

电子显微镜分析北京雨雪中不可溶成分^{*}

张 铮 朱川海^{**}

(北京大学物理学院大气科学系, 北京 100871)

摘 要 1994 ~ 1995 年的冬季和夏季, 在北京大学共观测了 11 次不同类型的雨、雪过程, 对每次降水过程进行连续取样和过滤, 用电子显微镜分析全部 28 个降水过滤样品, 测定不可溶成分中 15 种元素 (Si、Fe、Al、K、Ca、Cu、Ti、Mg、Na、P、S、Cl、Ni、Mn、Cr) 的重量百分比分布。通过平均值计算、聚类法分析和元素间的相关分析, 讨论了降水中不可溶成分的物质组成和来源。

关键词: 北京雨雪; 不可溶成分; 电镜分析

1 引言

大气污染物主要通过干沉降和湿沉降两种途径影响环境质量^[1,2], 因此干湿沉降对北京环境污染的影响, 是直接关系这座现代化国际大都市是否具有清新的空气、洁净的水源和良好生态环境的重要研究课题, 值得我们密切关注。对北京大气气溶胶的观测研究很多^[3~5], 而对于气溶胶经雨、雪等各种类型降水过程形成的湿沉降状况, 虽然也有所研究^[6], 在环保部门还作为观测项目, 例如: 观测降水的酸度、电导率和多种阴阳离子的浓度等, 但对北京降水中不可溶成分的观测分析, 几乎没有研究。来自自然和人类活动的各种污染物是以云中雨除 (rainout) 和云下冲刷 (washout) 的方式进入降水中的, 降水是大气污染物的主要湿沉降体, 因此降水中的可溶和不可溶成分均直接影响地表的土壤、河流、湖泊和地下水等处的污染状况^[7], 决定生态环境质量。而降水中相对稳定可作为标志物的不可溶成分, 能够反映降水云发生源地、移动路径及降水下降时云下空间环境中大气气溶胶和污染气体的特征, 因此研究降水中不可溶成分, 对了解大气污染物的来源、发展趋势以及治理途径, 都是有益的。

本文就 1994 年和 1995 年春夏季 5 ~ 7 月出现的阵雨、雷阵雨、连续性降雨, 1994 年冬季 11 ~ 12 月出现的雪、雨夹雪等不同类型的降水进行取样, 用电子显微镜测定降水中不可溶成分内 15 种元素的重量百分比分布, 分析元素之间的相关和可能来源, 并与降水类型和雨强等气象因子建立联系。为全面了解这些降水样品的化学特征, 同时测定了它们的酸度、电导率, 并给出部分降水样品中的阴阳离子浓度和不可溶成分浓度。

2 降水的观测和取样

2.1 观测地点和时间

观测地点选在北京西郊北京大学物理大楼的 5 楼顶部平台，海拔高度 70 m。观测时间为 1994 年 5 ~ 7 月、11 ~ 12 月和 1995 年 5 ~ 6 月，跨两个年度三个降水时期，为区分降水类型又将其分为 6 个降水时段，总计约 4 个月内出现的 11 次降水过程，对每个降水过程均进行了降水采样和分析。

2.2 降水的观测

用虹吸式雨量计自动记录降水的起止时间和雨强 (mm h^{-1}) 变化，虹吸式雨量计

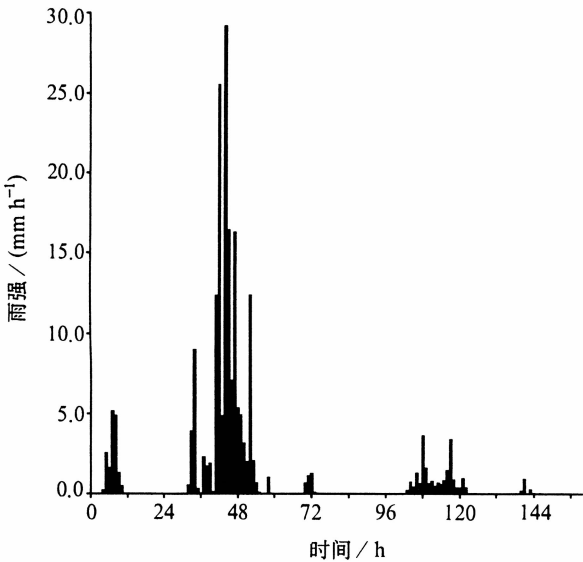


图 1 三次降水过程的雨强变化 (0 ~ 24 h 为 1994 年 5 月 24 日降水过程, 24 ~ 96 h 为 1994 年 7 月 7 ~ 9 日降水过程, 96 ~ 153 h 为 1995 年 5 月 12 ~ 14 日降水过程)

当冬季结冰时期不能使用，或没有及时打开或临时出现故障，即在虹吸式雨量计没有正常工作时，用采集到的固液态降水样品的水量，估算降水量 (mm)。为了解降水中不可溶成分在降水过程中的变化，分段采集降水样品并进行编号，记录采集的起止时间，同时按虹吸式雨量计记录，查算采集时间内相应的雨量值 (或估算雨量值) (见表 1、图 1)。由表 1 可知：第 I、II、VI 时段为阵性降水，第 V 时段为连续性降水，第 IV 时段为初冬降雪季节的过冷雨降水过程，第 III 时段为降雪过程。由图 1 可知 3 次降水过程中的雨强随时间的变化，即第 I 降水时段的雷阵雨 (1994 年 5 月 24 日)，第 II 降水时段的强烈雷阵雨 (1994 年 7 月 7 ~ 9 日) 和第 V 降水时

段的连续性降雨 (1995 年 5 月 12 ~ 14 日)。

2.3 降水样品的采集和测量

将用 5% 稀盐酸和去离子水处理清洗过的塑料桶，放在楼顶观测点距楼顶地面 1.5 m 高度处接取雨水或降雪，同时也采用滤纸卷成的小铲或牛角小勺刮取楼顶四周围墙顶部的积雪 (取雪层的上部)。

降水样品用 KB - 130 无油泵抽滤，抽滤膜由硝酸、醋酸混合纤维酯作成，是直径 25 mm 的微孔滤膜，微孔由中子打孔，本文观测采用的微孔滤膜其孔径为 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ ，降水样品中可溶的离子成分通过滤膜流到烧瓶中待化学分析，而直径大于 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 的不可溶成分留在滤膜上，该滤膜经自然干燥后放干燥器中待用。

