

مطالعه تاثیرات هواویزها بر کیفیت آب بارش در شهر تهران طی سال های

۱۳۹۲-۱۳۹۱

*دینا عبدالمنافی^۱

d.abdemanafi@srbiau.ac.ir

^۲امیرحسین مشکوتی

^۳سهراب حجام

^۴مجید وظیفه دوست

تاریخ پذیرش: ۹۴/۴/۲۵

تاریخ دریافت: ۹۴/۳/۱۴

چکیده

زمینه و هدف: بارش فرآیندی سریع و موثر برای جاروب کردن گازها و هواویزها در جو می باشد. بنابراین مطالعه ترکیبات شیمیایی آب بارش، عامل مهمی در شناسایی آلاینده های موجود در جو می باشد.

روش بررسی: در این مقاله، غلظت یون های CO_3^{2-} , NH_4^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , Na^+ , Ca^{2+} , HCO_3^- , F^- , Cl^- , Br^- , K^+ و مقدار pH به کمک دستگاه های کروماتوگرافی یونی و pH سنج در ۱۶ نمونه آب بارش که از دو ایستگاه هواشناسی اقدسیه و مهرآباد شهر تهران جمع آوری شدند، اندازه گیری گردیدند. این مطالعه در طی زمستان و بهار سال های ۲۰۱۲ و ۲۰۱۳ میلادی در شهر تهران انجام شده است. هم چنین به کمک عامل غنی سازی، تحلیل مولفه های اصلی و شناسایی درصد مشارکت یون ها، منابع یون های موجود در آب بارش شناسایی شده اند.

یافته ها: نتایج نشان می دهند غلظت کلیه یون ها در ایستگاه مهرآباد نسبت به ایستگاه اقدسیه بیشتر به دست آمده اند. یونهای کربنات، سولفات و نیترات آنیونهای اصلی و یونهای کلسیم، سدیم، آمونیوم و منیزیم کاتیون های اصلی بودند. آنیون سولفات نقش بیشتری در اسیدی شدن آب بارش داشته است. در هر دو ایستگاه آنیون بی کربنات بزرگترین غلظت را در میان تمامی یونها دارا بود و عامل اصلی کاهش حالت اسیدی در بارش ها را به عهده داشت. مطالعه شناسایی منابع یونها در شهر تهران با استفاده از تحلیل همبستگی، عامل غنی

۱- دانشجوی دکترای هواشناسی، گروه هواشناسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران* (مسئول مکاتبات).

۲- دانشیار گروه هواشناسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران.

۳- دانشیار گروه هواشناسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران.

۴- استادیار گروه مهندسی آب، دانشگاه گیلان.

سازی و تحلیل مولفه های اصلی نشان داد که دریاچه نمک قم و بیابان های جنوب تهران منبع اصلی یون های پتاسیم، منیزیم، کلسیم و سدیم در بارش های شهر تهران بودند. یونهای سولفات، نیترات، فلوراید و بروماید کاملاً منشا انسان ساخت و یون های بی کربنات و آمونیوم هم از منابع طبیعی (خاک) و هم توسط منابع انسان ساخت تولید شده اند.

بحث و نتیجه گیری: آلودگی های موجود در آب بارش شهر تهران هم از منابع محلی (مانند کارخانه ها و ماشین ها) و هم از منابع در فاصله های بسیار دور از شهر ناشی شده اند.

واژه های کلیدی: هواویز، شیمی آب بارش، جاروب شدن، شناسایی منابع، شهر تهران.

The study of relation between aerosols and quality of rain water over Tehran during 2012-2013 years

Dina Abdemanafi^{1*}

d.abdemanafi@srbiau.ac.ir

Amir-Hussain Meshkatee²

Sohrab Hajjam³

Majid Vazifedoust⁴

Abstract

Background and Objective: Precipitation is one of the most efficient mechanisms for washing the atmospheric pollutants, specifically particulate ones out. The study chemistry of rain water was shown pollutions in atmosphere.

Method: Accordingly, to do that 16 rainwater samples from two Mehrabad and Aghdasieh synoptic stations collected during the autumn and winter of 2012 and spring of 2013 (the city rainy seasons). Concentrations of major inorganic ions (NH_4^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , Na^+ , Ca^{2+} , HCO_3^- , F^- , Cl^- , Br^- , K^+) and pH in bulk precipitation samples collected in the Tehran city of I.R. of Iran were analyzed. In this article, Enrichment Factors, Correlation Analysis and Principal Component Analysis had been used in order to identify the sources of ions found in sampled rain waters.

Findings: Results show that concentrations of the found substances were higher over the Mehrabad station. The mean concentration of ions indicated that, HCO_3^- , SO_4^{2-} and NO_3^- were the main anions, while Ca^{2+} , Na^+ , NH_4^+ and Mg^{2+} were the main cations. SO_4^{2-} anion had important role in acidity of the rain water. The Bicarbonate anion had the highest concentration, among all other ions, over both stations and plays an important role in reduction of the acidity of the rain water. Study upon the potential sources of the ions over Tehran by means of Correlation Analysis, Enrichment Factor and Principle Component Analysis indicate that existence of Qom salt lake and desert in the south of the city were the main source of the Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ and Na^+ . There are anthropogenic sources for SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , F^- , Br^- ion's. The other ions HCO_3^- and NH_4^+ were from anthropogenic and dust origin.

Discussion and Conclusion: The pollutants in rainwater over Tehran were derived from long range and local (industry and traffic) sources.

Keywords: Aerosol, Chemistry of precipitation, Scavenging, Source Identitification, Tehran city.

1- Ph.D. student, Department of Meteorology, College of Basic Sciences, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran. *(Corresponding Author)

2- Associate Professor, Department of Meteorology, College of Basic Sciences, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

3- Associate Professor, Department of Meteorology, College of Basic Sciences, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

4- Assistant Professor, Water Engineering Group, University of Guilan, Guilan, Iran.

