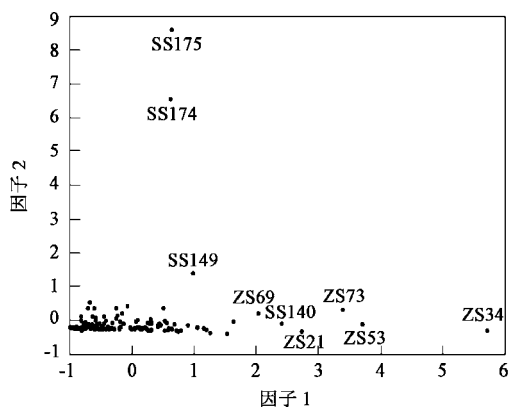


图 7 舟山站点样品在因子分析 FA1-FA2 空间的差异分布

Fig. 7 Sample distribution in FA1-FA2 ordinate by factor analysis

3 结论

通过对舟山站点降水中的 4 种阴离子 (F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-}) 及 pH 值近 2a 连续的观测,对阴离子、pH 值的范围及变化趋势进行了描述;利用本征矢量投影技术对实验数据进行降维处理,使观测点在新变量 PC1、PC2 空间的整体分布趋势及特征得到清晰表达,并对造成异常样品点的影响因素进行了分析。进一步因子分析结果显示,舟山站点降水样品点在阴离子及 pH 值方面的分布特征可基本确定为 2 个因子, SO_4^{2-} - NO_3^- 因子 (FA1) 及 Cl^- 因子 (FA2),可将其归结为“人类活动因素”及“海洋因素”;因子分析结果得到的主要因子 FA1、FA2 与本征矢量投影得到的主成分 PC1、PC2 基本对应,因子分析的结果对解释影响样品点差异的实际变量方面更具实际意义,即舟山站点样品点的异常值可归

为 2 类,受 SO_4^{2-} - NO_3^- 因子 (FA1) 影响及受 Cl^- 因子 (FA2) 影响。本征矢量投影分析的结果显示,绝大多数样本点聚类,聚类结果约占总测定次数的 90%,有个别降水整体结果水平远离平均水平,约占全部测定次数的 10%,异常值主要受台风影响及陆源风向影响。

参考文献:

- [1] 刘炳江,赫吉明,贺克斌,等. 中国酸雨和 SO_2 污染控制区划及实施政策研究[J]. 中国环境科学, 1998, 18(1): 1~7.
- [2] Aleksander A, Jan M, Zaneta P, *et al.* Application of PCA and time series analysis in studies of precipitation in Tricity (Poland) [J]. Advances in Environmental Research, 2004, 8: 337~349.
- [3] Samara C, Voutsas D, Kouimtais Th, *et al.* Characterization of airborne particulate matter in Thessaloniki, Greece. Part 1: Source related heavy metal concentrations within TSP [J]. Toxicological and Environmental Chemistry, 1990, 29: 107~119.
- [4] Samara C, Kouimtzis Th, Katsoulos G. Characterization of airborne particulate matter in Thessaloniki, Greece. Part III: Comparison of two multivariate modeling approaches for the source apportionment of heavy metal concentrations within total suspended particles [J]. Toxicological and Environmental Chemistry, 1994, 44: 147~160.
- [5] Simeonov V, Kalina S, Tsakovski S, *et al.* Multivariate statistical study of simultaneously monitored cloud water, aerosol and rainwater data from different elevation levels in an alpine valley (Achenkirch, Tyrol, Austria) [J]. Talanta, 2003, 61: 519~528.
- [6] 赵明桥,李攻科,张展霞. 应用因子分析法研究赤潮特征有机物[J]. 海洋环境科学, 2003, 22(3): 1~6.
- [7] Katsuro A, Hiroo O. Chemistry of surface water at a volcanic summit area, Norikura, Central Japan: Multivariate statistical approach [J]. Chemosphere, 2001, 45: 807~816.
- [8] Spanos Th., Simeonov V, Andreev G. Environmetric modeling of emission sources for dry and wet precipitation from an urban area [J]. Talanta, 2002, 58: 367~375.
- [9] Zhang J, Chen S Z, Yu Z G, *et al.* Factors influencing changes in rainwater composition from urban versus remote region of the Yellow Sea [J]. Journal of Geophysical Research, 1999, 104 (D1): 1631~1644.
- [10] GB 13580.5-92, 大气降水中氟、氯、亚硝酸盐、硝酸盐、硫酸盐的测定[S].
- [11] 许禄. 化学计量学方法[M]. 北京: 科学出版社, 1997. 143~172.
- [12] 倪永年. 化学计量学在分析化学中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 2004. 161~170.
- [13] Wold S, Esbensen K, Geladi P. Principal Component Analysis [J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 1987, 2: 37~52.
- [14] 周竹渝,陈德容,殷捷,等. 重庆市降水化学特征分析[J]. 重庆环境科学, 2003, 25(11): 112~114.
- [15] 涂俊. 南京市降水化学成分特征及变化趋势[J]. 上海环境科学, 1999, 18(10): 451~453.
- [16] 张金良,于志刚,张经,等. 黄海西部大气湿沉降(降水)中各元素沉降通量的初步研究[J]. 环境化学, 2000, 19(4): 352~356.
- [17] Hu G P, Subramanian R B, Wu C D. Chemical characterization of rainwater at Singapore [J]. Chemosphere, 2003, 51: 747~755.