若设 Q 为降水中不可溶成分的浓度, $Q = \frac{M_2 - M_1}{V} (\text{mg L}^{-1})$, 其中 M_1 为滤膜

表 1 不同时段降水特征

降水时段	采样时间		样品号	降水类型	降水量 /mm	电导率 / $\mu\text{V cm}^{-1}$	pH 值	备 注	
I	05-24	06:00~06:55	1 [#]	雷阵雨	5.00	37.8	7.06	05-24, 03:00~09:45, 由积雨云下降的雷阵雨, 总降水量 16.45 mm, 平均雨强 2.74 mm h ⁻¹ , 最大雨强 5.20 mm h ⁻¹ 。	
		06:55~07:45	2 [#]	雷阵雨	3.75	10.5	6.77		
		07:45~08:45	3 [#]	雷阵雨	2.60	10.5	6.70		
		08:45~09:45	4 [#]	雷阵雨	0.60	32.0	6.57		
	全过程		1~4 [#]	雷阵雨	11.95	23.0	6.83		
II	07-07	07:45~09:35	5 [#]	强烈雷阵雨	12.05	21.0	6.88	07-07, 07:41 以前已降水 5.30 mm(降水开始时间不详), 07-09, 02:00 雨停, 持续时间 43 小时(中间雨停约 10 小时), 总降水量 172.55 mm, 平均雨强为 5.23 mm h ⁻¹ 最大雨强 29.20 mm h ⁻¹ 。	
		09:35~10:35	6 [#]	强烈雷阵雨	1.50	13.0	6.67		
		10:35~14:20	7 [#]	强烈雷阵雨	4.65	81.0	6.57		
		14:20~17:00	8 [#]	强烈雷阵雨	14.20	61.0	6.26		
	07-07~08	17:00~07:30	9 [#]	强烈雷阵雨	130.40	22.0	6.05		
	07-08	07:30~13:00	10 [#]	强烈雷阵雨	1.10	46.0	6.62		
	07-08~09	13:00~08:30	11 [#]	强烈雷阵雨	3.30	49.0	6.82		
全过程		5 [#] ~11 [#]	强烈雷阵雨	167.20	27.5	6.12			
III	11-13~14	晚上~09:30	S ₁	雨夹雪	0.70	17.6	5.80	降雪起止时间不详, S ₁ 和 S ₂ 为同一过程的两个样品。起止时间不详的雨夹细雪。	
		晚上~10:30	S ₂	雨夹雪	0.70	31.0	6.22		
	11-15~16	18:00~16:00	S ₃	雨夹雪	1.48	20.0	5.98		
	12-19	09:00~11:00	S ₄	雪	1.64	27.0	6.08		
全过程		S ₁ ~S ₄	雨夹雪, 雪	4.52	23.9	6.01			
IV	11-30	02:37~06:20	12 [#]	过冷雨	2.05	110.0	4.08	初冬降雪季节的过冷雨。	
V	05-12	08:50~11:50	R ₁	连续性降雨	4.55	66.0	6.78	雨层云降水, 历时 51 小时(中间雨停 4 次, 约 23 小时), 总降水量 23.30 mm。平均和最大雨强为 0.83 mm h ⁻¹ 和 3.70 mm h ⁻¹ 。	
		11:50~14:05	R ₂	连续性降雨	3.80	69.0	6.55		
		14:05~16:00	R ₃	连续性降雨	1.00	125.0	6.65		
	05-12~13	16:00~09:35	R ₄	连续性降雨	10.25	117.0	7.68		
	05-13~14	09:35~09:02	R ₅	连续性降雨	2.30	95.0	7.59		
	05-18	16:00~21:00	R ₆	间歇性小雨	1.28 *	162.0	7.19		
	05-18~19	21:00~09:30	R ₇	间歇性小雨	4.73 *	34.0	6.70		
全过程		R ₁ ~R ₇	连续性降雨	27.91	88.6	6.92			
VI	06-01	08:30~11:25	R ₈	阵雨	4.10	42.0	6.92	持 3 小时的阵雨。维持近 3 小时的雷阵雨, 并伴有短时大风。维持 1 小时的雷阵雨。	
	06-05	16:25~18:00	R ₉	阵雨	1.70	220.0	6.69		
		18:00~19:00	R ₁₀	阵雨	1.95	145.0	6.59		
	06-20	03:20~03:40	R ₁₁	雷阵雨	3.87 *	100.0	5.40		
全过程		R ₈ ~R ₁₁	阵雨	11.62	104.6	5.84			

注: I、II、III、IV 为 1994 年, V、VI 为 1995 年。* 为估计降水量。

的质量, M_2 为滤膜过滤降水后经自然干燥后的质量, M_1 、 M_2 用分析天平称量, V 为经滤膜过滤的降水体积, V 用量筒测量。而由实验得知, 若质量为 M_1 的滤膜经无油泵抽滤一定的水量后, 再经自然干燥其质量为 M_{12} , 此时 $M_{12} < M_1$, 滤膜质量减少的原因估计与抽滤水量的多少、滤膜本身的结构有关。由于过滤降水后的滤膜已附加

了降水中不可溶成分的质量，因此难以测得 M_{12} 的质量。为得到降水中不可溶成分的浓度，我们选择第 I 降水时段的四个雷阵雨降水样品 ($1^{\#} \sim 4^{\#}$)，分别测出降水取样膜取样前的质量 M_1 和过滤降水后带有不可溶成分晾干后的质量 M_2 ，另外选一个作订正用的不过滤降水的空白滤膜，用 200 mL 去离子水对该膜进行抽滤，并量得抽滤前后膜的质量 M_1 和 M_{12} ，得知 M_{12} 比 M_1 减少了 0.001 23 g。若 M 代表滤膜过滤降水后得到的降水中不可溶成分的质量，则 4 个降水样品中不可溶成分的质量估算，可按下面两个公式估算： $M = 0.00123 + M_2 - M_1$ (g)， $Q = M/V$ (mg L⁻¹)，将每个降水样品测得的 M_1 、 M_2 和过滤的降水体积 V 代入两公式，计算得到 $1^{\#} \sim 4^{\#}$ 降水样品中不可溶成分的浓度 Q ，分别为 9.3、4.0、0.3、和 6.2 mg L⁻¹，4 个降水样品的雨量加权平均值为 6.2 mg L⁻¹，(详见表 2)。

表 2 第 I 降水时段雷阵雨中不可溶成分的浓度

降水时段	采样时间	样品	降水量 /mm	空白膜质量 M_1 /g	过滤后膜质量 M_2 /g	不可溶成分质量 M /g	过滤降水体积 V /mL	不可溶成分浓度 Q /mg L ⁻¹
I	06:00 ~ 06:55	1 [#]	5.00	0.02433	0.02497	0.00187	201	9.3
	06:55 ~ 07:45	2 [#]	3.75	0.01823	0.01783	0.00083	208	4.0
	07:45 ~ 08:45	3 [#]	2.60	0.01738	0.01671	0.00056	168	3.3
	08:45 ~ 09:45	4 [#]	0.60	0.01612	0.01502	0.00013	21	6.2
	全过程	1 [#] ~ 4 [#]	11.95					6.2