مقدمه

نیز توسط همان محقق در سال ۱۳۷۶ (۲) انجام گرفت. در این مطالعه تنها از ایستگاه اقدسیه تهران نمونه برداری انجام شده است. نتایج هر دو مطالعه به طور خلاصه در جدول (۱) نوشته شده است. شهر تهران شهری پر جمعیت و صنعتی می باشد که به دلیل وجود کارخانجات و وسایل نقلیه بسیار، گسیل آلاینده ها در آن بسیار زیاد می باشد. هم چنین از آن جایی که از سمت جنوب، شهر تهران به نواحی بیابانی و دریاچه نمک منتهی می شود، بنابراین این شهر مورد هجوم انواع هواویز چه با منشا انسانی و چه با منشا طبیعی قرار گرفته است. با توجه به گزارش های سالانه کیفیت هوای تهران (۳) و (۴)، مهم ترین آلاینده هوای تهران طی سال های ۱۳۹۰ و ۱۳۹۱، ذرات معلق کوچکتر از ۲/۵ و کوچک تر از ۱۰ میکرون بوده است. بنابراین با توجه به روند افزایشی شدید غلظت آلاینده های ذره ای و گازها در شهر تهران، لزوم مطالعه شیمی آب بارش در شهر تهران به خصوص در طی سال های اخیر بسیار زیاد می باشد. در این مقاله ابتدا روش نمونه برداری و ترکیبات شیمیایی آب بارش مورد بررسی قرار گرفته و سپس منابع یون ها در شهر تهران بررسی شده و در نهایت جمع بندی و نتیجه گیری از کل تحقیق به اختصار بیان گردیده است.

ذرات مایع و جامد معلق در جو که محدوده شعاع آن ها تقریباً از ۰/۰۰۱ میکرومتر تا حدود ۱۰۰ میکرومتر می باشند هواویز نامیده می شوند. هواویزها و گازهای موجود در جو، هم در فرآیند هسته بندی و تشکیل ابر و هم در زیر پایه ابر توسط بارش جاروب می شوند. آن ها زمانی که در آب ابر و یا آب بارش حل می شوند، تجزیه و یا با عناصر دیگر واکنش شیمیایی انجام می دهند. در نهایت به صورت یون های مختلف در آب باران قابل اندازه گیری می باشند. بنابراین آنالیز شیمیایی آب بارش یعنی تعیین آنیون ها و کاتیون ها در هر منطقه، می تواند به نوعی بیان گر هواویز های موجود در آن منطقه و نیز واکنش های شیمیایی باشد که در طی فرایند شکل گیری ابر و بارش رخ می دهد. وقوع بارش های اسیدی و آلوده (از نظر مقدار هواویز و گازها) فقط محدود به مناطق آلوده و صنعتی نمی باشد بلکه وجود جریانات در تراز میانی جو نیز باعث انتقال آن ها به مناطق غیر صنعتی و وقوع بارش های اسیدی می شود. در شهر تهران دو مطالعه در زمینه شیمی آب بارش، تا زمان انجام این تحقیق انجام شده است. اولین مطالعه توسط اسماعیلی ساری در سال ۱۳۷۱ انجام شد که در آن، آنیون ها و کاتیون های موجود در آب بارش به مدت دو سال در ۱۲ نقطه مختلف در شهر تهران اندازه گیری گردید (۱). دومین مطالعه

جدول ۱- مقادیر pH و غلظت یون های اندازه گیری شده توسط اسماعیلی ساری در شهر تهران در سال های ۱۳۷۱ و ۱۳۷۶

هجری شمسی (بر حسب ppm)

Table 1. the mean concentration of different ions and pH that were found in sampled rain waters in Aghdasieh station by Esmail Sari in Tehran for 1991 and 1997 (ppm).

NH_4^+	K^+	Ca^{2+}	Na^+	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-	pH	
-	-	-	-	-	۹/۲۶	۲/۹۱	۵/۴۲	۵/۳۱	اسماعیلی ساری ۱۳۷۱
۰/۵۸	۱/۰۶۵	۸/۹۵	۰/۹۷	۰/۳۷۵	۵/۳۷	۱/۷۱	۱/۱۹	۵/۵	اسماعیلی ساری ۱۳۷۶

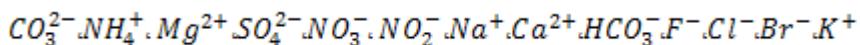
روش بررسی

گیری شده اند. برای نمونه برداری از آب باران، ما دو ایستگاه از چهار ایستگاه هواشناسی سینوپتیکی مهرآباد، شمال تهران، ژئوفیزیک و دوشان تبه سازمان هواشناسی کشور یعنی اقدسیه

نمونه برداری از آب بارش برای مطالعه تاثیرات هواویزها بر کیفیت آب بارش، غلظت کلیه آنیون ها و کاتیون ها و pH در نمونه های آب بارش اندازه

می توانند تقریباً نماینده خوبی از کل شهر تهران باشند. شکل(۱) مشخصات مکانی و توپوگرافی این دو ایستگاه را نشان می دهد.

برای این مطالعه، از تاریخ ۱ آذر سال ۱۳۹۱ شمسی تا ۱۰ تیر سال ۱۳۹۲ شمسی، از تمام بارش هایی که کل شهر تهران را پوشش دادند، نمونه برداری شده است. روش های ترجیحی سازمان هواشناسی جهانی برای اندازه گیری آنیون ها و کاتیون ها در نمونه های آبی (از جمله آب باران) شامل کروماتوگرافی یونی، اسپکتروفوتومتری جذب اتمی و رنگ سنجی اتوماتیک می باشند. البته روش های دیگری نیز وجود دارند ولی این ۳ مورد از ارجحیت بیشتری برخوردارند^(۵). در این مطالعه برای اندازه گیری میزان آنیون ها و کاتیون ها در آب بارش از دستگاه کروماتوگرافی یونی مدل ۸۵۰ ساخت کمپانی Metrohm کشور سوییس با دقت ۰/۰۰۱ و بر حسب واحد ppm استفاده شده است. غلظت آنیون ها و کاتیون هایی که در این مقاله در نمونه های آب بارش اندازه گیری شده اند عبارتند از یون های:



