

衡山冻雨金属元素污染特征和来源解析

刘进^{1,2,8}, 潘月鹏^{1,2*}, 张孟燊^{1,2}, 吕艺玄^{1,2}, 孙倩^{1,2}, 张兰³, 李兴宇^{4*}, 贾世国⁵, 熊秋林⁶, 师华定⁷

1. 中国科学院大气物理研究所 大气边界层物理和大气化学国家重点实验室, 北京 100029

2. 中国科学院大学 地球与行星科学学院, 北京 100049

3. 首都师范大学 分析测试中心, 北京 100048

4. 中国科学院大气物理研究所 云降水物理与强风暴重点实验室, 北京 100029

5. 中山大学 大气科学学院, 珠海 519082

6. 东华理工大学 测绘与空间信息工程学院, 南昌 330013

7. 生态环境部土壤与农业农村生态环境监管技术中心, 北京 100012

8. 山东省创新发展研究院, 济南 250101

摘要: 冻雨是冬春季节常见的灾害性天气, 在我国主要分布在南方山区。冻雨在到达地表前以过冷水形式存在, 是一种特殊的降水类型, 其化学特性鲜见报道。2015年12月—2016年3月在南岳衡山气象站(海拔1265.9 m)收集了38个冻雨样品, 使用电感耦合等离子体质谱分析了其中25种金属元素的浓度, 并运用正定矩阵因子法受体模型解析了其来源。结果表明: 冻雨中25种金属元素的浓度变化范围达7个数量级(2×10^{-4} — $4 \times 10^3 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), 且大部分元素的浓度随着冻雨温度和pH的降低而增加。26%的冻雨样本受东北气团的影响, 地壳元素浓度较高; 而来自西南气团的冻雨样本占38%, 重金属污染较重; 南部气团(36%)携带的元素浓度相对较低。与国内外其他高山站点观测结果相比, 衡山冻雨中金属元素的浓度水平整体上高于雨水但低于云水。通过富集因子分析发现, 冻雨中Sb、Se、Cd、As、Zn和Pb等重金属明显受到人为源的影响, 呈严重富集特征。源解析结果表明燃煤对冻雨化学成分的贡献最大(占31%), 二次源、扬尘、工业排放和生物质燃烧的贡献分别为30%、18%、15%和6%。本研究提供了第一手的冻雨化学观测数据, 研究结果不仅有助于理解冻雨的形成过程, 也为生态环境风险评估提供了科学依据。

关键词: 冻雨; 金属元素; 来源解析; 降水化学; 衡山

Chemical characteristics and source apportionment of trace elements in freezing rain at Mt. Hengshan

LIU Jin^{1,2,8}, PAN Yuepeng^{1,2*}, ZHANG Mengshen^{1,2}, LÜ Yixuan^{1,2}, SUN Qian^{1,2}, ZHANG Lan³, LI Xingyu^{4*}, JIA Shiguo⁵, XIONG Qiulin⁶, SHI Huading⁷

1. State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

2. College of Earth and Planetary Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

收稿日期: 2022-01-09; 录用日期: 2022-04-18; 网络出版: 2022-05-08

Received Date: 2022-01-09; Accepted Date: 2022-04-18; Online first: 2022-05-08

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFD0800302)

Foundation Item: National Key Research and Development Program of China (2016YFD0800302)

通信作者: 潘月鹏, E-mail: panyuepeng@mail.iap.ac.cn; 李兴宇, E-mail: lxy@mail.iap.ac.cn

Corresponding Author: PAN Yuepeng, E-mail: panyuepeng@mail.iap.ac.cn; LI Xingyu, E-mail: lxy@mail.iap.ac.cn

引用格式: 刘进, 潘月鹏, 张孟燊, 等. 2023. 衡山冻雨金属元素污染特征和来源解析 [J]. 地球环境学报, 14(2): 156–169.

Citation: Liu J, Pan Y P, Zhang M S, et al. 2023. Chemical characteristics and source apportionment of trace elements in freezing rain at Mt. Hengshan [J]. Journal of Earth Environment, 14(2): 156–169.

3. The Analysis and Test Center, Capital Normal University, Beijing 100048, China
4. Key Laboratory of Cloud-Precipitation Physics and Severe Storms, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China
5. School of Atmospheric Science, Sun Yet-Sen University, Zhuhai 519082, China
6. School of Surveying and Geoinformation Engineering, East China University of Technology, Nanchang 330013, China
7. Technical Centre for Soil, Agriculture and Rural Ecology and Environment, Ministry of Ecology and Environment, Beijing 100012, China
8. Shandong Institute of Innovation and Development, Jinan 250101, China

Abstract: *Background, aim, and scope* Precipitation scavenging is one of the major pathways removing pollutants from the atmosphere. Freezing rain, a rare type of precipitation, has potentials in providing nutrients as well as harmful substances to alpine ecosystems. Freezing rain usually occurs in cold seasons, causing great impacts on traffic, power lines, communication lines, forestry and agriculture. Previous studies on freezing rain focused on its physical properties and formation mechanisms, with little attention paid to its chemical properties. The present study fills this knowledge gap through investigating chemical components contained in freezing rain collected during a cold season in southern China. Source apportionment analysis of the chemical components and potential impacts of freezing rain are also investigated. **Materials and methods** In this study, a total of 38 freezing rain samples were collected at the summit of Mt. Hengshan from Dec. 2015 to Mar. 2016. The concentrations of 25 trace elements in freezing rain samples were analyzed using Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. In addition, source apportionment of chemical components was performed using the Positive Matrix Factorization Receptor Model. **Results** The concentrations of 25 elements in freezing rain differ by up to 7 orders of magnitude, ranging from 2×10^{-4} to $4 \times 10^3 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, with the lowest and highest concentration determined for U and Ca, respectively. **Discussion** Compared with observations in other alpine areas, the concentrations of trace elements in freezing rain in this study are overall higher than those in rainfall but lower than those in cloud water. The concentrations of most elements, in particular Na, K, Ni, Cu and Th, increased with decreasing temperature, indicating that these elements might play an important role in the formation of freezing rain or be scavenged faster by freezing rain due to their size distributions. In addition, the concentrations of Mg, Ca, Fe, As, Se, Cd and Pb dissolved in freezing rain were higher at lower pH, highlighting their potential ecological risks since dissolved metals are more toxic in the environment. Heavy metals such as Sb, Se, Cd, As, Zn and Pb were enriched in freezing rain relative to crustal sources (with Al as a reference). **Conclusions** Coal combustion emissions contributed 31% to the total chemical components in freezing rain, followed by secondary sources (30%), dust emissions (18%), industrial emissions (15%) and biomass burning emissions (6%). The main source areas of crustal elements and heavy metals in freezing rain were distributed in the northeast and southwest directions of Mt. Hengshan, respectively. Air masses from the south direction of Mt. Hengshan carried relatively low concentrations of elements. **Recommendations and perspectives** The findings in this study advanced our understanding in the chemical components of freezing rain. The dataset of elements obtained in this study provided information that is much needed in evaluating the ecological and environmental risks of freezing rain.

Key words: freezing rain; trace elements; source apportionment; precipitation chemistry; Mt. Hengshan

湿沉降是大气污染物通过雨、雪和雾等过程被清除的主要方式 (Malcolm et al., 2003; García et al., 2006)。降雨是最普遍的湿沉降类型, 而降雪在极地和高山地区更为重要。由于雪花的比表面积较大, 降雪对污染物的清除能力显著大于降雨 (Iavorivska et al., 2016)。相较降雨和降雪, 一些特殊形式的湿沉降, 如雾和露水化学的研究较为缺乏 (Liu et al., 2012), 而这些隐性湿

沉降也是生态系统营养元素和有害物质的重要来源 (Desboeufs et al., 2018), 特别是在高山地区 (Malcolm et al., 2003)。迄今, 有关冻雨化学成分的观测研究还鲜见报道。

冻雨由冰水混合物组成, 它与温度低于0℃的物体碰撞后立即冻结, 是初冬或冬末春初常见的一种灾害性天气 (Chen et al., 2011)。低于0℃的雨滴在温度低于0℃的空气中能够保持过冷状态是冻

雨的典型特征 (Stewart and Crawford, 1995)。冻雨对交通、输电线路、通讯线路、林业和农业的危害巨大 (Cober et al., 2001; Changnon, 2003)。2008 年 1 月 10 日—2 月 2 日, 一场极端的冻雨灾害天气袭击了我国南方, 影响范围涵盖贵州、湖南、湖北、安徽和江西等 20 个省(区、市), 造成的损失超过 210 亿美元 (Chen et al., 2011)。在气候变暖的情景下, 冻雨的发生频率有增加趋势 (Jeong et al., 2018; Tropea and Stewart, 2021)。然而, 以往的冻雨研究侧重其物理机制, 缺少化学成分的测量, 化学物质如何影响冻雨的形成还不清楚。模拟实验发现, 高浓度的化学物质有利于液态水保持过冷状态 (Diehl and Wurzler, 2004)。这一机制会增加冻雨在大气中垂直下降的距离, 危害的范围也更接近地表。因此, 开展冻雨化学研究具有重要的科学意义和迫切的现实需求。