由表 2 可知， $1^{\#} \sim 4^{\#}$ 降水样品过滤的降水体积都不是 200 mL，如果将订正量 0.001 23 g 乘以体积订正系数 $V/200$ (V 为每个降水样品实际过滤的降水体积)，则 $1^{\#} \sim 3^{\#}$ 降水样品计算得到的不可溶成分浓度分别为 9.3、4.2 和 2.2 mg L⁻¹，3 个降水样品的雨量加权平均值为 6.0 mg L⁻¹，与订正前相差不大。而 $4^{\#}$ 降水样品过滤的降水体积只有 21 mL，在表 2 中， $4^{\#}$ 降水样品也用同一公式计算降水中不可溶成分浓度，显然浓度 Q 值偏高不可信，但是 $4^{\#}$ 降水样品相应的降水量只有 0.6 mm，对第 I 降水时段平均不可溶成分浓度的计算影响不大。鉴于过滤膜经无油泵抽滤降水后本身失重，给测量造成困难，本文仅对第 I 降水时段的 4 个雷阵雨降水中不可溶成分的浓度用上述两个公式进行了估算，采用称量滤膜测定降水中不可溶成分浓度的方法需进一步改进。

2.4 降水酸度和电导率的测定

对采集的雨水或融化的雪水（统称降水），立即测定其电导率和酸度 pH 值，降水的电导率采用 DDS-11A 型电导率仪测定，降水的 pH 值采用 821 型袖珍数字式 pH / 离子计测定（见表 1）。由表 1 得知：冬季降水的 pH 值低，即酸度高，第 III 降水时段的雪和雨夹雪过程平均 pH 值为 6.01。第 IV 降水时段仅有一个过冷雨样品，pH 值竟为 4.08。春夏季节出现的几种类型降水平均 pH 值为 5.84 ~ 6.92，由于每个降水时段的降水平均 pH 值均大于 5.6，因此除这个过冷雨外，在整个观测期间不是酸性降水。6 个降水时段的降水平均电导率范围在 23.0 ~ 110.0 μV cm⁻¹，可能与降水强度、时间、相态和云型、地面风场等因素有关。

2.5 降水中离子浓度的测定

采集到的降水样品，除在观测现场先取一小部分立即测定酸度和电导率外，用无油泵将其余部分降水通过 0.45 μm 的微孔滤膜过滤，过滤后的降水样品用低温保存，

以后在实验室用离子色谱仪分析其中的 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 F^- 、 Br^- 等阴离子浓度，并用原子吸收分光光度计测定其中阳离子 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的浓度。对第 I、II 降水时段的雷阵雨和强烈雷阵雨共计 11 个降水样品，分析了其中的 8 种阴阳离子浓度，并计算了 2 个降水时段 8 种阴阳离子浓度的雨量加权平均值（详见表 3）。由表 3 可知，降水中的阴离子以 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Cl^- 三种强酸的离子浓度最高，同时也能观测到弱酸离子 PO_4^{3-} 、 F^- 和 Br^- ，而且在有的降水时段其浓度还很高，如 1[#]降水样品中的 Br^- 离子，第 II 降水时段中的 F^- 离子。另外，阳离子 Ca^{2+} 的浓度大大高于 Mg^{2+} 的浓度。

表 3 第 I、II 降水时段降水中离子浓度的测定

降水时段	采样时间		样品	降水量 /mm	降水中离子浓度/mg L ⁻¹							
					Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	NO ₃ ⁻	CL ⁻	F ⁻	Br ⁻
I	05-24	06:00~06:55	1 [#]	5.00	4.739	2.038	13.164	0	1.784	2.147	0.199	5.109
		06:55~07:45	2 [#]	3.75	0.421	0.024	1.043	0	0.090	0.162	0	0.009
		07:45~08:45	3 [#]	2.60	0.334	0.026	1.251	0.013	0.054	0.260	0	0
		08:45~09:45	4 [#]	0.60	1.259	0.238	5.828	0.016	0.442	1.507	0.094	0.028
		全过程	1 [#] ~4 [#]	11.95	2.250	0.878	6.400	0.004	0.809	1.081	0.088	2.142
II	07-07	07:45~09:35	5 [#]	12.05	0.555	0.096	3.941	0.870	0.755	0.348	0.204	0.011
		09:35~10:35	6 [#]	1.50	0.407	0.063	2.382	0	0.410	0.343	0.063	0.011
		10:35~14:20	7 [#]	4.65	0.695	0.101	18.040	0	2.979	0.786	0.148	0.010
		14:20~17:00	8 [#]	14.20	0.529	0.074	13.670	0	2.842	0.477	0.187	0.009
	07-07~08	17:00~07:30	9 [#]	130.40	0.129	0.018	4.259	0.011	0.610	0.143	0.079	0
	07-08	07:30~13:00	10 [#]	1.10	1.068	0.292	9.706	0	0.993	0.286	0.337	0.005
	07-08~09	13:00~08:30	11 [#]	3.30	1.231	0.239	13.88	0	1.411	0.393	0.238	0.006
	全过程	5 [#] ~11 [#]	167.20	0.240	0.037	5.627	0.071	0.892	0.212	0.104	0.002	
	I和II	两个全过程	1 [#] ~11 [#]	179.15	0.374	0.093	5.679	0.067	0.886	0.270	0.103	0.145

3 降水中不可溶成分的电镜观测

3.1 电镜设备

降水中不可溶成分的观测采用电子显微镜，由 X 射线能谱仪分析其中 15 种元素重量的百分比分布，给出半定量结果。由于降水中不可溶元素不限于 15 种，因此综合降水样品中的大多数情况，选择样品中含量最多的前 15 种元素作为分析元素。电镜设备采用中国科学院科学仪器厂与美国 AMRAY 公司合资生产的扫描电子显微镜（KYKY-1000B 型），配有美国 TN 公司生产的 X 射线能谱仪（TN-5500 型），包括能谱分析、计算和打印三个系统，每次观测采样后，可直接打印出半定量分析结果和能谱图，该电镜对于标准样品的最高放大倍数为 70 000 倍。