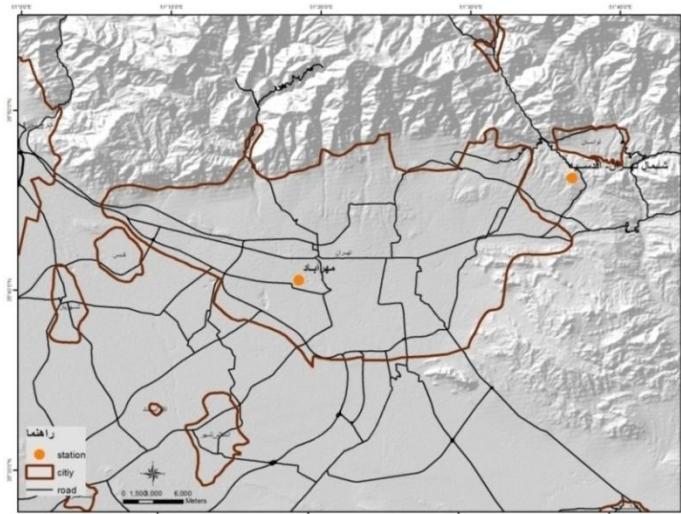
برای شستشوی ظروف نمونه برداری و حمل نمونه های آب بارش، آن ها ابتدا با ماده شوینده (مایع ظرفشویی) شسته و سپس با آب مقطر شش بار آب کشی شده و در نهایت با آب بدون یون (دی یونیزه) با ضریب هدایت الکتریکی کمتر از ۱/۵ میکروزیمنس بر سانتی متر آبکشی نهایی گردیدند. برای جلوگیری از آلودگی و تجمع گرد و خاک، شستشوی ظروف مطابق استاندارد، در زمان نزدیک به بارندگی ها انجام شده است. هم چنین از خشک کردن ظروف نمونه برداری با کاغذ و پارچه اجتناب گردیده است. جمع آوری نمونه از آب باران از ابتدای شروع بارش تا زمانی که مقدار آب باران به مقدار ۳۰ سی سی برسد، انجام شده است. سپس این نمونه ها در ظروف شیشه ای ریخته شده و تا زمان انتقال به آزمایشگاه در دمای بین ۴-۶ درجه سانتی گراد نگه داری شده اند. لازم به ذکر است

(شمال تهران) و مهرآباد را برای مطالعه انتخاب کرده ایم. ایستگاه اقدسیه تهران در منطقه شمال شرق شهر تهران و در ارتفاعات جنوبی رشته کوه های البرز قرار گرفته است. منطقه شمال شرق تهران به دلیل موقعیت مکانی و رطوبت بیشتر، از نظر مقدار و فراوانی بارش نسبت به سایر نقاط شهر بیشترین مقدار را دارا می باشد. میانگین مجموع بارش سالیانه در این ایستگاه تقریباً ۴۲۰ میلی متر است. منطقه اطراف ایستگاه اقدسیه تقریباً از پوشش گیاهی بیشتری نسبت به سایر نقاط شهر برخوردار می باشد. هم چنین حجم وسایل نقلیه و پوشش ساختمانی کمتری نسبت به ایستگاه مهرآباد دارد. ایستگاه هواشناسی مهرآباد تهران در منطقه جنوب غرب شهر تهران و در محل فرودگاه مهرآباد قرار گرفته است. در اطراف این ایستگاه، فرودگاه مهرآباد، ترمینال های مسافربری، تراکم ساختمانی زیادتر، پوشش گیاهی بسیار کم و کارخانجات بسیاری وجود دارد. از طرفی این ایستگاه در پست ترین نقطه شهر تهران قرار گرفته است. میانگین مجموع بارش سالیانه این ایستگاه تقریباً ۲۳۱ میلی متر می باشد. این دو ایستگاه هواشناسی از نظر مقدار آلاینده های گازی و ذرات معلق

برای اندازه گیری میزان pH از دستگاه multi-HQ 40d (محدوده قابل اندازه گیری این دستگاه بین ۰ تا ۱۴) ساخت کشور آلمان استفاده شده است. آب بارش حاوی غلظت های کمی از آنیون و کاتیون می باشد، از این رو کاملاً باید از ورود آلودگی به وسایل نمونه برداری جلوگیری نمود. مناسب ترین جنس ظروف جهت نمونه برداری و نگه داری، ظروف شیشه ای و ظروف پلاستیکی از جنس پلی اتیلن می باشند (البته لازم به ذکر است که ظروف شیشه ای بر ظروف پلاستیکی ارجح تر می باشند)^(۵). ظروف جمع آوری آب بارش در هر دو ایستگاه در محل پشت بام ایستگاه ها و در ارتفاع ۱/۵ متری از سطح پشت بام و در فاصله تقریباً بیش از ۱۰ متری از سطح زمین قرار داده شدند. برای نمونه برداری و نگه داری نمونه های بارش به ترتیب از ظروف پلی اتیلنی و شیشه ای استفاده شده است.

منتقل شوند تا مورد آنالیز قرار بگیرند.

که در تمامی رویدادها سعی شده که نمونه ها در کوتاه ترین زمان ممکن بعد از اتمام بارش(کمتر از ۲۴ ساعت) به آزمایشگاه



شکل ۱- نقشه شهر تهران و مکان جغرافیایی ایستگاه های همدیدی شمال تهران(اقدسیه) و فرودگاه مهرآباد سازمان هواشناسی کشور.

Figure 1. The Location of Tehran city, Mehrabad and Aghdasieh synoptic stations of I.R of Iran Meteorological Organization.

که در آن X المان مورد نظر و Ref المان مرجع مناسب می باشد. بیشترین یون هایی که در خشکی های جهان یافت می شوند، یون های کلسیم و آلومینیوم می باشند (۱۵، ۱۶ و ۱۸). بنابراین آن ها می توانند به عنوان بهترین عناصر مرجع در مناطق قاره ای در فرمول بالا، به کار بروند. از آن جایی که در تحقیق حاضر هیچ اندازه گیری از آلومینیوم در نمونه های بارشی وجود ندارد، بنابر این از کلسیم به عنوان عنصر مرجع در مناطق خشکی استفاده شده است. برای محاسبه عامل غنی سازی برای خاک از رابطه زیر استفاده می شود (۱۵، ۱۶) و (۱۸) :

$$EF(X) = \frac{\frac{X}{Ca}}{\frac{Ref}{Ca}} \quad EF \text{ برای خاک} \quad (2)$$

که در این فرمول ها X غلظت یون مورد نظر می باشد. در رابطه (۲) برای نسبت $\frac{X}{Ca}$ برای منابع خاکی، از نتایج تیلور^۳

ارزیابی و شناسایی منابع هواییزها در آب بارش عامل غنی سازی

در اوایل دهه ۷۰ برای پیدا کردن و استخراج منشاء عناصر در جو و یا در آب از عاملی به نام عامل غنی سازی^۱ (EF) استفاده شد. به تدریج از این عامل برای پیدا کردن منابع مواد دیگر زیست محیطی مانند خاک و رسوبات دریاچه ای نیز استفاده گردید. در حال حاضر به طور گسترده ای از عامل غنی سازی استفاده می شود. بنابراین ما نیز از عامل غنی سازی برای شناسایی منابع یون ها در آب باران استفاده کردیم^(۶-۱۶). در حالت کلی برای محاسبه عامل غنی سازی در آب بارش از فرمول زیر که توسط راهن در سال ۱۹۷۵ (۱۷) ارایه شده است، استفاده می شود:

$$EF(X) = \frac{\frac{X}{(Ref)}_{\text{منابع}}}{\frac{X}{(Ref)}_{\text{محیط}}} \quad (1)$$

CF که در این روابط SSF درصد مشارکت منابع دریایی،^۲ درصد مشارکت منابع پوسته زمین^۳ و AF درصد مشارکت منابع انسان ساخت^۴ از کل منابع می باشند.