气象局历史观测资料统计显示, 我国冻雨主要集中分布在贵州、湖南和湖北等南方山区, 其中以贵州最为严重 (Peng et al., 2021)。1981—2010 年南岳衡山气象站记录的年平均冰冻天数为 62.3 d, 低于峨眉山 (148.0 d), 虽然冰冻天数不是最多的, 但衡山冻雨的结冰厚度高于我国其他地区 (Zhao et al., 2010), 是开展高山极端冻雨研究的典型站点。鉴于此, 于 2015 年冬季和 2016 年春季在衡山开展了冻雨样品采集, 并对其化学组成进行了分析, 目的是揭示我国南方冻雨的基本化学特征并解析其主要来源。研究结果不仅填补了冻雨化学研究资料的空白, 丰富了湿沉降研究的学科体系, 还将有助于科学认知冻雨的形成过程, 评估其潜在的生态环境危害。

1 材料与方法

1.1 采样方法

冻雨观测点位于衡山山顶的南岳高山气象观测站气象场内 ($27^{\circ}18'00''\text{N}$, $112^{\circ}41'24''\text{E}$, 海拔 1265.9 m)。采样时, 在雨量桶内部叠放 2 层干净塑料袋, 08:00 开始收集样品, 持续 24 h。采样时段为 2015 年 12 月—2016 年 3 月, 共采集冻雨样品 38 个。由于冻雨在采样袋中被直接冻结, 先将其带回实验室于 0℃ 左右自然解冻, 随后分装到 30 mL PET 瓶中 -20℃ 冷冻待测。

1.2 分析方法

解冻后的样品加入硝酸 (Sigma-Aldrich, 德国) 调节 pH 值约等于 1, 静置 24 h 待测。采

用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS 7500ce, Agilent, 美国) 分析样品中的 Ca (钙)、Na (钠)、Mg (镁)、Al (铝)、K (钾)、V (钒)、Cr (铬)、Mn (锰)、Fe (铁)、Co (钴)、Ni (镍)、Cu (铜)、Zn (锌)、As (砷)、Se (硒)、Mo (钼)、Cd (镉)、Sb (锑)、Ba (钡)、Be (铍)、Tl (铊)、Pb (铅)、Th (钍)、U (铀)、Ag (银) 25 种金属。每个样品测试 3 次, 根据内标元素 ^{45}Sc (钪)、 ^{72}Ge (锗)、 ^{115}In (铟)、 ^{209}Bi (铋)、Part#5188-6525 (Agilent, 美国) 的相对标准偏差 (RSD) 检查仪器的稳定性 (要求内标元素 RSD < 3%, 否则重新测试样品)。实验分析过程质量控制和质量保障技术方法参考 Pan and Wang (2015)。其他物理和化学参数, 包括 pH 值、总有机碳 (total organic carbon, TOC)、总氮 (total nitrogen, TN) 和水溶性离子 (NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Cl^-) 的测试方法见 Pan et al. (2010) 和 Wang et al. (2012)。

1.3 来源解析

采用正定矩阵因子法受体模型 (PMF5.0, 美国 EPA) 解析冻雨样品中化学组分的来源。PMF (positive matrix factorization) 模型将样本数量和物种信息看作一个 $n \times m$ 的矩阵 $X(i, j)$, 矩阵 $X(i, j)$ 被分解为源谱矩阵 F 和源贡献矩阵 G 。PMF 解析模型的目标是寻找 p 个污染源的成分谱矩阵 $F(k, j)_{p \times m}$ 和 p 个污染源在每一个样本中的贡献矩阵 $G(i, k)_{n \times p}$, k 代表污染源。第 ij 个样本的实测质量浓度 X_{ij} 可以表达为:

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^p G_{ik} \times F_{kj} + E_{ij} \quad (1)$$

式中: $i \in (1, n)$, $j \in (1, m)$, $k \in (1, p)$, n 代表样本数, m 代表物种数, E_{ij} 为实测的第 ij 个样本质量浓度与其解析值的残差。具体计算方法见 Desboeufs et al. (2018)。

1.4 潜在源区

潜在源贡献因子分析法 (potential source contribution function, PSCF) 是判断大气污染物潜在源区的一种统计方法 (Ashbaugh et al., 1985)。PSCF 值是经过网格 ij 的污染轨迹数 (m_{ij}) 与该网格上经过的所有轨迹数 (n_{ij}) 的比值, 即 PSCF_{ij} 为 m_{ij}/n_{ij} 。PSCF 值越大表明该网格点对该污染物的浓度贡献越大。本文选取特定化学组分进行 PSCF 分析, 基于 TrajStat 软件实现数

据处理和绘图分析 (Wang et al., 2009)。

2 结果与讨论

2.1 冻雨中金属元素的浓度水平

图1统计了衡山2015—2016年冻雨中金属元素的浓度水平, 浓度最低的元素为U ($0.0002 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$),

最高的元素为Ca ($4465 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), 变化范围达7个数量级。其中: Ca、K、Na、Mg、Fe、Ba、Zn和Al等地壳元素浓度在 $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上, 重金属Pb、Mn、Ni、Sb、As、Cu和Se浓度介于 $1-10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 而Cr、Cd、V、Co、Mo、Tl、Th、U、Ag和Be浓度则小于 $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

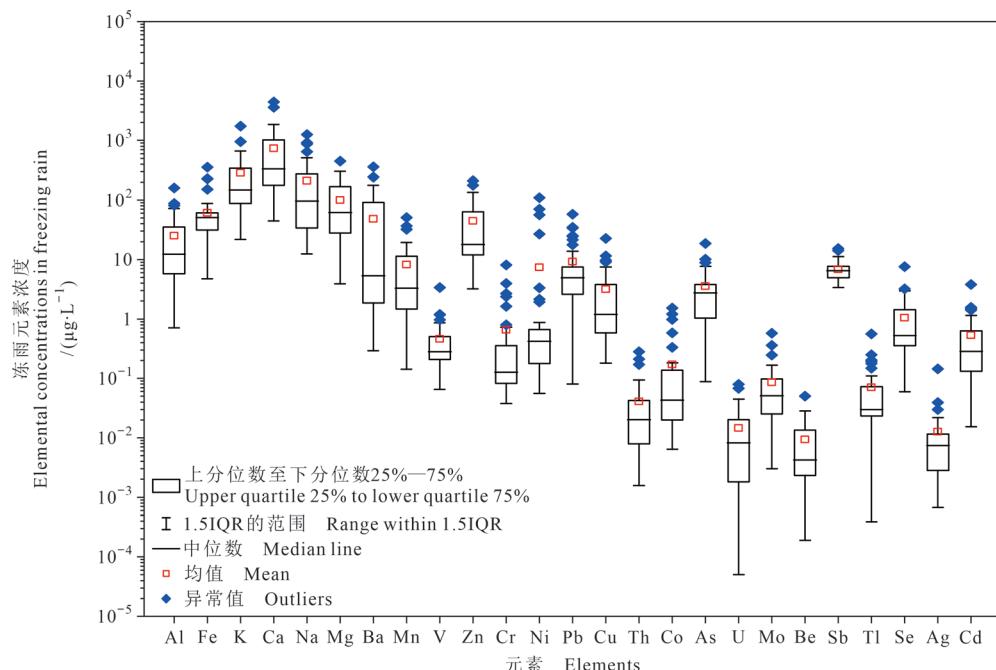


图1 衡山冻雨中金属元素的浓度分布
Fig. 1 Elemental concentrations in freezing rain sampled at Mt. Hengshan

除Ca、Zn和Ba外, 冻雨中其他元素的浓度与温度呈现负相关 ($r=0.6$, $P<0.05$), 尤其Na、K、Ni、Cu和Th等元素在气温 $<0^\circ\text{C}$ 时的浓度约为气温 $>0^\circ\text{C}$ 时的2倍。考虑到高浓度的化学成分有利于液态水保持过冷状态 (Hoffer, 1961; Bertram et al., 2000), 随着温度降低而浓度增加的这些元素可能在冻雨形成过程中扮演了重要角色。同时, 大多数元素 (Ni和Sb除外) 的浓度与pH呈现负相关 ($r=0.7$, $P<0.01$), 尤其Mg、Ca、Fe、As、Se、Cd和Pb等元素在pH <5 时的浓度是pH >5 时浓度的1.2—1.5倍, 说明低pH值有利于这些金属的溶解进而增加其浓度 (Colin et al., 1990)。由于溶解性较大的重金属危害更大, 这些元素随着冻雨到达地表后的生态环境影响值得进一步关注 (Heal et al., 2005)。