3.2 电镜样品的制作

用两面胶纸蒙在铝制电镜样品墩（圆片状，直径 7 mm，厚 1 mm，下面有圆柱状支撑托）表面，带有降水中不可溶成分的微孔滤膜剪成面积 2 mm×2 mm 不同形状（为彼此区别）的小样品片，贴到样品墩的胶纸上，每个样品墩可贴滤膜小样品片 4~10 个，即得到了 4~10 个电镜样品，为增强电镜样品的导电性，在进行电镜观测前，样品墩需进行喷碳处理。在 6 个降水时段取到的 28 个降水样品过滤膜全部制成电镜样品，为了解微孔滤膜本身的成分，又将 2 个空白滤膜也制成电镜样品，总计制作了 30

个电镜样品。

降水的滤膜样品其保存很重要，因它直接关系到实验结果的可信程度。我们的处理方法是：将过滤过降水的滤膜首先编号，放在实验室内 1~2 天，摊开、自然阴干，届时样品膜上方放防尘罩，然后装入信封放入大的玻璃干燥器中。干燥器为圆柱筒状，直径 30 cm，高 23 cm，底部放硫酸铜干燥剂，干燥剂上方放置一有多个透气圆孔的玻璃圆屏，干燥剂上方的玻璃盖和下部圆柱主体接触的环形边，两者都是磨口玻璃，中间再涂凡士林以保持润滑和密封，因此可避免外界灰尘的污染。降水的滤膜样品和进一步制成的电镜样品，均保存在干燥器中，放在玻璃园屏上，可以保证降水样品不受潮变质和隔绝空气污染。

3.3 电镜观测程序

为使电镜观测结果具有可比性，选择固定的电镜工作状态，即：工作距离 20 mm，电镜倾角 36°，加速电压 15 kV，电镜样品的观测采集时间为 100 s。X 射线能谱仪设置两个感应区，第一个设在元素 P 和 S 两个峰值之间，第二个设在元素 Cu 之后。这种设置本底较高，突出了主要元素 Al 和 Si，而对轻元素特别是对 Na 的分析结果会有所削弱。本文电镜观测采样设置的 15 种元素为 Na、Mg、Al、Si、P、S、Cl、K、Ca、Ti、Fe、Ni、Mn、Cr 和 Cu，最后得到这 15 种元素的重量百分比分布，以下简称特征谱。

对每一个电镜样品，先用放大 500~650 倍镜头，大面积扫描采集样品 1~2 次，得到较均匀部分的特征谱。然后再用放大 900~3 500 倍镜头，小面积扫描采集样品 1~3 次，主要对不同形状、不同尺度孤立的单个或多个连在一起的特殊粒子，得到它们的特征谱。本文对 28 个降水电镜样品共进行 104 次采样，其中对样品的均匀部分为 58 次，特殊粒子为 46 次，并对 2 个空白滤膜各进行 2 次电镜采样，总计得到 108 个特征谱。

在电镜观测降水样品不可溶成分中 15 种元素的特征谱时，由表明电镜采样记数率高低的 VFS（垂直满刻度）的指示得知，由于在滤膜上的降水中不可溶成分足够厚，因而可不考虑承载滤膜成分（相对是小量）对测量的干扰。

4 电镜观测资料的统计分析

4.1 平均值的计算分析

4.1.1 6 个降水时段的平均特征谱

15 种元素在每个降水时段的平均特征谱、6 个降水时段的总平均特征谱和空白膜的平均特征谱，均列于表 4。在计算中我们剔除了放大倍数高于 900 倍的特殊粒子特征谱，这是考虑特殊粒子体积小、代表性差，对平均特征谱的影响权重小，因此我们只采用电镜放大倍数为 500~650 倍，对样品大面积均匀部分采样的数据。

为计算两个降水样品特征谱之间的差别，我们采用计算蓝氏距离的方法，蓝氏距离能表示样品间的相似程度，蓝氏距离数值愈小，样品之间的差别愈小，蓝氏距离的定义为

$$d_{ij} = \sum_{R=1}^n \frac{|x_{iR} - x_{jR}|}{x_{iR} + x_{jR}}, \quad x_{iR}, x_{jR} \geq 0$$

i 、 j 指第 i 、第 j 个电镜样品采样, R 指特征值, $i, j \in [1, 104]$, $R \in [1, 15]$ 。

在同一类型降水样品中, 对包含和不包含特殊粒子的降水样品特征谱分别进行平均, 求出二者之间的蓝氏距离, 由计算结果得知, 表 1 中第 V 时段的连续性降水和第 III 时段的降雪蓝氏距离均低于 1.00, 分别为 0.94 和 0.70, 第 I、II 时段的雷阵雨, 分别为 1.80 和 1.32, 但在由几场小雷阵雨组成的第 VI 降水时段, 它们的蓝氏距离只为 0.60, 估计这是由于降水量小所致。至于第 IV 降水时段的冬季过冷雨, 不但降水量小, 而且只有一个电镜样品, 代表性差, 不好计算。总之, 在同一类型降水中, 由于降水样品中特殊粒子的不同特性, 因而引起样品特征谱之间的差别, 表现在阵性降雨高于连续性降雨、降雪, 雨量大的高于雨量小的。

为了解不同类型降水样品特征谱之间的差别, 我们将同一类型降水样品的特征谱进行平均, 然后两两计算不同类型降水平均特征谱之间的蓝氏距离得知, 蓝氏距离的大小不仅与降水类型有关, 还与降水量有着密切关系, 一般说来雨水之间的蓝氏距离小于雨雪之间的, 也就是说相态相同降水样品特征谱之间的蓝氏距离小于不同相态降水之间的, 而且降水量相当的其蓝氏距离小于降水量相差大的。

4.1.2 总平均特征谱分析

由表 4 中 6 个降水时段总平均特征谱可知, 在 15 种元素重量百分比列前三位的是 Si (45.06%)、Fe (19.26%) 和 Al (19.10%), 占总重量的 83.42%。由于土层岩石以硅酸盐矿物为主, 岩石风化形成土壤也是由水云母、绿泥石、蒙皂石、高岭石、埃洛石等层状硅酸盐矿物组成, 还有硅、铁、铝的氧化物, 它们是土壤粘粒的重要组成部分, 占岩石圈重量的 80% ~ 90%^[8], 因此可认为降水中的 Si、Fe、Al 来源于土壤。而土壤中又普遍存在云母和水云母, 它们的主要化学成分是 K^[8]。由表 4 得知, 在 6 个降水时段总平均特征谱中, K 元素所占的重量百分比为 5.05% 列第四位, 因此, 可将 K 和 Si、Fe、Al 同看作土壤元素。重量百分比高于 1.00% 的元素还有 Ca、Cu、Ti 和 Mg 四种, 不足 1.00% 的有 Na、P、S、Cl、Ni、Mn 和 Cr 等七种元素。根据元素的可能来源和相关情况, 我们将 15 种元素分成 4 类, 即: (1) 土壤类 (占总重量 88.47%): Si、Fe、Al、K; (2) 海盐类 (1.31%): Na、Mg、Cl; (3) 重金属 (比重大于 5) 类 (3.36%): Ni (比重 8.9)、Mn (比重 7.4)、Cr (比重 7.14)、Cu (比重 8.9); (4) 其他类 (6.87%): Ca、Ti (比重 4.54)、P、S。