عامل خنثی سازی

خاصیت اسیدی در آب باران به طور کلی مربوط به اسیدهای سولفوریک، نیتریک و کلریدریک می باشد و یون های NO_3^- و Cl^- و SO_4^{2-} عامل ایجاد این اسیدها در آب باران می باشند. ولی بر اساس تحقیقات انجام شده توسط اووراین و همکاران در سال ۱۹۸۱ (۲۴) اسیدیته باران بیشتر توسط اسیدهای سولفوریک و نیتریک تحت تاثیر قرار می گیرد. میزان قدرت اسیدی^۵ در آب باران به وسیله رابطه تجربی زیر محاسبه می شود (۲۵):

$$FA = \frac{H^+}{SO_4^{2-} + NO_3^-} \quad (6)$$

برای سنجش این که کدام یون بیشتر در اسیدی شدن بارش نقش داشته است از روابط تجربی زیر می توان استفاده کرد. میزان مشارکت یون نیترات و به تبع آن یون سولفات بر اساس روابط زیر به دست می آیند (۲۶):

$$FA_{SO_4^{2-}} = \frac{SO_4^{2-}}{SO_4^{2-} + NO_3^-} \quad (7)$$

$$FA_{NO_3^-} = \frac{NO_3^-}{SO_4^{2-} + NO_3^-}$$

به منظور ارزیابی تعادل بین اسیدی بودن و قلیایی بودن، خارج قسمت پتانسیل خنثی سازی به پتانسیل اسیدی به کمک رابطه تجربی زیر محاسبه می شود (۱۵):

$$\frac{NP}{AP} = \frac{Ca^{2+} + NH_4^+}{SO_4^{2-} + NO_3^-} \quad (8)$$

در واقع این نسبت می تواند به عنوان یک شاخص برای ارزیابی درصد مشارکت منابع انسان ساخت در آب باران نیز استفاده شود. بر هم کنش بین آنیون ها و کاتیون ها در آب بارش بوسیله عامل خنثی سازی (۲۶) بخوبی شرح داده می شود.

2- sea spray fraction

3- Crust fraction

4- anthropogenic fraction

5- Fractional Acidity

(۱۹۶۴) استفاده شده است. عامل غنی سازی منابع خاک، برای عناصر Cl^- و Na^+ و Mg^{2+} و K^+ و NO_3^- و SO_4^{2-} محاسبه شده اند. مقدار عامل غنی سازی محاسبه شده، اگر به سمت عدد یک میل کند، نشان دهنده این است که عنصر مورد نظر از آن منبع غنی می شود، در حالی که اگر عامل غنی سازی بزرگتر از عدد یک باشد، یعنی آن عنصر از جایی غیر از منبع مورد نظر غنی می شود.

تحلیل مولفه های اصلی

تحلیل مولفه های اصلی^۱ که به اختصار به صورت PCA نشان داده می شود، روش آماری چند متغیره ای است که از آن برای تحلیل داده های جوی نیز می توان استفاده نمود. بنابراین روش تحلیل مولفه های اصلی، از لحاظ کیفیت، برای شناسایی منابع ترکیبات شیمیایی در رویدادهای بارش می تواند به کار رود (۲۰، ۲۱، ۲۲، ۲۳). مولفه های اصلی چرخش واریماکس (SPSS-V13) برای ایستگاه های اقدسیه و مهرآباد در این تحقیق محاسبه شده اند.

شناسایی درصد مشارکت منابع مختلف

یون ها در ابر و بارش به طور کلی از منابع انسان ساخت، افشانه دریا، گرد و خاکی که در اثر فرسایش باد ایجاد می شوند، آتشفسان ها و دیگر منابع طبیعی می باشند. انتظار می رود ترکیبات شیمیایی آب باران مشارکت نسبی یون ها از منابع را انعکاس دهند (۱۵، ۱۸ و ۱۶). در این تحقیق برای به دست آوردن درصد مشارکت منابع انسان ساخت، دریایی و پوسته زمین (سهم آتشفسان ها و دیگر منابع طبیعی را ناچیز می گیریم)، آنیون ها و کاتیون ها در آب بارش به ترتیب از رابطه های تجربی زیر استفاده شده است (۲۰):

$$\%SSF = 100 \left(\frac{X}{Na^+} \right) / \left(\frac{X}{Na^+} \right)_\text{باران} \quad (3)$$

$$\%CF = 100 \left(\frac{X}{Ca^{2+}} \right) / \left(\frac{X}{Ca^{2+}} \right)_\text{خار} \quad (4)$$

$$\%AF = 100 - \%SSF - \%CF \quad (5)$$

1- principal component analysis (PCA)