除了温度和pH值的影响, 不同的气团来源也会影响冻雨的化学组成。统计形成冻雨的气团后

向轨迹 (表1) 发现, 东北气团带来的Ca、Na、Mg、Fe、Ni和Al元素浓度较高, 这些地壳元素可能同时受到扬尘 (Herut et al., 2001) 和工业活动 (García et al., 2006) 的影响; 西南气团的K、Cu、Th和Ag元素浓度较高, 可能与生物质燃烧 (Song et al., 2001) 和燃煤 (Miller et al., 2002; 张璐等, 2017) 有关; 来自南部的气团除Ba和Sb元素外, 其他元素浓度均低于东北气团和西南气团, 说明衡山南部地区的大气环境质量相对较好。

由于现有文献中尚无冻雨化学成分的研究结果可供参考, 表2对比了冻雨与国内外其他高山站点雨水和云水的观测结果。与雨水相比, 除了Fe和Mn, 冻雨中其他元素的浓度都相对较高, 特别是重金属Pb、Zn和Ni等。在衡山周边地区开展的雨水 (Zhou et al., 2012) 和大气颗粒物 (Ma et al., 2019) 观测中也发现了高浓度的Pb和Zn, 这些金属元素与燃煤和冶炼工业密切相关

(Furimsky, 2000; Adachi and Tainosh, 2004; Báez et al., 2007)。

与云水相比, 冻雨中 Ni、As 和 Cr 元素的浓度高于表 2 中的个别站点, 而其他元素的浓度则低于表 2 统计的国内外大多数地区。例如: 泰山

云水中的 Zn、Pb 和 Cd 浓度 (Liu et al., 2012) 是衡山冻雨相应元素的 5—6 倍。液态降水 (包括冻雨) 的水汽含量和液滴粒径高于云水, 其中的化学成分更易被稀释, 因而浓度相对较低 (Anderson et al., 1999)。

表 1 衡山冻雨中金属元素的浓度水平

Tab. 1 Elemental concentrations in freezing rain sampled at Mt. Hengshan

元素 Element	平均值 Mean	最大值 Max	几何平均值 Geomean	中值 Median	东北气团 Northeast	西南气团 Southwest	南部气团 South	(单位 Unit: $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)		气温<0°C $T < 0^\circ\text{C}$	气温>0°C $T > 0^\circ\text{C}$
								pH<5.6	pH>5.6		
Ca	730.93	4465.00	380.48	330.05	1195.42	689.86	390.95	783.02	535.61	497.75	825.93
K	283.32	1728.00	173.06	147.40	341.78	342.52	157.89	282.67	285.75	439.58	219.65
Na	209.78	1252.00	100.15	95.89	271.70	210.48	149.83	180.76	318.61	353.00	151.43
Mg	99.75	450.70	59.19	61.47	129.29	100.96	70.22	103.22	86.74	83.34	106.43
Fe	61.24	355.10	44.51	50.90	79.69	61.84	43.03	65.55	45.08	60.07	61.71
Ba	48.26	359.80	8.67	5.32	78.16	24.78	48.60	56.49	17.40	53.41	46.16
Zn	44.51	209.50	24.88	17.95	59.27	48.88	26.10	43.04	50.02	48.84	42.74
Al	25.09	160.30	12.39	12.35	40.01	24.57	13.20	26.64	19.31	23.11	25.90
Pb	9.21	57.67	4.79	4.91	12.60	10.29	4.98	9.95	6.43	11.99	8.08
Mn	8.24	50.67	3.70	3.31	14.49	8.11	3.32	8.35	7.82	6.66	8.88
Ni	7.41	109.50	0.58	0.42	18.52	4.37	2.21	4.77	17.33	13.14	5.07
Sb	6.80	15.35	6.38	6.51	6.04	6.82	6.84	6.69	7.20	7.09	6.68
As	3.57	18.66	2.18	2.76	4.44	3.84	2.39	3.77	2.82	3.58	3.57
Cu	3.17	22.77	1.46	1.20	3.61	3.92	1.83	3.13	3.34	5.58	2.19
Se	1.04	7.56	0.64	0.53	1.51	1.01	0.66	1.11	0.76	1.04	1.04
Cr	0.65	8.11	0.20	0.13	0.96	0.72	0.31	0.59	0.89	0.85	0.57
Cd	0.53	3.79	0.29	0.29	0.84	0.52	0.29	0.56	0.42	0.52	0.54
V	0.46	3.38	0.33	0.28	0.68	0.41	0.33	0.48	0.41	0.45	0.47
Co	0.17	1.53	0.05	0.04	0.37	0.13	0.06	0.14	0.27	0.23	0.15
Mo	0.09	0.58	0.05	0.05	0.12	0.09	0.05	0.09	0.07	0.11	0.08
Tl	0.07	0.56	0.04	0.03	0.11	0.07	0.04	0.08	0.05	0.08	0.07
Th	0.04	0.28	0.02	0.02	0.03	0.07	0.02	0.04	0.04	0.06	0.03
U	0.01	0.08	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01
Ag	0.01	0.14	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Be	0.01	0.05	0.005	0.004	0.01	0.01	0.005	0.01	0.01	0.01	0.01

2.2 冻雨中金属元素的富集特征

为评估衡山冻雨中金属元素相对于地壳的富集程度, 以 Al 为参比元素, 计算了冻雨中各元素的富集因子 (enrichment factor, EF) (Duce et al., 1975) :

$$f_{\text{EF}(x)} = (c_x \div c_{\text{Al}})_{\text{freezing rain}} \div (c_x \div c_{\text{Al}})_{\text{crust}} \quad (2)$$

式中: $f_{\text{EF}(x)}$ 为元素 x 的富集因子, $(c_x \div c_{\text{Al}})_{\text{freezing rain}}$ 为冻雨中元素 x 与 Al 浓度之比, $(c_x \div c_{\text{Al}})_{\text{crust}}$ 为地壳中元素 x 与 Al 浓度之比。地壳元素的丰度数据来自 Taylor (1964)。若元素 x 的 $\text{EF} \leq 10$, 表示它主要来自地壳源; 若元素 x 的 $10 < \text{EF} \leq 100$, 表示

此元素呈现中度富集特征, 轻微受到人为源影响; 若元素 x 的 $\text{EF} > 100$, 表示此元素呈现严重富集特征, 明显受到人类活动的影响 (Kyllonen et al., 2009)。

衡山冻雨金属元素的 EF 见图 2。其中, K、Ca、Na、Mn、Th、V、Co、Cr、U、Mg、Be 和 Fe 的 EF 值变化范围为 10—100, 呈现中度富集特征, 说明这些元素受到人类活动的影响。与上述成分相比, 金属元素 Sb、Se、Cd、As、Zn、Pb、Ba、Ag、Tl、Mo、Cu 和 Ni 的 EF 值变化范围为 10^2 — 10^6 , 呈现严重富集特征, 受到人为源的显著影响。

表2 冻雨与国内外高山站点雨水和云水重金属浓度比较
Tab. 2 Elemental concentrations in freezing rain, rainfall and cloud water at alpine sites within and outside China

站点 Location	海拔高度/ Altitude/m	采样时间 Sampling period	样品类型 Sample type	Zn /($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Pb /($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Ni /($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	As /($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Cu /($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Cr /($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Fe /($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Mn /($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	参考文献 References	
衡山, 中国 Mt. Hengshan, China	1266	2015—2016	冻雨 Freezing rain	44.5	9.2	7.4	3.6	3.2	0.7	0.5	61.2	8.2	本研究 This study
纳木错, 中国 Nam Co Station, China	4730	2007—2008	雨水 Rain water	7.9	0.2	0.3	—	0.8	0.4	0.01	16.2	1.0	Cong et al., 2010
喜马拉雅山, 中国 Himalayas, China	4276	2009—2010	雨水 Rain water	0.5	0.04	0.2	0.04	0.1	0.1	0.01	4.6	0.6	Cong et al., 2015
青藏高原, 中国 Tibetan Plateau, China	3640	2010—2012	雨水 Rain water	14.2	1.6	0.6	0.6	1.7	0.4	0.03	221.4	7.7	Guo et al., 2015
泰山, 中国 Mt. Taishan, China	1545	2005—2006	雨水 Rain water	92.9	8.0	0.8	1.7	2.7	—	0.5	294	10.1	王艳等, 2007 (Wang Y et al., 2007)
喜马拉雅山, 尼泊尔 Himalayas, Nepal	2750	2012—2013	雨水 Rain water	26.5	2.4	3.0	0.5	3.7	2.7	0.1	1073.6	29.8	Tripathee et al., 2019
比利牛斯山, 西班牙 Pyrenees Mountain, Spain	2240	2004—2006	雨水 Rain water	14.5	0.3	0.2	0.01	0.4	—	0.02	1.0	3.4	Bacardit and Camarero, 2009
埃特纳山, 意大利 Etna Mountain, Italy	3340	2006—2007	雨水 Rain water	17.3	1.4	0.5	0.9	8.9	0.1	0.6	57.3	22.0	Calabrese et al., 2011
洛赫纳加山, 苏格兰 Lochnagar Mountain, Scotland	785	1997—1998	雨水 Rain water	21.5	1.1	0.9	—	2.5	—	0.2	—	—	Yang et al., 2002
曼斯菲尔德山, 美国 Mansfield Mountain, USA	1200	1998	雨水 Rain water	4.0	0.5	0.4	0.1	0.7	—	0.1	—	—	Malcolm et al., 2003
泰山, 中国 Mt. Taishan, China	1534	2007—2008	云水 Cloud water	249.1	46.2	9.3	13.7	9.2	0.9	3.1	105.8	42.8	Liu et al., 2012
大帽山, 中国 Tai Mo Shan, China	957	2016	云水 Cloud water	—	23.2	7.7	7.4	17.3	1.2	0.8	106.5	10.9	Li et al., 2020
庐山, 中国 Mt. Lushan, China	1165	2011—2012	云水 Cloud water	179.2	54.4	4.4	20.4	8.0	8.4	1.7	25.8	16.4	Sun et al., 2015
亚平宁山, 意大利 Tuscan Appennines, Italy	950	1992—1995	云水 Cloud water	—	73.8	—	—	80.0	—	14.7	300.0	33.8	Cini et al., 2002
布罗肯山, 德国 Brocken Mountain, Germany	1142	1997	云水 Cloud water	37.2	11.0	0.4	5.7	0.3	0.3	—	—	—	Plessow et al., 2001
曼斯菲尔德山, 美国 Mansfield Mountain, USA	1200	1998	云水 Cloud water	34.3	5.5	1.8	1.1	3.4	—	0.3	—	7.5	Malcolm et al., 2003
白脸山, 美国 Whiteface Mountain, USA	1483	1987	云水 Cloud water	18.0	7.7	—	—	3.9	—	—	—	—	Khwaja et al., 1995
埃尔登山, 美国 Elden Mountain, USA	2834	2005—2007	云水 Cloud water	—	0.4	—	0.8	—	1.7	—	—	—	Hutchings et al., 2009