表 4 6 个降水时段降水中不可溶成分平均特征谱

降水时段	样品滤膜	电镜采样	降水类型	平均重量分数 (%)														
				Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Fe	Ni	Mn	Cr	Cu
I	4	8	雷阵雨	0.03	2.13	18.84	45.91	0.28	0.18	0.04	5.58	3.45	1.43	19.30	0.36	0.41	0.27	1.79
II	8	16	雷阵雨	0.00	0.91	19.84	44.71	0.56	0.53	0.10	4.54	3.51	1.62	20.34	0.50	0.58	0.41	1.86
III	4	9	雪	0.00	0.86	18.89	44.00	1.78	1.38	0.21	3.46	3.22	1.99	19.78	0.81	0.89	0.78	1.97
IV	1	2	过冷雨	0.00	0.01	20.51	53.35	0.23	1.46	0.00	3.20	2.06	1.23	17.26	0.28	0.06	0.00	0.34
V	7	15	雨	0.00	1.03	18.64	45.80	0.52	0.29	0.05	6.11	4.07	1.31	19.14	0.50	0.53	0.22	1.78
VI	4	8	阵雨	0.07	1.76	18.65	42.65	1.26	0.99	0.19	5.82	5.80	1.67	17.18	0.52	0.98	0.70	1.79
I-VI	28	58		0.01	1.19	19.10	45.06	0.79	0.65	0.11	5.05	3.87	1.56	19.26	0.52	0.63	0.43	1.78
空白膜	2	4		0.00	0.00	26.51	28.33	1.53	1.25	0.00	1.45	3.51	0.67	15.50	3.04	1.14	1.20	15.89
各元素平均浓度* (mg L ⁻¹)				0.002	0.132	1.168	2.846	0.017	0.011	0.002	0.346	0.214	0.089	1.197	0.022	0.025	0.017	0.111

* 为第 I 降水时段降水不可溶成分中 15 种元素的平均浓度, 降水中不可溶成分平均浓度取 6.2 mg L⁻¹。

由表 4 得知第 I 降水时段雷阵雨中 15 种元素平均特征谱，并取该时段降水中不可溶成分浓度为 6.2 mg L^{-1} （见 2.3 节），计算得到第 I 降水时段降水中不可溶成分内 15 种元素的平均浓度列在表 4，由于本文电镜不能测量降水样品中变化量较大的 C 元素，而且降水不可溶成分中除 15 种含量较多的元素外，尚有其他种含量更低的元素没被测量，因此计算所得 15 种元素的平均浓度偏高。

4.2 相关因子的分析

4.2.1 元素间相关因子分析

对 15 种元素之间的相关进行分析，以便得到它们同时出现的机会，相关系数越接近 1，说明二者相关越好，可能来自相同的源；相关系数近于 0，二者相关性差，来自不同的源。表 5 列出 15 种元素之间的相关系数，由表 5 得知：

（1）土壤类元素 Si、Fe、Al、K：Si 和 Fe 有较好的相关性，相关系数达到 0.63，但 Al 和 Si、Fe 相关系数分别为 0.15 和 0.34，而 K 和 Si、Fe、Al 的相关系数更低，分别为 0.14、0.07 和 0.08。因此可认为 Si、Fe、Al 和 K 虽然都来自土壤，但矿物种类有所差别^[8]，K 元素来自土壤中的云母，因而 K 与 Si、Fe、Al 的相关很小。况且我们只讨论降水中的不可溶成分部分，四种元素在可溶部分的损失差别，也会影响它们之间的相关性。

（2）海盐类元素 Na、Mg、Cl：其中 Mg 和 Cl 相关很好，相关系数为 0.60，但 Na 与二者的相关较弱，一方面由于三种元素的化合物易溶于水，溶于水的程度又不同，影响相关性；另一方面如本文前述，在电镜采样设置本底时，对 Na 元素存在一定的削弱。

（3）重金属元素 Ni、Mn、Cr、Cu：这是相关最好的一组元素，其中 Cu、Ni 的相关系数达到 0.73，其余元素之间的相关系数也在 0.41 以上，而且注意到这四种元素在固态降水中的含量明显高于平均值（见表 4），由于雪花等固态降水质点比雨滴具有更大的表面积和缓慢的降落速度，因此由云中下落到地面时（即云下冲刷过程），能够捕获更多的气溶胶粒子，含有四种重金属元素的气溶胶粒子，正是北京地区排放的污染物质。

此外，Mn 和土壤元素 Si、Al 和 Fe，Cr 和土壤元素 Si 和 Al，它们之间均有不同程度的相关，Mn 与 Si 相关系数为 0.52，Cr 与 Si 为 0.35，说明元素 Mn 和 Cr 除来源于人工排放的污染物外，还来源于自然源土壤。

（4）Ca、Ti、P、S 等其他类元素：Ti 和 S 相关好，相关系数为 0.61，Ti 元素占地壳质量 0.61%，以钛磁铁矿、钛铁矿等形式存在^[8]，Ti 与四种土壤元素均有一定的相关，S 仅与土壤元素 K 的相关较好，相关系数为 0.32，另外由表 5 同时看到，Ti 和 S 与重金属元素 Mn 和 Cr 分别有一定的相关，但与来源于污染排放的重金属元素 Ni 和 Cu 几乎不相关，说明 Ti 和 S 主要来自土壤自然源。Ca、Sr 和 Ba 三元素是碱土金属，Ca 以各种化合物形式存在于自然界中，如大量存在的石灰石、白垩等为化合物 CaCO_3 ，大理石也是 CaCO_3 的不同形态。石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、磷灰盐 $\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ 以及含 Ca 的硅酸盐等也广泛存在于自然界中，Ca 的总含量占地壳重量的 3.25%。降水中的 Ca 元素来源于大气气溶胶，石灰矿石的开采、烧生石灰，包括房屋修建、架桥、铺路等造成的扬尘、都是大气气溶胶的发源地。在降水不可溶成分中，经分析 Ca 与 P 有较好的相