بی کربنات \rightarrow سولفات \rightarrow نیترات \rightarrow کلراید \rightarrow فلوراید \rightarrow نیتریت \rightarrow بروماید \rightarrow کربنات کاتیون ها: کلسیم \rightarrow سدیم \rightarrow منیزیم \rightarrow آمونیوم \rightarrow پتابسیم ایستگاه فرودگاه مهرآباد آنیون ها: بی کربنات \rightarrow سولفات \rightarrow نیترات \rightarrow کلراید \rightarrow فلوراید \rightarrow نیتریت \rightarrow برماید \rightarrow کربنات کاتیون ها: کلسیم \rightarrow منیزیم \rightarrow سدیم \rightarrow آمونیوم \rightarrow پتابسیم در هیچ کدام از ۱۶ نمونه آب بارانی که از شهر تهران جمع آوری شدند، آنیون کربنات اندازه گیری نشدند. ولی بر عکس آنیون بی کربنات بالاترین غلظت در بین تمامی یون ها را به خود اختصاص داده است. این مطلب به احتمال بسیار زیاد به واکنش های شیمیایی که در آب باران انجام شده بستگی دارد. از آن جایی که ایستگاه های سنجش آلودگی هوا در تهران، غلظت ذرات معلق را به صورت تفکیک شده اندازه گیری نمی کنند و ما نیز در این تحقیق امکان نمونه برداری خشک از ایستگاه ها را نداشتیم، به همین دلیل نمی توان با قطعیت تمام در مورد وجود یا عدم وجود یون ها اظهار نظر کنیم. بنابراین نتایج با گمانه زنی همراه هستند. یون کربنات در آب می تواند واکنش شیمیایی انجام داده و تبدیل به آنیون بی کربنات شود. البته گاز دی اکسید کربن نیز زمانی که در آب حل شود، می تواند به آنیون بی کربنات تبدیل شود. بنابراین غلظت صفر کربنات و غلظت بالای بی کربنات، نمی تواند دلیل نبودن آنیون کربنات و بالا بودن غلظت آنیون بی کربنات در جو باشد. کمینه و بیشینه مقدار pH در ایستگاه مهرآباد به وقوع پیوسته است. با توجه به عدد میانگین وزنی-حجمی، تعداد رویدادهای اسیدی در ایستگاه مهرآباد نسبت به ایستگاه اقدسیه بیشتر بوده است.

خنثی سازی اسید سولفوریک و اسید نیتریک بوسیله کاتیون های بازی NH_4^+ و Mg^{2+} و K^+ و Ca^{2+} با فرمول کلی زیر محاسبه می شوند (۲۶):

$$NF_X = \frac{X}{(NO_3 + SO_4)} \quad (9)$$

که در آن X نشاندهنده کاتیون مورد نظر می باشد.

یافته ها

آنیون ها، کاتیون ها و pH

نتایج مقادیر میانگین، میانگین وزنی-حجمی، انحراف معیار وزنی-حجمی و کمینه و بیشنه تمامی یون ها و pH در هر دو ایستگاه محاسبه و در جداول (۲-الف) و (۲-ب) نوشته شده اند. برای محاسبه میانگین وزنی-حجمی و نیز انحراف معیار وزنی-حجمی از رابطه های (۱۰) و (۱۱) استفاده شده است که در آن N ، X_i و P_i به ترتیب مقدار بارش در نمونه آم، غلظت گونه و تعداد نمونه ها می باشند.

$$\overline{VWM} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i P_i}{\sum_{i=1}^n P_i} \quad (10)$$

$$VWSD = \left(\left(\frac{N \sum_{i=1}^n P_i^2 X_i^2 - (\sum_{i=1}^n X_i P_i)^2}{(\sum_{i=1}^n P_i)^2 (N-1)} \right) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

با توجه به نتایج جداول دیده می شود که غلظت کلیه یون ها، به خصوص یون های انسان ساخت در ایستگاه مهرآباد نسبت به ایستگاه اقدسیه بیشتر می باشد. هم چنین غلظت های یون های بی کربنات، سولفات، نیترات و کلسیم نسبت به سایر یون ها بسیار بالاتر به دست آمده اند. در هر کدام از ایستگاه ها، غلظت میانگین یون ها به ترتیب از مقادیر بیشتر به کمتر، به صورت زیر می باشند:

ایستگاه شمال تهران (اقدسیه)

آنیون ها:

جدول ۲- نتایج آماری غلظت یون ها (بر حسب ppm) و مقادیر pH در ۱۶ نمونه آب بارش در (الف) ایستگاه مهرآباد و (ب) ایستگاه شمال تهران (اقدسیه)

Table 2: Mean, standard deviation, Min and Max of the ions' concentrations and pH in precipitation samples collected in (a) Mehrabad and (b) Aghdasieh stations.

(الف)

متغیر	میانگین	میانگین	انحراف معیار وزنی- حجمی	کمینه وزنی- حجمی	بیشینه وزنی- حجمی
CO_3^{2-}	۰	۰	۰	۰	۴۰
HCO_3^-	۲۴/۲۵	۲۱/۳۴۷	۵/۹۷۳۸	۸	۳/۰۹۶
F^-	۰/۰۵	۰/۴۷۸	۰/۳۹۸	۰/۰۲۹	۰/۱۹۷
Br^-	۰/۰۷	۰/۱۳۲	۰/۰۷۴	۰	۱۰/۷۹۲
Cl^-	۳/۲۸	۲/۴۶۲	۰/۶۹۲	۰/۱۹۳	۲/۱۰۴
NO_2^-	۰/۵۵	۰/۴۲۹	۰/۲۵۹	۰	۱۹/۲۰۹
NO_3^-	۱۴/۷	۵/۲۳۰	۱/۶۲۵	۱/۱۳۳	۳۷/۶۶۷
SO_4^{2-}	۲/۸۵	۲/۰۱۷	۰/۶۶۲	۰/۲۳۲	۸/۶۰۸
Mg^{2+}	۳	۲/۶۰۳	۰/۶۹۱	۱/۵۷۹	۴/۹۵۱
Ca^{2+}	۹/۶۴	۷/۵۱۴	۳/۲۶۳	۱/۲۸۸	۲۵/۰۶۸
NH_4^+	۱/۹۴	۱/۲۳۰	۰/۳۱۸	۰/۱۷۹	۶/۰۲
K^+	۱/۵۲	۰/۲۱۸	۰/۸۵۲	۰/۱۳۵	۳/۵۰۴
pH	۶/۳۳	۴/۸۶	۱/۴۷	۴/۶۱	۸/۱۲

(ب)

متغیر	میانگین	میانگین	انحراف معیار وزنی- حجمی	کمینه وزنی- حجمی	بیشینه وزنی- حجمی
CO_3^{2-}	۰	۰	۰	۰	۰
HCO_3^-	۱۸/۶۲	۱۸/۴۴	۶/۳۳۴	۱۰	۳۰
F^-	۰/۴۷	۰/۵۳۶	۰/۴۷۲	۰/۰۲۳	۳/۲۳۵
Br^-	۰/۱	۰/۲۰۱	۰/۱۰۸	۰	۰/۲۹۳
Cl^-	۲/۴۵	۱/۸۶۴	۰/۶۵۳	۰/۴۰۳	۷/۵۳۷
NO_2^-	۰/۴۹	۰/۴۸۳	۰/۳۱۸	۰	۲/۲۳۴
NO_3^-	۴/۹۷	۳/۱۳۶	۰/۷۳۷	۰/۰۶۴	۱۷/۹۸۸
SO_4^{2-}	۱۱/۶۷	۶/۸۰۱	۱/۹۸۵	۰/۲۳۹	۲۷/۱۵
Na^+	۲/۴۰	۲/۰۳۳	۰/۷۷۱	۰/۳۸	۶/۵۵۹
Mg^{2+}	۲/۰۸	۲/۰۳۸	۰/۵۹۶	۰/۸۸۶	۳/۱۸۱
Ca^{2+}	۷/۶۵	۴/۹۷۵	۱/۱۳۴	۲/۴۲۴	۲۰/۸۸۷
NH_4^+	۱/۸۵	۱/۳۱۴	۰/۵۶۳	۰/۴۰۱	۴/۸۳۸
K^+	۱/۱۳	۰/۷۳۱	۰/۲۴	۰/۲۴۵	۲/۸۳۷
pH	۶/۶۵	۶/۲۸	۱/۸۴۱	۴/۷۲	۷/۹۵