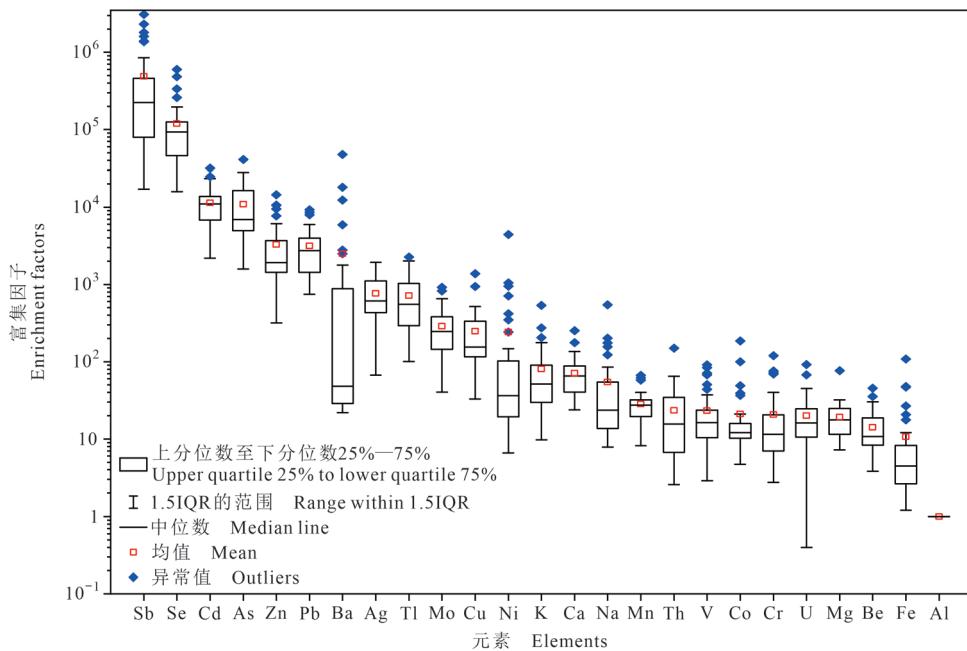


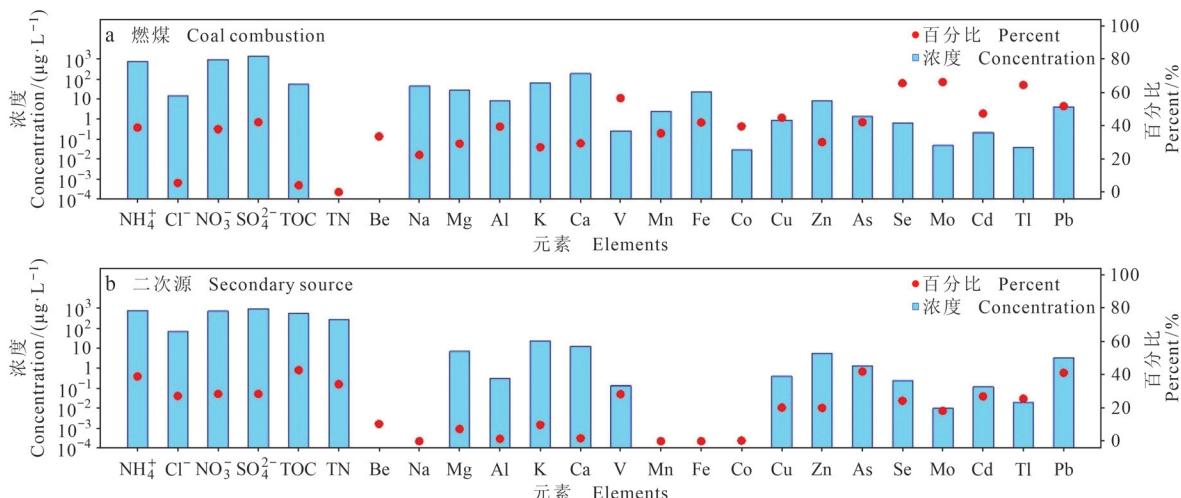
图 2 衡山冻雨中元素的富集因子
Fig. 2 Enrichment factors of trace elements in freezing rain sampled at Mt. Hengshan

2.3 冻雨化学成分的来源解析

为定量识别冻雨中化学成分的来源, 运行 PMF 模型时分别选取 2—6 个因子共开展了 5 组预实验。测试发现: 主因子个数为 5 时能得到最优化的诊断结果, 该结果中绝大部分元素拟合的 $R^2 > 0.8$, 表明所选择的主因子能够解释原始数据所包含的大部分信息。对 5 个因子的结果进行 DISP 检验时发现, 该检验中 Q 值下降的比例小于 -0.1%, 说明该解决方案较为稳定。另外, 5 个因子的 BS 检验结果表明: 所有目标因子都具有超

过 80% 正确映射结果, 因而该方案的 BS 不确定性可以被解释, 因子数量是适当的。5 因子情景是 PMF 模型最佳运行结果, 相应的源成分谱见图 3。

第一个因子中, 贡献较高的元素主要为 Se (65.6%)、Tl (64.4%)、Cd (47.3%) 和 As (42.0%) (图 3a), 这些元素是燃煤的重要指示物 (Furimsky, 2000; Miller et al., 2002)。以 As 元素为例, 其潜在源区分布在衡山东北方向 (图 4a), 这与 SO_2 浓度的空间分布基本一致 (图 4b)。因此, 该因子与燃煤源密切相关。



(待续 To be continued)

(续图3 Continued Fig. 3)