关，相关系数为 0.43，Ca 与三种土壤元素（Si、Al 和 Fe），P 与两种土壤元素（K 和 Fe）均有一定的相关，但 Ca 与 Ti、S，P 与 Ti 之间几乎不相关，因此说明 Ca 和 P 与 Ti 和 S 可能来自不同的土壤源。然而 P 和 S 的相关系数为 0.29，P 和 Mg 与 S 和 Mg 的相关系数又分别为 0.19 和 0.22，虽然 P、S 和 Mg 三者之间的相关系数较小，仍可认为一部分 P 和 S 元素来自海洋源，总之它们的来源较复杂。

表 5 15 种元素的相关系数

	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Fe	Cu	Ni	Mn	Cr
Na	1.00														
Mg	0.18	1.00													
Al	0.01	0.00	1.00												
Si	0.00	0.24	0.15	1.00											
P	0.03	0.19	0.06	0.06	1.00										
S	0.04	0.22	0.10	0.12	0.29	1.00									
Cl	0.07	0.60	0.01	0.15	0.12	0.07	1.00								
K	0.06	0.04	0.08	0.14	0.26	0.32	0.17	1.00							
Ca	0.08	0.06	0.33	0.32	0.43	0.03	0.05	0.08	1.00						
Ti	0.03	0.13	0.21	0.37	0.07	0.61	0.01	0.19	0.02	1.00					
Fe	0.13	0.04	0.34	0.63	0.21	0.05	0.10	0.07	0.12	0.29	1.00				
Cu	0.07	0.05	0.15	0.28	0.02	0.04	0.08	0.02	0.10	0.06	0.07	1.00			
Ni	0.07	0.07	0.10	0.27	0.00	0.02	0.08	0.03	0.08	0.03	0.05	0.73	1.00		
Mn	0.01	0.07	0.36	0.52	0.04	0.38	0.02	0.08	0.05	0.56	0.29	0.41	0.45	1.00	
Cr	0.07	0.05	0.20	0.35	0.13	0.14	0.12	0.07	0.00	0.20	0.08	0.45	0.53	0.54	1.00

4.2.2 元素间相关系数分析

将相关系数 $R > 0.5$ 的元素用实线连接制成图 2a，相关系数 $R \leq 0.01$ 的元素用虚线连接制成图 2b。图 2a 中共有两组相关系数好的元素，海洋类元素单独为一组，另一组以元素 Mn 为中心分三支，一支与人工排放出的重金属元素 Cr、Ni 和 Cu 相连，另两支与土壤元素 Si 和 Fe 及 Ti 和 S 相连。图 2b 中，由相关系数极低的元素相连可知，海洋类元素 Mg、Cl 和 Na 与其他类元素几乎不相关，综合分析图 2，我们可以将 15 种元素的来源分成两大类，即陆地源和海洋源。

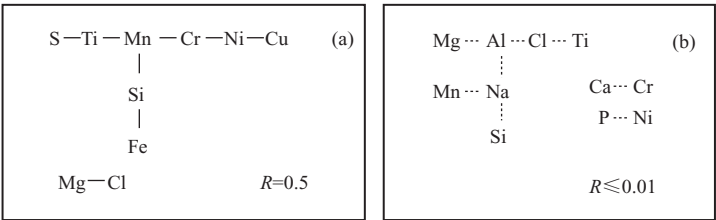


图 2 元素间的相关性
(a) 相关性强元素；(b) 几乎不相关元素

4.2.3 15 种元素的检出频率

电镜采样降水样品后，按采样中 15 种元素检出频率的高低，列成表 6。由表 6 进一步得知，前述 15 种元素归于 4 类元素即：土壤类、海盐类、重金属类和其他类是较

合理的。土壤类元素（Si、Fe、Al、K）检出频率最高为 100%，列在第一层；其他类元素（Ca、Ti、P、S）检出频率次高，彼此很接近，列在前两层；重金属类元素（Ni、Mn、Cr、Cu）的检出频率是较接近的，列在中间三层；海盐类元素（Mg、Cl、Na）的检出频率相差悬殊，位居后三层。

表 6 15 种元素的检出频率

检出频率（%）	对应元素
100	Al, Si, K, Ca, Fe
90 ~ 99	P, S, Ti, Cu
70 ~ 89	Mg, Mn, Cr
50 ~ 59	Cl, Ni
50 以下	Na

5 电镜样品的聚类分析

5.1 以 15 种元素为特征值的聚类分析

对 28 个降水样品进行电镜采样，得到 104 个 15 种元素的特征谱，对其进行聚类分析，其中对样品较均匀部分的电镜采样为 58 次，对样品不均匀部分但能分辨出单个或多个形态特殊的特殊粒子的电镜采样为 46 次。首先用系统聚类法的类平均法^[9]，即以 15 种元素为特征值，进行 7 ~ 13 类的分析计算，得到 8 ~ 10 类的聚类结果较好，它们之间的区别是小类之间的分与合，现以 9 类为例，分析结果列于表 7。由表 7 得知，第 1 类样品的数量最多为 79 次，占总采样数的 76.0%，与总平均值相比较，Si、Al、K 略高，三者之和共超出 1.40 百分点，Fe 低 0.90 百分点，其他元素与总平均值也都较接近，差距在 0 ~ 0.15 百分点之间。第 1 类与总平均值的蓝氏距离为 0.75，其余 8 类与总平均值的蓝氏距离均较大，范围在 4.08 ~ 10.20。除第 1、5 类外，其他类的共同的特点是 Si、Fe、Al、K 等 4 种土壤元素所占的百分含量与总平均值有较大的差距，有的类富含 Mg、Ni 或 Ca 等元素。这种以 15 种元素为特征值的聚类方法，虽然能将特殊粒子分离出去，但第 2、7、8 和 9 类都是一个特殊粒子，代表性差，而在第 1 类中还