تهران از منابع خاکی تامین می شوند. مطلب دیگر این است که مقادیر بالا برای عامل غنی سازی، نشان دهنده منشا کاملاً انسان ساخت آن یون می باشد. بنابراین یون نیترات و سولفات منشا کاملاً انسان ساخت دارند.

ارزیابی و شناسایی منابع هواییها در آب بارش
عامل غنی سازی

نتایج عامل های غنی سازی برای دو ایستگاه مهرآباد و اقدسیه، محاسبه و در جدول ۳ نوشته شده اند. با توجه به نتایج جدول، دیده می شود که یون های پتابسیم، منیزیم و سدیم در شهر

جدول ۳- نتایج محاسبات عامل غنی سازی برای منابع خاک در دو ایستگاه اقدسیه و مهرآباد شهر تهران

Table 3. Enrichment factors relative to soil for rainwater constituents in Tehran (Agdasieh&Mehrabad).

NO_3	SO_4^{2-}	Cl^-	Mg^{2+}	Na^+	K^+	
۰/۷۸۲	۱/۵۲۴	۰/۳۴۰	۰/۳۱۱	۰/۲۹۵	۰/۱۵۷	$(\frac{X}{Ca})_{rain\ water}$
۰/۰۰۲۱	۰/۰۱۸۸	۰/۰۰۳۱	۰/۵۶۱	۰/۵۶۹	۰/۵۰۴	$(\frac{X}{Ca})_{soil}$
۳۷۲/۳۸۰	۸۱/۰۶۳	۱۰۹/۶۷۷	۰/۵۵۴	۰/۵۱۸	۰/۳۱۱	خاک (مهرآباد) EF
NO_3	SO_4^{2-}	Cl^-	Mg^{2+}	Na^+	K^+	
۰/۶۴۹	۱/۵۲۵	۰/۳۲۰	۰/۲۷۱	۰/۳۱۳	۰/۱۴۷	$(\frac{X}{Ca})_{rain\ water}$
۰/۰۰۲۱	۰/۰۱۸۸	۰/۰۰۳۱	۰/۵۶۱	۰/۵۶۹	۰/۵۰۴	$(\frac{X}{Ca})_{soil}$
۳۰۹/۰۴۷	۸۱/۱۱۷	۱۰۳/۲۲۵	۰/۴۸۳	۰/۵۵۰	۰/۲۹۱	خاک (اقدسیه) EF

تحلیل مولفه های اصلی

یونهای سدیم و پتابسیم را دارد که نشان دهنده منشا طبیعی آن ها می باشد. در ایستگاه مهرآباد، سه مولفه اصلی به دست آمد. عامل ۱ با واریانس ۳۱/۶۹ بیشترین ظرفیت را برای pH بی کربنات، کلراید و کلسیم نشان می دهد. این مطلب خاطر نشان می سازد که خاصیت اسیدی آب بارش، بیشتر به وسیله خاصیت قلیایی کلسیم و بی کربنات خنثی شده است. عامل ۲ با واریانس ۲۸/۲۴ بیشترین ظرفیت را برای فلوراید، نیتریت، نیترات و منیزیم دارد که نشان دهنده ترکیب منابع انسان ساخت و خاک می باشد. عامل ۳ با واریانس کل ۲۷/۵۳ دارای بیشترین ظرفیت برای سولفات، آمونیوم و سدیم می باشد که دلالت بر منابع هوایی دارند. به طور کلی آلاینده های انسان ساخت، ثانویه، نمک دریا و موادمعدنی خاک ها به ترتیب منابع اصلی هوایی های شهر تهران را تشکیل می دهند.

در جداول (۴) قسمت های الف و ب، نتایج تحلیل مولفه های اصلی برای دو ایستگاه مهرآباد و شمال تهران نوشته شده است. همان طور که در جدول الف دیده می شود، در ایستگاه اقدسیه، چهار عامل اصلی به دست آمده است. عامل ۱ با واریانس ۳۰/۴۹ از کل واریانس ها، بزرگترین ظرفیت را برای یون های نیترات، کلراید، کلسیم و سولفات نشان می دهد. بنابراین این عامل ترکیب منابع انسان ساخت با خاک را مشخص می کند. عامل ۲ با واریانس ۲۱/۳۵ از کل واریانس ها بزرگترین ظرفیت را برای یون های فلوراید و نیتریت دارد که نشان دهنده منابع ثانویه هواییها می باشند. عامل ۳ با واریانس ۲۰/۳۲ از کل واریانس ها، بزرگترین ظرفیت را برای بی کربنات و pH نشان می دهد و این مطلب را می رساند که خاصیت اسیدی در این جا بیشتر توسط خاصیت قلیایی یون بی کربنات تحت تاثیر قرار گرفته است. عامل ۴ با واریانس ۲۰/۱۱، بیشترین ظرفیت برای

جدول ۴- تحلیل مولفه های اصلی برای شناسایی منابع هواویزها در دو ایستگاه (الف) شمال تهران (اقدسیه) و (ب) مهرآباد

Table 4. Varimax-rotated factor matrix of rainwater samples in Tehran (a) Aghdasieh station (b) Mehrabad station.