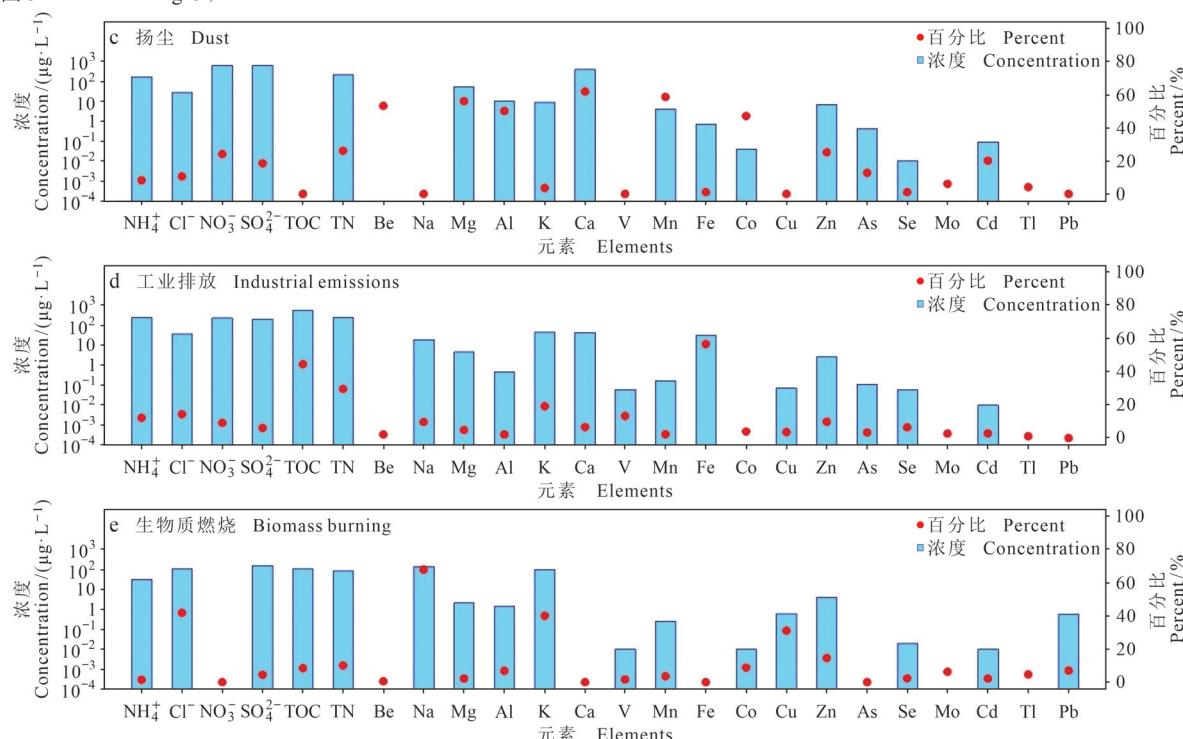
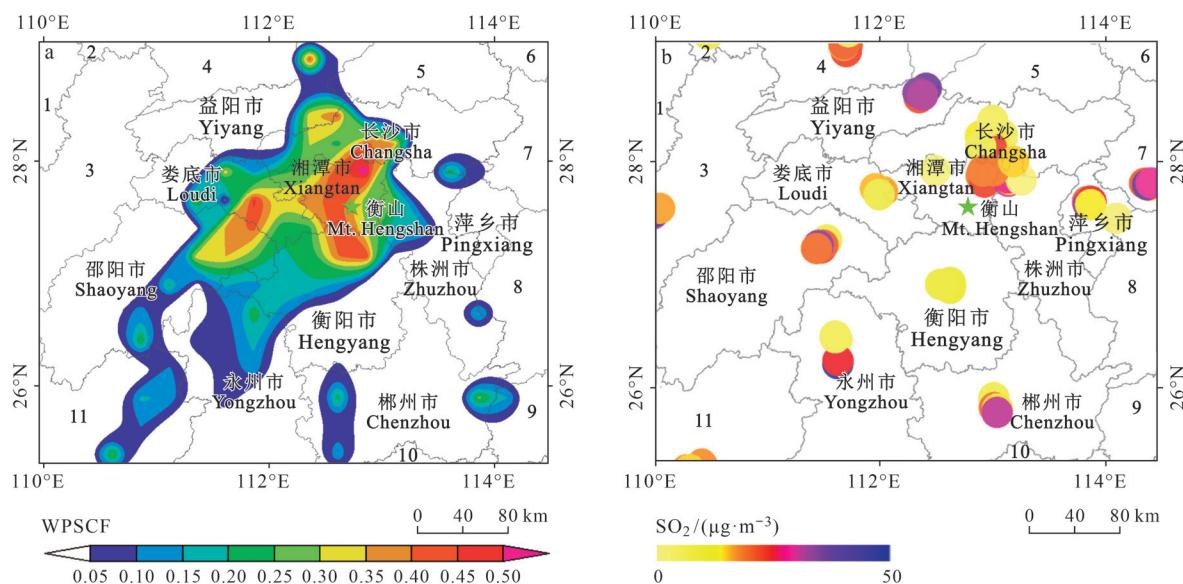


图3 衡山冻雨化学物质来源成分谱

Fig. 3 Source profiles resolved from chemical constituents in freezing rain at Mt. Hengshan



1:湘西土家族苗族自治州; 2:张家界市; 3:怀化市; 4:常德市; 5:岳阳市; 6:九江市; 7:宜春市; 8:吉安市; 9:赣州市; 10:韶关市; 11:桂林市。

1: Xiangxi Tujia and Miao Autonomous Prefecture; 2: Zhangjiajie; 3: Huaihua; 4: Changde; 5: Yueyang; 6: Jiujiang; 7: Yichun; 8: Ji'an; 9: Ganzhou; 10: Shaoguan; 11: Guilin.

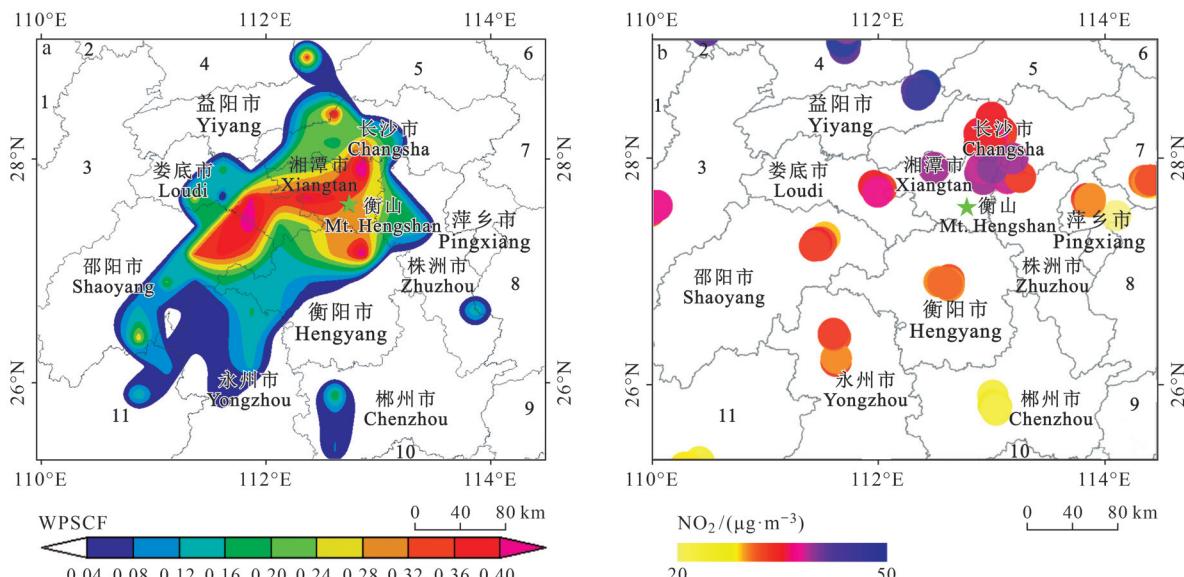
图4 冻雨中As元素潜在源区(a)和SO₂浓度空间分布(b)Fig. 4 Potential source area of As in freezing rain (a) and spatial distribution of SO₂ concentration (b)

第二个因子以高贡献值的NH₄⁺ (39.0%)、NO₃⁻ (28.6%) 和SO₄²⁻ (28.6%) 作为表征 (图3b)，

这些化学组分为典型的二次污染物，其初始源主要是燃烧和农业排放 (Taghvaei et al., 2018; 王

瑛等, 2019)。以 NO_3^- 为例, 其潜在源主要分布在衡山东北部和西南部, 西北方向和南部也有零星分布(图 5a)。对不同气团来源的 NO_3^- 浓度统计发现, NO_3^- 主要来自东北气团, 与 NO_2 浓度高值区也基本吻合(图 5b)。因此, 该因子主要受区域传输和二次转化的综合影响(Can-Terzi et al., 2021)。

第三个因子中 Ca (61.8%)、Mn (58.6%)、Mg (56.0%)、Al (50.2%) 和 Co (47.0%) 的贡献较高(图 3c), 这些元素是地壳成分和道路扬尘的重要指示物(Kowalczyk et al., 1982; Herut et al., 2001)。以 Ca 元素为扬尘源的代表, 其潜在源区主要分布在衡山北部和东北部(图 6a)。



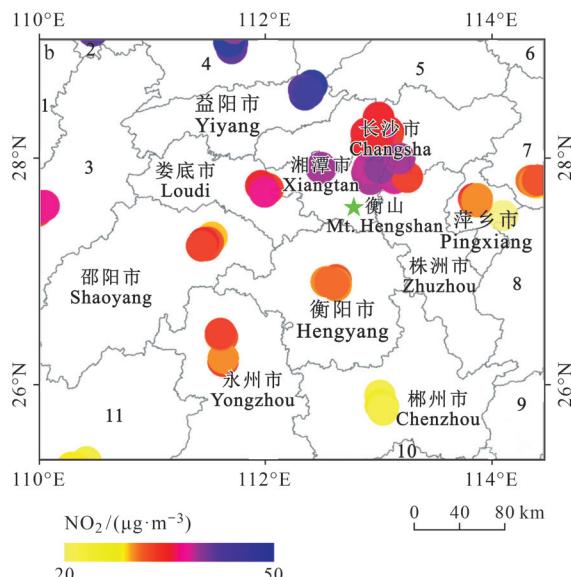
1: 湘西土家族苗族自治州; 2: 张家界市; 3: 怀化市; 4: 常德市; 5: 岳阳市; 6: 九江市; 7: 宜春市; 8: 吉安市; 9: 赣州市; 10: 韶关市; 11: 桂林市。
1: Xiangxi Tujia and Miao Autonomous Prefecture; 2: Zhangjiajie; 3: Huaihua; 4: Changde; 5: Yueyang; 6: Jiujiang; 7: Yichun; 8: Ji'an; 9: Ganzhou; 10: Shaoguan; 11: Guilin.