表 7 聚类分析一（以 15 种元素为特征值）

类别	电镜 采样	距平 距离*	特殊粒子 比重（%）	平均重量分数（%）														
				Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Fe	Ni	Mn	Cr	Cu
1	79	0.75	40.5	0.02	1.41	19.38	45.56	0.76	0.63	0.12	5.54	4.39	1.55	17.68	0.39	0.61	0.45	1.52
2	1	6.53	100.0	0.06	13.26	18.78	34.08	0.00	0.39	4.30	2.38	10.33	0.76	9.92	1.27	0.47	0.91	3.10
3	2	6.18	100.0	0.00	0.70	24.10	41.67	0.32	0.25	0.00	14.61	1.31	0.40	13.12	1.00	0.48	0.14	1.88
4	3	5.20	33.3	0.00	0.85	14.11	31.84	0.37	0.82	0.12	4.77	3.40	2.77	30.00	2.43	2.02	1.84	4.67
5	14	4.08	42.9	0.00	0.29	18.47	47.21	1.13	1.07	0.38	4.12	4.96	1.06	18.28	0.65	0.28	0.09	2.01
6	2	6.66	50.0	0.00	1.11	19.31	40.77	1.26	0.71	0.79	3.07	5.21	3.33	24.28	0.00	0.00	0.00	0.16
7	1	10.20	100.0	0.00	7.49	21.29	26.24	0.24	0.04	0.00	0.26	0.14	0.49	43.26	0.02	0.38	0.00	0.16
8	1	8.62	100.0	0.00	0.00	14.06	29.23	0.00	6.68	0.00	0.81	4.37	13.97	25.55	0.00	3.42	0.41	1.49
9	1	6.75	100.0	0.00	0.34	14.19	22.76	0.00	0.00	0.18	16.61	2.16	2.61	36.55	0.14	1.72	0.46	2.25
平均	104		44.2	0.01	1.37	19.11	44.54	0.77	0.73	0.21	5.43	4.39	1.64	18.58	0.49	0.62	0.43	1.67

*：距平均值的蓝氏距离

有一半以上单个特殊粒子分离不出去，更为遗憾的是这种分析方法与降水的类型联系不起来，因此这种聚类分析方法有一定的局限性。

5.2 以 Si、Fe、Al、K 4 种土壤元素为特征值的聚类分析

鉴于 Si、Fe、Al、K 等 4 种土壤元素在总成分中所占的百分比大，代表性强，因此对聚类分析的影响大。下面我们以 4 种土壤元素作为特征值计算距离，聚类方法采用动态聚类法的逐个修改法^[8]。最初的凝聚点我们选取了有代表性的样品，仍以 9 类为例，9 个初始凝聚点分别具有高硅低硅、高铁低铁、高铝低铝、高钾低钾的特点，聚类结果见表 8。

表 8 聚类分析二（以土壤元素为特征值）

类别	电镜 采样	距平 距离*	特殊粒子 比重 (%)	平均重量分数 (%)															
				Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Fe	Ni	Mn	Cr	Cu	
1	47	1.34	21.3	0.02	1.51	18.40	44.38	0.56	0.49	0.08	5.95	4.66	1.45	19.44	0.39	0.60	0.39	1.68	
2	10	2.12	90.0	0.01	0.97	17.04	55.83	0.86	0.67	0.08	4.87	3.67	1.00	12.48	0.45	0.48	0.28	1.31	
3	1	10.20	100.0	0.00	7.49	21.29	26.24	0.24	0.04	0.00	0.26	0.14	0.49	43.26	0.02	0.38	0.00	0.16	
4	3	3.63	100.0	0.11	1.29	24.56	46.12	0.47	0.24	0.15	9.65	1.81	0.72	12.32	0.54	0.45	0.35	1.24	
5	23	2.83	30.4	0.00	0.78	20.42	46.79	1.14	1.10	0.34	3.57	2.88	1.62	18.47	0.44	0.41	0.32	1.71	
6	7	4.67	71.4	0.00	0.94	15.43	32.82	0.62	1.82	0.38	3.57	5.98	4.62	27.99	1.14	1.61	1.06	2.02	
7	7	2.43	71.4	0.01	2.56	25.29	44.36	0.91	0.86	0.71	3.11	5.22	1.71	11.61	0.70	0.54	0.63	1.78	
8	5	2.97	100.0	0.01	1.58	18.24	36.24	0.22	0.20	0.17	14.92	2.85	1.64	19.66	0.62	0.95	0.60	2.08	
9	1	8.78	100.0	0.00	0.00	11.23	26.44	5.49	0.16	0.00	3.83	36.64	0.64	13.59	0.00	0.82	0.00	1.16	
平均	104		44.2	0.01	1.37	19.11	44.54	0.77	0.73	0.21	5.43	4.39	1.64	18.58	0.49	0.62	0.43	1.67	

*：距平均值的蓝氏距离

由表 8 可知，第 1 类降水样品的采样次数最多为 47 次，占总采样次数 104 的 45%，其特征谱也最接近平均特征谱，其中对降水样品较均匀部分的采样占 79%（37 次），对单个特殊粒子的采样只占 21%（10 次），Al、Si 含量共略低于平均值 0.87 百分点，Fe、K 共略高于平均值 1.38 百分点，其他 11 种元素含量也较接近平均值，相差在 0.01~0.27 百分点之间。第 5 类降水样品采样为 23 次，占总采样数的 22%，其 15 种元素的特征谱也较接近平均特征谱，而其他 7 类的特征谱则各具特色。现分析如下：

（1）比较第 1 类和第 5 类发现，第 5 类中没有连续性降水的样品，而第 1 类则归入了大多数连续性降水样品，由此可见连续性降水样品的特征谱最接近平均特征谱；而降水样品特征谱接近平均特征谱的非连续性降水样品，则归入了第 5 类。

（2）第 2 类 10 个降水样品电镜采样，平均含 Si 量达 55.83%，是总平均值的 1.25 倍，可认为是硅酸盐粒子、沙粒。

（3）第 6 类 7 个降水样品电镜采样中，有 5 个单个特殊粒子，富含 Fe 和 Ti，分别是平均值的 1.5 倍和 2.8 倍，而且富含重金属元素 Ni、Mn、Cr、和 Cu，每种元素含量均超过 1%，四种元素含量之和是相应总平均值的 1.8 倍，可认为是排放出的含重金属粒子的污染物质。

（4）第 7 类是以 K 为特征值的聚类，K 的平均含量仅为总平均 K 含量的 57%，大部分为降雪样品的电镜采样。

（5）第 8 类是分布在几个降水过程中的 5 个富含 K 的单个特殊粒子，K 的含量为

14.92%，为总平均 K 含量的 2.7 倍，可认为是草木灰成分。

(6) 第 4 类为 3 个富含 K (9.65%) 和 Na (0.11%) 的单个特殊粒子，可能来自海洋源。

(7) 第 3 类是一个富含 Fe (43.26%) 和 Mg (7.49%) 元素的单个特殊粒子；第 9 类是一个富含 Ca 的石灰粒子，Ca 含量为 36.64%，为总平均值的 8.3 倍。

6 结 论

(1) 在 1994–1995 年冬夏季约四个月观测期间，6 个降水时段内共出现 11 次降水过程，其中包括阵性降水、连续性降水、雪、雨夹雪等不同类型降水，对 11 次降水的全过程分时段进行取样，共取得 28 个降水样品，分别测定降水酸度 (pH 值) 和电导率，除第 IV 降水时段的过冷雨样品外，其他降水时段的降水平均 pH 值均大于 5.6，因此不是酸性降水。