(الف) ایستگاه اقدسیه

	عامل ۱	عامل ۲	عامل ۳	عامل ۴
pH	-0/504	-0/204	-0/701	-0/408
HCO_3^-	-0/093	-0/540	-0/778	-0/041
F^-	-0/035	-0/953	-0/105	-0/248
Cl^-	-0/1890	-0/326	-0/060	-0/017
Br^-	-0/567	-0/369	-0/147	-0/242
NO_2^-	-0/024	-0/967	-0/238	-0/010
NO_3^-	-0/966	-0/140	-0/009	-0/082
SO_4^{2-}	-0/798	-0/092	-0/085	-0/563
Na^+	-0/048	-0/115	-0/088	-0/948
Mg^{2+}	-0/116	-0/489	-0/861	-0/1004
Ca^{2+}	-0/859	-0/264	-0/405	-0/096
NH_4^+	-0/034	-0/031	-0/730	-0/641
K^+	-0/509	-0/086	-0/048	-0/827
واریانس(درصد)	۳۰/۴۹	۲۱/۳۵	۲۰/۳۲	۲۰/۱۱
گروه بندی	اسنان ساخت و خاک	ثانویه	خنثی سازی	طبیعی

(ب) ایستگاه مهرآباد

	عامل ۱	عامل ۲	عامل ۳
pH	-0/906	-0/073	-0/070
HCO_3^-	-0/853	-0/109	-0/197
F^-	-0/096	-0/934	-0/223
Cl^-	-0/898	-0/255	-0/217
Br^-	-0/263	-0/517	-0/411
NO_2^-	-0/094	-0/982	-0/060
NO_3^-	-0/488	-0/721	-0/383
SO_4^{2-}	-0/361	-0/104	-0/884
Na^+	-0/005	-0/77	-0/951
Mg^{2+}	-0/204	-0/874	-0/255
Ca^{2+}	-0/963	-0/075	-0/201
NH_4^+	-0/406	-0/141	-0/831
K^+	-0/417	-0/399	-0/798
واریانس(درصد)	۳۱/۶۹	۲۸/۲۴	۲۷/۵۳
گروه بندی	خنثی سازی	اسنان ساخت و خاک	ثانویه

بنابراین نتایج محاسباتی که درصد آن‌ها منفی به دست آمده اند، فاقد مفهوم و معنی می‌باشند. با توجه به نتایج محاسبات دیده می‌شود که آنیون‌های سولفات و نیترات بیشتر از منابع انسان ساخت، کاتیون‌های سدیم، کلسیم، پتاسیم و منیزیم بیشتر از منبع پوسته زمین و آنیون کلر از منبع دریایی (دریاچه نمک) غنی شده اند. البته لازم به ذکر است که کاتیون‌های پتاسیم و کلسیم به مقدار کمتر ولی کاتیون منیزیم بسیار بیشتر از منابع دریایی غنی شده اند. مطلب دیگری که از نتایج مشاهده می‌شود، مقادیر درصد مشارکت منابع ناشی از پوسته زمین برای کاتیون‌های منیزیم (٪۲۰۰) و پتاسیم (٪۳۰۰) می‌باشد که به معنی به ترتیب ۳ و ۴ برابر تولید شدن از آن منشا می‌باشند. این نتیجه به خوبی با ذخایر بسیار بالای منیزیم و پتاسیم موجود در دریاچه قم و شوره زارهای اطراف آن مطابقت دارد.

درصد مشارکت منابع یون‌ها

نتایج محاسبات درصد مشارکت منابع یون‌ها در جداول (۵) قسمت‌های (الف) و (ب) نوشته شده اند. از آن جایی که مقادیر یون‌های اندازه گیری شده از دریاچه‌های نمک در سراسر جهان نسبت به اقیانوس‌ها بسیار بیشتر می‌باشند، علی‌رغم دوری شهر تهران از دریاها، مشارکت منابع دریایی نیز محاسبه شده است. زیرا در جنوب شهر تهران، شوره زارهای وسیع و دریاچه نمک قم قرار دارد. همان طور که از نتایج مشاهده می‌شود، در برخی از آن‌ها، درصد‌های منفی و یا بیشتر از ۱۰۰ نیز، به دست آمده است. به دلیل آن که در این ۳ رابطه درصد غلظت‌ها محاسبه شده اند و مقادیر غلظت در صورت کسر نسبت به مخرج کسر می‌توانند بزرگ‌تر از صفر بشوند، بنابراین از نظر علم ریاضی و آمار، درصد بالاتر از ۱۰۰ نیز معنی دار می‌باشد. ولی چون عدد غلظت منفی بی معنی می‌باشد،

جدول ۵- میزان مشارکت منابع مختلف یون در آب بارش ایستگاه‌های (الف) اقدسیه و (ب) مهرآباد شهر تهران

Table 5. Sources contribution to different ionic constituents identified in rainwater samples over Tehran, (a) Aghdasieh and (b) Mehrabad stations.

(الف) اقدسیه

درصد مشارکت منابع قاره‌ای		درصد مشارکت منابع دریایی SSF(%)	یون
درصد مشارکت پوسته زمین CF(%)	درصد مشارکت منابع انسان ساخت AF(%)		
۹۶/۰	۶۸/-۱۴	۷۲/۱۱۳	<i>Cl</i> ⁻
۳۲/۰	۶۸/۹۹	.	<i>NO</i> _۳ ⁻
۲۳/۱	۲/۹۶	۵۷/۲	<i>SO</i> _۴ ^{۲-}
۱۸۶	-۸۶	-	<i>Na</i> ⁺
۰ ۱/۲۰۷	۲۲/-۱۳۳	۲۱/۲۶	<i>Mg</i> ^{۲+}
۹۸/۷	.	۱/۳	<i>Ca</i> ^{۲+}
۸۵/۳۴۲	۵۳/-۲۴۷	۶۸/۴	<i>K</i> ⁺

(ب) مهرآباد

درصد مشارکت منابع قاره ای	درصد مشارکت منابع انسان ساخت (%) پوسته زمین (AF)	درصد مشارکت منابع دریایی (%) SSF	یون
درصد مشارکت (%) CF	درصد مشارکت (%) منابع انسان ساخت	درصد مشارکت (%) منابع دریایی	
۹۱/۰	۷۷/-۱	۸۶/۱۰۰	<i>Cl⁻</i>
۲۶/۰	۹۹/۷۳	.	<i>NO₃⁻</i>
۲۳/۱	۳۵/۹۶	۲/۴۲	<i>SO₄²⁻</i>
۱۹۲	-۹۲	-	<i>Na⁺</i>
۳۸/۱۸۰	۹۵/-۱۰۱	۲۱/۵۷	<i>Mg²⁺</i>
۹۸/۷	.	۱/۳	<i>Ca²⁺</i>
۰/۱۳۲۱	۱۴/-۲۲۵	۴/۱۲	<i>K⁺</i>