图 5 冻雨中 NO_3^- 潜在源区(a)和 NO_2 浓度空间分布(b)
Fig. 5 Potential source area of nitrate in freezing rain (a) and spatial distribution of NO_2 concentration (b)

在第五个因子中, 贡献较高的成分为 Cl^- (41.9%)、K (40.1%) 和 Cu (31.1%) (图 3e)。其中, Cl^- 和 K 是生物质燃烧的示踪物(Lee et al., 1999; Radzi bin Abas et al., 2004), Cu 元素可产生于燃煤、燃油和垃圾焚烧过程(Kowalczyk et al., 1982)。以 K 元素为生物质燃烧源的代表, 其潜在源区主要分布在衡山西部和西北部(图 8a)。为进一步验证该因子是否与生物质燃烧有关, 选取冻雨样品中 K 和 Cl^- 浓度同时较高的 3 个样品, 计算它们 48 h 气团后向

通过衡山周边 PM_{10} 浓度空间分布(图 6b)也可以看出, PM_{10} 浓度高值区域与扬尘潜在源的空间分布较为一致。因此, 该因子可能代表扬尘源(Can-Terzi et al., 2021)。

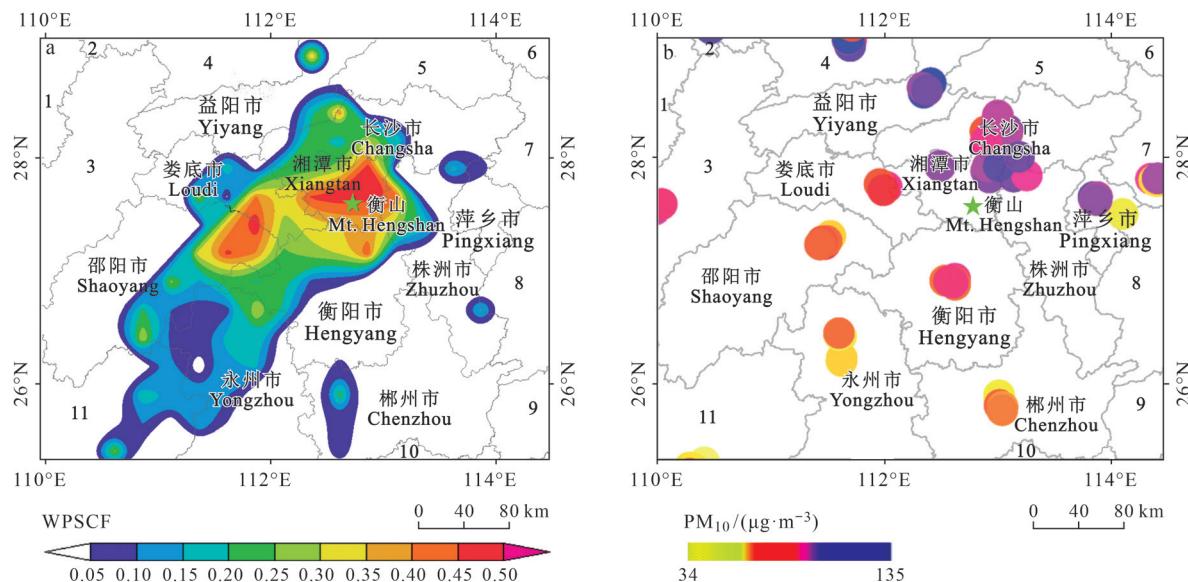
第四个因子中贡献较高的元素为 Fe (56.8%) 和 TOC (44.5%) (图 3d)。Fe 元素除了来自地壳外(Kowalczyk et al., 1982), 也会产生于钢铁冶炼过程(García et al., 2006; Mohiuddin et al., 2014); 而 OC 主要来自燃烧过程(Krauss et al., 2005)。同时, Fe 元素的潜在源主要分布在衡山东北部(图 7a), 该区域存在金属制造厂, 如湘潭钢铁集团有限公司等(Ma et al., 2019)。结合图 7b 综合判断, 该因子可能代表钢铁冶炼有关的工业排放。



轨迹(图 8b), 发现携带 K 和 Cl^- 浓度较高的气团都经过周边的火点分布区, 表明该因子很可能代表生物质燃烧源长距离输送的影响(Smith and Hunt, 1978)。

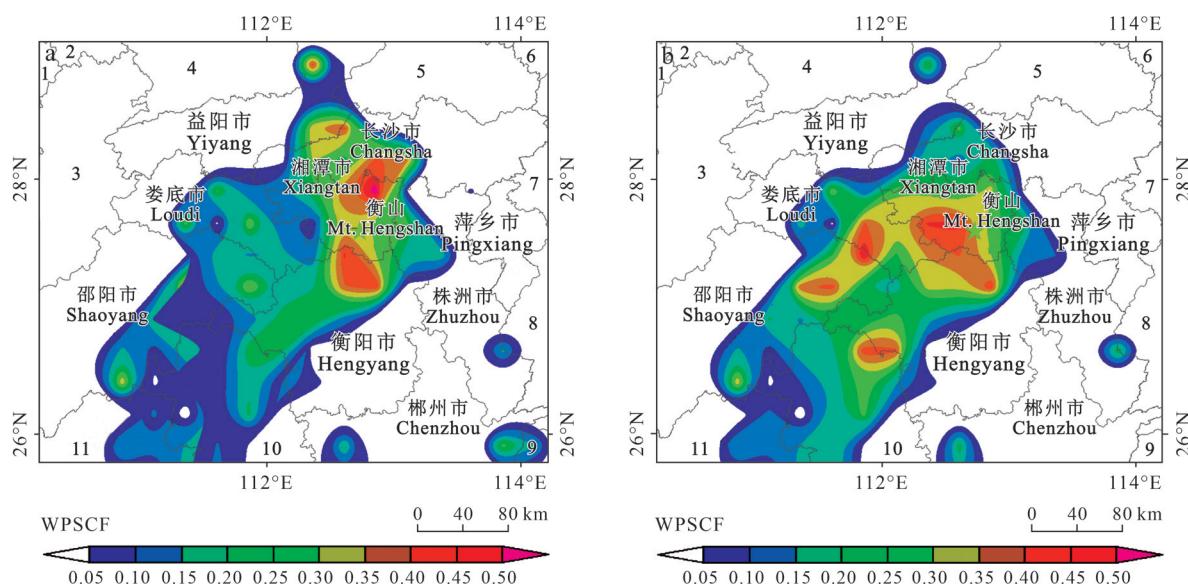
综上所述, 冻雨化学物质的主要来源分别指向燃煤、二次源、扬尘、工业排放和生物质燃烧, 它们对衡山冻雨化学成分的贡献分别为 31%、30%、18%、15% 和 6% (图 9)。这些来源构成与周边地区大气颗粒物的源解析结果具有相似性。例如: 2013—2014 年的源解析发现长株潭城市群

$\text{PM}_{2.5}$ 的主要来源为燃煤、机动车排放、生物质燃烧、扬尘及金属冶炼等 (Tang et al., 2017)。这些结果说明区域内的人类活动不仅影响近地层的空气质量,对高山地区的冻雨化学也造成了影响。



1:湘西土家族苗族自治州; 2:张家界市; 3:怀化市; 4:常德市; 5:岳阳市; 6:九江市; 7:宜春市; 8:吉安市; 9:赣州市; 10:韶关市; 11:桂林市。
1: Xiangxi Tujia and Miao Autonomous Prefecture; 2: Zhangjiajie; 3: Huaihua; 4: Changde; 5: Yueyang; 6: Jiujiang; 7: Yichun; 8: Ji'an; 9: Ganzhou; 10: Shaoguan; 11: Guilin.