(2) 在 11 次降水过程中，共得到 28 个降水中不可溶成分的电镜样品，对这些样品的较均匀部分进行 58 次电镜采样，获得 15 种元素的平均特征谱 (重量百分比)，重量比在前 4 位的是 Si (45.06%)、Fe (19.26%)、Al (19.10%) 和 K (5.05%)，占 15 种元素总重量的 88.47%，重量比高于 1.00% 的元素有 Ca、Cu、Ti 和 Mg，占总重量的 8.40%，重量比不足 1.00% 的是 Na、P、S、Cl、Ni、Mn 和 Cr 等 7 种元素，占总重量的 3.14%。

(3) 根据元素的可能来源和相关分析，可将 15 种元素分成四类，即土壤类 (88.47%)：Si、Fe、Al 和 K；海盐类 (1.31%)：Mg、Cl 和 Na；重金属类 (3.36%)：Ni、Mn、Cr 和 Cu 相关最好，可能来源于北京污染排放，而 Mn 和 Cr 也部分来源于土壤自然源；其他类 (6.87%)：Ca、Ti、P 和 S。Ti 和 S 与 Ca 和 P，分别来自不同土壤源，而 P、S 和 Mg 三者又相关，因此 P 和 S 也部分来自海洋源。

(4) 对 28 个电镜样品的均匀部分 (58 次) 和特殊粒子 (46 次) 共进行了 104 次电镜采样，取得 104 个 15 种元素特征谱，由聚类分析 (9 类) 得知：占总采样数 45% 的最大类归入了大多数连续性降水样品，说明连续性降水样品最接近平均特征谱；在其他的聚类中得到高含 Si 量的沙粒，富含 Ni、Mn、Cr 和 Cu 的重金属粒子，以及富含 K 的草木灰，富含 Ca 的石灰，富含 K 和 Na 的海盐等粒子；而且还发现以 K 为特征值的聚类将多个雪样分在一类。

(5) 在一次雷阵雨降水过程中，测定了 4 个降水样品中不可溶成分的浓度，浓度变化范围：3.3~9.3 mg L⁻¹，雨量加权平均值为 6.2 mg L⁻¹。

(6) 在一次雷阵雨和一次强烈雷阵雨降水过程中，测定了 11 个降水样品中 8 种阴阳离子 (Ca²⁺、Mg²⁺、SO₄²⁻、PO₄³⁻、NO₃⁻、Cl⁻、F⁻ 和 Br⁻) 的浓度，由雨量加权平均值得知：阴离子 SO₄²⁻ 浓度最高为 5.679 mg L⁻¹，NO₃⁻ 离子次之为 0.866 mg L⁻¹，Cl⁻ 离子浓度为 0.270 mg L⁻¹；阳离子 Ca²⁺ 的浓度大大高于 Mg²⁺，分别为 0.374 mg L⁻¹ 和 0.093 mg L⁻¹。

(7) 在 6 个降水时段中的第 III、IV 降水时段的降雪和降过冷雨过程中，其降水中不可溶成分的 S 元素含量最高，分别是平均含量的 2.1 和 2.3 倍，这两个时段的降水

酸度也最高, pH 值分别为 6.04 和 4.08, 若考虑硫酸根 SO_4^{2-} 是主要致酸离子, 则降水中 S 元素的含量和 pH 值的相关不是偶然的, 这和作者对桂林酸雨的观测结果相符合^[10,11]。

致谢: 北京大学地球物理系大气物理专业 96 年硕士生田香善承担本文中 1994 ~ 1995 年降水的观测和取样, 北京大学环境科学研究中心 95 年硕士生王保安承担本文中 1994 ~ 1995 年降水中离子浓度的分析, 特此致谢。

参 考 文 献

- 1 章澄昌、周文贤, 大气气溶胶教程, 北京: 气象出版社, 1995, 32 ~ 44.
- 2 唐孝炎等, 大气环境化学, 北京: 高等教育出版社, 1990, 28 ~ 31.
- 3 王明星、任丽新、陈建新等, 北京一月大气气溶胶的化学成分及其谱分布, 大气科学, 1986, **10** (1), 46 ~ 54.
- 4 汪新福、朱光华、吴瑜光、沈新尹, 北京城区北部冬、夏季大气颗粒物化学成分和粒度分布, 大气科学, 1990, **14** (2), 199 ~ 206.
- 5 徐晓斌、杨东贞、温玉璞、苏维瀚, 北京地区夏季背景气溶胶的特征, 气象学报, 1992, **50**, (3), 310 ~ 319.
- 6 张 铮、刘宝章, 一次积雨云降水过程的宏微观物理特征和雨水酸度的综合观测, 气象, 1988, **14**, (2), 3 ~ 8.
- 7 Muhlbaier, D. J., and T. J., Wolff, Trace inorganic species in precipitation and their potential use in source apportionment studies. *Water, Air and Soil Pollut.*, 1989, **42**, 401 ~ 412.
- 8 于天仁主编, 土壤化学原理, 北京: 科学出版社, 1987, 24 ~ 61.
- 9 唐守正, 多元统计分析方法, 北京: 中国林业出版社, 1986, 第四章, § 4.2 ~ 2.
- 10 Zhang Zheng, Cao Yuhong, Electron microscope analyses of insoluble components in acid rain, Guilin City, China, *Atmospheric Research*, 1994, **32**, 289 ~ 296.
- 11 张 铮、曹玉红, 桂林酸雨中不可溶成分的电镜分析, 环境科学学报, 1994, **14**, (3), 287 ~ 292.

Analyses of Insoluble Components in Rain and Snow of Beijing by Electron Microscope

Zhang Zheng, and Zhu Chuanhai

(Department of Atmospheric Sciences, School of Physics, Peking University, Beijing 100871)

Abstract During the seasons of winter and summer in 1994 – 1995 eleven processes of rain and snow belong to different types were observed in Peking University. Precipitation samples were continuously collected and filtered for each rain or snow process. Weight – percentage distributions of 15 elements (Si, Fe, Al, K, Ca, Cu, Ti, Mg, Na, P, S, Cl, Ni, Mn, and Cr) in insoluble components were measured by electron microscope for 28 filtered samples of all precipitation processes. Using averaging method, cluster analysis and correlation analysis of elements, material composition and sources for insoluble components in precipitation were discussed.

Key words: rain and snow in Beijing; insoluble components; electron microscope analyses