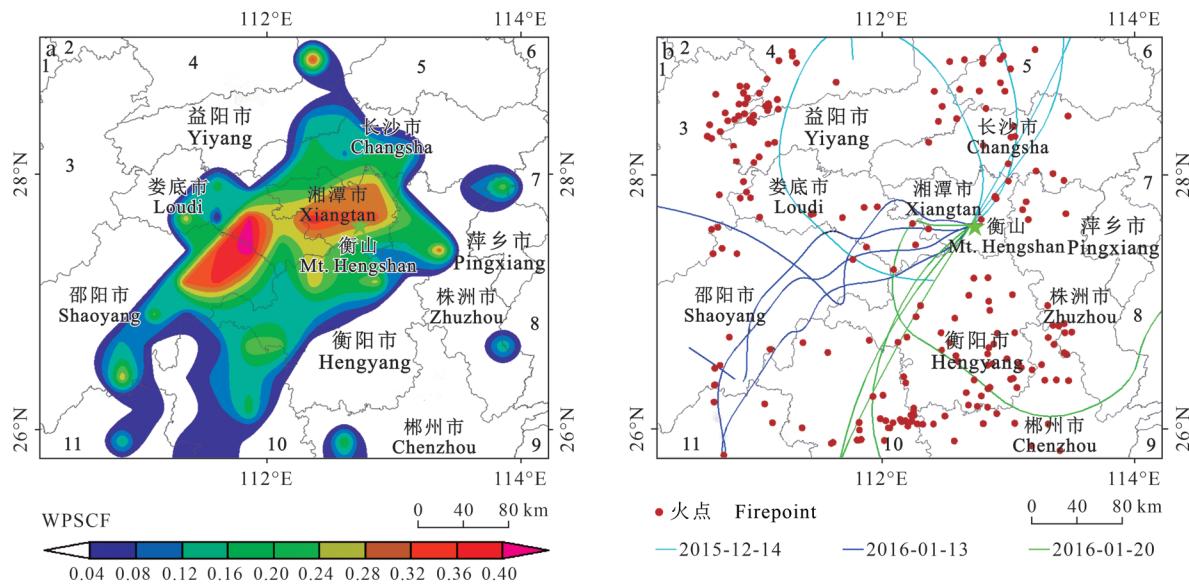
图6 冻雨中Ca元素潜在源区(a)和 PM_{10} 浓度空间分布(b)
Fig. 6 Potential source area of Ca in freezing rain (a) and spatial distribution of PM_{10} concentration (b)



1:湘西土家族苗族自治州; 2:张家界市; 3:怀化市; 4:常德市; 5:岳阳市; 6:九江市; 7:宜春市; 8:吉安市; 9:赣州市; 10:永州市; 11:桂林市。
1: Xiangxi Tujia and Miao Autonomous Prefecture; 2: Zhangjiajie; 3: Huaihua; 4: Changde; 5: Yueyang; 6: Jiujiang; 7: Yichun; 8: Ji'an; 9: Ganzhou; 10: Yongzhou; 11: Guilin.

图7 冻雨中Fe元素潜在源区(a)和TOC潜在源区(b)
Fig. 7 Potential source area of Fe (a) and TOC (b) in freezing rain

值得注意的是,本文并未解析出机动车源的贡献,可能由于包括机动车与其他燃烧源的共线性以及关键标识组分的缺失等;同时,衡山观测站海拔较高,可能机动车排放对冻雨的影响比较小。



1: 湘西土家族苗族自治州; 2: 张家界市; 3: 怀化市; 4: 常德市; 5: 岳阳市; 6: 九江市; 7: 宜春市; 8: 吉安市; 9: 赣州市; 10: 永州市; 11: 桂林市。
1: Xiangxi Tujia and Miao Autonomous Prefecture; 2: Zhangjiajie; 3: Huaihua; 4: Changde; 5: Yueyang; 6: Jiujiang; 7: Yichun; 8: Ji'an; 9: Ganzhou; 10: Yongzhou; 11: Guilin.

图 8 冻雨中 K 元素潜在源区 (a)、火点分布和气团轨迹 (b)

Fig. 8 Potential source area of K in freezing rain (a) and firepoint distribution with air mass trajectory (b)

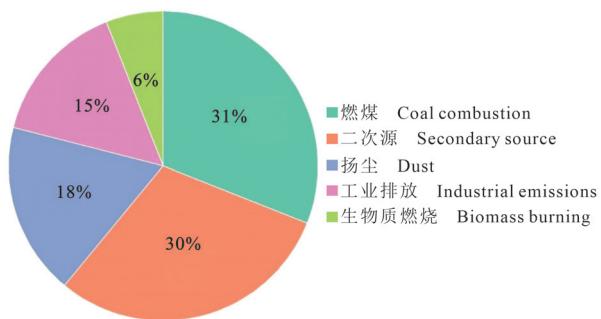


图 9 不同排放源对冻雨化学成分的贡献

Fig. 9 Contribution of different emission sources to the chemical composition of freezing rain

3 结论

(1) 衡山冻雨中 25 种金属元素浓度最低的为 U ($0.0002 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)，最高的为 Ca ($4465 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)，变化范围达 7 个数量级；冻雨中大部分元素的浓度随着温度和 pH 的降低而增加。与国内外高山站点观测结果相比，衡山冻雨中金属元素的浓度水平整体上高于雨水但低于云水。

(2) 富集因子分析表明冻雨中 K、Ca、Na、Mn、Th、V、Co、Cr、U、Mg、Be 和 Fe 的 EF 值变化范围为 10—100，呈现中度富集特征；Sb、Se、Cd、As、Zn、Pb 等重金属明显受到人类活动的影响，呈现严重富集特征。

(3) 燃煤源排放对冻雨中化学成分的贡献最大（占 31%），二次源、扬尘、工业排放和生物质燃烧的贡献分别为 30%、18%、15% 和 6%。冻雨中地壳元素和重金属的主要源区分别位于东北方向和西南方向，来自衡山南部的气团携带的元素浓度相对较低。

参考文献

- 王 艳, 刘晓环, 金玲仁, 等. 2007. 泰山地区湿沉降中重金属的空间分布 [J]. 环境科学, 28(11): 2562—2568. [Wang Y, Liu X H, Jin L R, et al. 2007. Spatial variations of heavy metals in precipitation at Mount Taishan region [J]. Environmental Science, 28(11): 2562—2568.]]
- 王 瑛, 黄汝锦, 钟昊斌, 等. 2019. 北京春季亚微米气溶胶的化学组分、特性及有机气溶胶来源解析 [J]. 地球环境学报, 10(6): 556—566. [Wang Y, Huang R J, Zhong H B, et al. 2019. Chemical composition, characteristics and sources of PM₁ in Beijing spring [J]. Journal of Earth Environment, 10(6): 556—566.]]
- 张 璐, 王格慧, 王佳媛, 等. 2017. 西安供暖前后细颗粒物化学特征及棕碳吸光特性 [J]. 地球环境学报, 8(5): 451—458. [Zhang L, Wang G H, Wang J Y, et al. 2017. Chemical composition of fine particulate matter

- and optical properties of brown carbon before and during heating season in Xi'an [J]. *Journal of Earth Environment*, 8(5): 451–458.]
- Adachi K, Tainosh Y. 2004. Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust [J]. *Environment International*, 30(8): 1009–1017.
- Anderson J B, Baumgardner R E, Mohnen V A, et al. 1999. Cloud chemistry in the eastern United States, as sampled from three high-elevation sites along the Appalachian Mountains [J]. *Atmospheric Environment*, 33(30): 5105–5114.
- Ashbaugh L L, Malm W C, Sadeh W Z. 1985. A residence time probability analysis of sulfur concentrations at Grand Canyon National Park [J]. *Atmospheric Environment* (1967), 19(8): 1263–1270.
- Bacardit M, Camarero L. 2009. Fluxes of Al, Fe, Ti, Mn, Pb, Cd, Zn, Ni, Cu, and As in monthly bulk deposition over the Pyrenees (SW Europe): the influence of meteorology on the atmospheric component of trace element cycles and its implications for high mountain lakes [J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 114(G2): G00D02. DOI: 10.1029/2008JG000732.
- Báez A, Belmont R, García R, et al. 2007. Chemical composition of rainwater collected at a southwest site of Mexico City, Mexico [J]. *Atmospheric Research*, 86(1): 61–75.
- Bertram A K, Koop T, Molina L T, et al. 2000. Ice formation in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ particles [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(3): 584–588.
- Calabrese S, Aiuppa A, Allard P, et al. 2011. Atmospheric sources and sinks of volcanogenic elements in a basaltic volcano (Etna, Italy) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(23): 7401–7425.
- Can-Terzi B, Ficici M, Tecer L H, et al. 2021. Fine and coarse particulate matter, trace element content, and associated health risks considering respiratory deposition for Ergene Basin, Thrace [J]. *Science of the Total Environment*, 754: 142026. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.142026.
- Changnon S A. 2003. Characteristics of ice storms in the United States [J]. *Journal of Applied Meteorology*, 42(5): 630–639.
- Chen B J, Hu W, Pu J P. 2011. Characteristics of the raindrop size distribution for freezing precipitation observed in southern China [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 116(D6): D06201. DOI: 10.1029/2010JD015305.
- Cini R, Prodi F, Santachiara G, et al. 2002. Chemical characterization of cloud episodes at a ridge site in Tuscan Appennines, Italy [J]. *Atmospheric Research*, 61(4): 311–334.
- Cober S G, Isaac G A, Strapp J W. 2001. Characterizations of aircraft icing environments that include supercooled large drops [J]. *Journal of Applied Meteorology*, 40(11): 1984–2002.
- Colin J L, Jaffrezo J L, Gros J M. 1990. Solubility of major species in precipitation: factors of variation [J]. *Atmospheric Environment Part A General Topics*, 24(3): 537–544.
- Cong Z Y, Kang S C, Zhang Y L, et al. 2010. Atmospheric wet deposition of trace elements to central Tibetan Plateau [J]. *Applied Geochemistry*, 25(9): 1415–1421.
- Cong Z Y, Kang S C, Zhang Y L, et al. 2015. New insights into trace element wet deposition in the Himalayas: amounts, seasonal patterns, and implications [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(4): 2735–2744.
- Desboeufs K, Nguyen E B, Chevaillier S, et al. 2018. Fluxes and sources of nutrient and trace metal atmospheric deposition in the northwestern Mediterranean [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(19): 14477–14492.
- Diehl K, Wurzler S. 2004. Heterogeneous drop freezing in the immersion mode: model calculations considering soluble and insoluble particles in the drops [J]. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 61(16): 2063–2072.
- Duce R A, Hoffman G L, Zoller W H. 1975. Atmospheric trace metals at remote northern and southern hemisphere sites: pollution or natural? [J]. *Science*, 187(4171): 59–61.
- Furimsky E. 2000. Characterization of trace element emissions from coal combustion by equilibrium calculations [J]. *Fuel Processing Technology*, 63(1): 29–44.
- García R, del Torres Ma C, Padilla H, et al. 2006. Measurement of chemical elements in rain from Rancho Viejo, a rural wooded area in the State of Mexico, Mexico [J]. *Atmospheric Environment*, 40(32): 6088–6100.
- Guo J M, Kang S C, Huang J, et al. 2015. Seasonal variations of trace elements in precipitation at the largest city in Tibet, Lhasa [J]. *Atmospheric Research*, 153: 87–97.

- Heal M R, Hibbs L R, Agius R M, et al. 2005. Total and water-soluble trace metal content of urban background PM₁₀, PM_{2.5} and black smoke in Edinburgh, UK [J]. *Atmospheric Environment*, 39(8): 1417–1430.
- Herut B, Nimmo M, Medway A, et al. 2001. Dry atmospheric inputs of trace metals at the Mediterranean coast of Israel (SE Mediterranean): sources and fluxes [J]. *Atmospheric Environment*, 35(4): 803–813.
- Hoffer T E. 1961. A laboratory investigation of droplet freezing [J]. *Journal of Meteorology*, 18(6): 766–778.
- Hutchings J W, Robinson M S, McIlwraith H, et al. 2009. The chemistry of intercepted clouds in northern Arizona during the North American monsoon season [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 199: 191–202.
- Iavorivska L, Boyer E W, DeWalle D R. 2016. Atmospheric deposition of organic carbon via precipitation [J]. *Atmospheric Environment*, 146: 153–163.
- Jeong D I, Sushama L, Vieira M J F, et al. 2018. Projected changes to extreme ice loads for overhead transmission lines across Canada [J]. *Sustainable Cities and Society*, 39: 639–649.
- Khwaja H A, Brudnoy S, Husain L. 1995. Chemical characterization of three summer cloud episodes at whiteface mountain [J]. *Chemosphere*, 31(5): 3357–3381.
- Kowalczyk G S, Gordon G E, Rheingrover S W. 1982. Identification of atmospheric particulate sources in Washington, D. C., using chemical element balances [J]. *Environmental Science & Technology*, 16(2): 79–90.
- Krauss M, Wilcke W, Martius C, et al. 2005. Atmospheric versus biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a tropical rain forest environment [J]. *Environmental Pollution*, 135(1): 143–154.
- Kyllönen K, Karlsson V, Ruoho-Airola T. 2009. Trace element deposition and trends during a ten year period in Finland [J]. *Science of the Total Environment*, 407(7): 2260–2269.
- Lee E, Chan C K, Paatero P. 1999. Application of positive matrix factorization in source apportionment of particulate pollutants in Hong Kong [J]. *Atmospheric Environment*, 33(19): 3201–3212.
- Li T, Wang Z, Wang Y R, et al. 2020. Chemical characteristics of cloud water and the impacts on aerosol properties at a subtropical mountain site in Hong Kong SAR[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20(1): 391–407.
- Liu X H, Wai K M, Wang Y, et al. 2012. Evaluation of trace elements contamination in cloud/fog water at an elevated mountain site in Northern China [J]. *Chemosphere*, 88(5): 531–541.
- Ma X Y, Xiao Z H, He L Z, et al. 2019. Chemical composition and source apportionment of PM_{2.5} in urban areas of Xiangtan, central South China [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16(4): 539. DOI: 10.3390/ijerph16040539.
- Malcolm E G, Keeler G J, Lawson S T, et al. 2003. Mercury and trace elements in cloud water and precipitation collected on Mt. Mansfield, Vermont [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 5(4): 584–590.
- Miller B B, Dugwell D R, Kandiyoti R. 2002. Partitioning of trace elements during the combustion of coal and biomass in a suspension-firing reactor [J]. *Fuel*, 81(2): 159–171.
- Mohiuddin K, Strezov V, Nelson P F, et al. 2014. Characterisation of trace metals in atmospheric particles in the vicinity of iron and steelmaking industries in Australia [J]. *Atmospheric Environment*, 83: 72–79.
- Pan Y P, Wang Y S, Xin J Y, et al. 2010. Study on dissolved organic carbon in precipitation in Northern China [J]. *Atmospheric Environment*, 44(19): 2350–2357.
- Pan Y P, Wang Y S. 2015. Atmospheric wet and dry deposition of trace elements at 10 sites in Northern China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(2): 951–972.
- Peng J B, Bueh C, Xie Z W. 2021. Extensive cold-precipitation-freezing events in Southern China and their circulation characteristics [J]. *Advances in Atmospheric Sciences*, 38(1): 81–97.
- Plessow K, Acker K, Heinrichs H, et al. 2001. Time study of trace elements and major ions during two cloud events at the Mt. Brocken [J]. *Atmospheric Environment*, 35(2): 367–378.
- Radzi bin Abas M, Oros D R, Simoneit B R T. 2004. Biomass burning as the main source of organic aerosol particulate matter in Malaysia during haze episodes [J]. *Chemosphere*, 55(8): 1089–1095.
- Smith F B, Hunt R D. 1978. Meteorological aspects of the transport of pollution over long distances [J]. *Atmospheric Environment (1967)*, 12(1/2/3): 461–477.
- Song X H, Polissar A V, Hopke P K. 2001. Sources of fine particle composition in the northeastern US [J].

- Atmospheric Environment, 35(31): 5277–5286.
- Stewart R E, Crawford R W. 1995. Some characteristics of the precipitation formed within winter storms over eastern Newfoundland [J]. *Atmospheric Research*, 36(1/2): 17–37.
- Sun L, Wang Y, Yue T X, et al. 2015. Evaluation of the behavior of clouds in a region of severe acid rain pollution in southern China: species, complexes, and variations [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(18): 14280–14290.
- Taghvae S, Sowlat M H, Mousavi A, et al. 2018. Source apportionment of ambient PM_{2.5} in two locations in central Tehran using the Positive Matrix Factorization (PMF) model [J]. *Science of the Total Environment*, 628/629: 672–686.
- Tang X B, Chen X H, Tian Y. 2017. Chemical composition and source apportionment of PM_{2.5}—a case study from one year continuous sampling in the Chang-Zhu-Tan urban agglomeration [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 8(5): 885–899.
- Taylor S R. 1964. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 28(8): 1273–1285.
- Tripathee L, Guo J M, Kang S C, et al. 2019. Measurement of mercury, other trace elements and major ions in wet deposition at Jomsom: the semi-arid mountain valley of the Central Himalaya [J]. *Atmospheric Research*, 234: 104691. DOI: 10.1016/j.atmosres.2019.104691.
- Tropea B, Stewart R. 2021. Assessing past and future hazardous freezing rain and wet snow events in Manitoba, Canada using a pseudo-global warming approach [J]. *Atmospheric Research*, 259: 105656. DOI: 10.1016/j.atmosres.2021.105656.
- Wang Y Q, Zhang X Y, Draxler R R. 2009. TrajStat: GIS-based software that uses various trajectory statistical analysis methods to identify potential sources from long-term air pollution measurement data [J]. *Environmental Modelling & Software*, 24(8): 938–939.
- Wang Y S, Yu W P, Pan Y P, et al. 2012. Acid neutralization of precipitation in Northern China [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 62(2): 204–211.
- Yang H D, Rose N L, Battarbee R W. 2002. Distribution of some trace metals in Lochnagar, a Scottish Mountain Lake ecosystem and its catchment [J]. *Science of the Total Environment*, 285(1/2/3): 197–208.
- Zhao S S, Gao G, Zhang Q, et al. 2010. Climate characteristics of freezing weather in China [J]. *Meteorological Monthly*, 36(3): 34–38.
- Zhou J, Wang Y, Yue T X, et al. 2012. Origin and distribution of trace elements in high-elevation precipitation in southern China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 19(8): 3389–3399.