عامل خنثی سازی

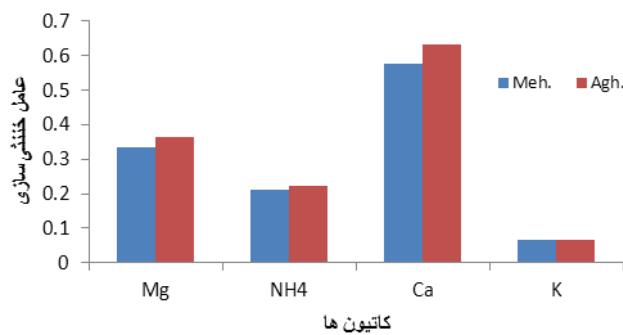
تهران به میزان زیادی تحت تاثیر منابع انسان ساخت هواویز قرار دارد. در شکل (۲)، میانگین عامل خنثی سازی کاتیون های کلسیم، منیزیم، آمونیوم و پتاسیم برای دو ایستگاه تهران شمال و مهرآباد به صورت نمودار ترسیم شده است. با توجه به نتایج، در هر دو ایستگاه تهران، به ترتیب کاتیون های کلسیم، منیزیم، آمونیوم و پتاسیم بیشترین تا کمترین خاصیت خنثی سازی در آب بارش را داشته اند. هم چنین غلظت میانگین کلیه کاتیون ها در ایستگاه اقدسیه نسبت به ایستگاه مهرآباد بیشتر می باشند که این نتیجه، دلیل خوبی برای بارش های اسیدی کمتر در ایستگاه اقدسیه نسبت به ایستگاه مهرآباد می باشد. منبع اصلی کلیه این کاتیون ها در پوسته زمین می باشد، بنابراین در نمونه های مورد مطالعه وجود هواویزهای ناشی از پوسته زمین، این خاصیت خنثی کنندگی را به وجود آورده اند.

در جدول (۶) نتایج مربوط به سنجش این که کدام یون بیشتر در اسیدی شدن بارش نقش داشته و از روابط تجربی (۷) به دست آمده، آورده شده است. با توجه به نتایج، دیده می شود که در شهر تهران هر دو یون و به خصوص یون سولفات نقش بیشتری در اسیدی شدن آب بارش داشته است. هم چنین این اعداد نشان می دهند که در هر دو ایستگاه یون سولفات نزدیک به ۶۸٪ و یون نیترات نزدیک به ۳۳٪ در اسیدی شدن بارش نقش داشته اند. برای ارزیابی تعادل بین اسیدی بودن و قلیایی بودن و نیز برای ارزیابی درجه فعالیت منابع انسان ساخت در آب بارش از رابطه (۸) استفاده شده است. مقادیر محاسبه شده این رابطه برای ایستگاه های مهرآباد و اقدسیه به ترتیب ۰/۵۲ و ۰/۵۷ محاسبه شده است. این مقادیر نشان می دهند که در شهر تهران ترکیبات قلیایی به طور کامل نمی توانند خاصیت اسیدی را خنثی کنند. هم چنین مشخص می کنند که شهر

جدول ۶- نتایج سنجش مشارکت یون های سولفات و نیترات در اسیدی شدن آب بارش در دو ایستگاه اقدسیه و مهرآباد شهر تهران

Table 6.The contribution results of sulfate and nitrate for acidification of precipitation in two stations (Mehrabad and Aghdasieh).

NO_3^-	SO_4^{2-}	نام ایستگاه
۰/۳۱۵	۰/۶۸۴	شمال تهران (اقدسیه)
۰/۳۳۱	۰/۶۶۸	مهرآباد



شکل ۲- مقایسه میانگین عامل خنثی سازی کاتیون های کلسیم، منیزیم، آمونیوم و پتاسیم بین دو ایستگاه تهران شمال یا اقدسیه (Agh.) و مهرآباد (Meh.) شهر تهران

Figure 2. Average Neutralization factors of Ca^{2+} , NH_4^+ , K^+ and Mg^{2+} in Tehran (Aghd. and Meh.).

بحث و نتیجه گیری

تهران، نشان می دهدند که کاتیون های کلسیم و منیزیم که از خاک منشا می گیرند، بیشترین عامل خنثی شدن حالت اسیدی بارش ها بوده اند. غلظت تمامی این کاتیون ها در ایستگاه اقدسیه نسبت به ایستگاه مهرآباد بیشتر به دست آمدند. در ایستگاه مهرآباد به دلیل نزدیک تر بودن به کارخانه های شهر، بارش های اسیدی بیشتری نسبت به ایستگاه اقدسیه ثبت شد. در هر دو ایستگاه اقدسیه و مهرآباد، یون های سولفات، نیترات، فلوراید کامل‌اً منشا انسان ساخت و یون های سدیم، منیزیم، کلسیم و پتاسیم کامل‌اً منشا طبیعی دارند. یون های کلراید، برماید، بی کربنات و آمونیوم هم از منابع طبیعی و هم توسط منابع انسان ساخت تولید شده اند. بیان ها و شوره زارهای جنوب شهر تهران عامل بسیار مهمی در بالا رفتن غلظت یون های HCO_3^- , Cl^- , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , در نمونه های آب بارش بوده اند.

بررسی شیمی آب بارش در طول تقریباً یک سال در شهر تهران نشان می دهد که بارش می تواند باعث جاروب شدن هوایزها و گازها از جو بشود. غلظت یون ها و pH با مقدار هوایزها و آلاینده های گازی رابطه مستقیم دارند. البته غلظت یون های موجود در آب بارش به عوامل مختلف از جمله نوع سیستمی که بارش ایجاد می کند، سمت و سرعت باد، ارتفاع ایستگاه، منابع آلاینده محلی موجود در محل نمونه برداری و توپوگرافی محل نیز بستگی دارند. در دو ایستگاه مهرآباد و اقدسیه، میزان مشارکت تمامی آئیون ها و کاتیون ها در کل ۱۶ نمونه مشابه به دست آمدند و بیشترین غلظت آئیون ها به ترتیب مربوط به بی کربنات، سولفات، و نیترات و بیشترین غلظت کاتیون ها مربوط به کلسیم، سدیم و منیزیم به دست آمده است. عامل اصلی بارش های اسیدی در شهر تهران آئیون سولفات می باشد. نتایج محاسبات مربوط به عامل خنثی سازی در هر دو ایستگاه

منابع

۱. اسماعیلی ساری. عباس، ۱۳۷۱، پارامترهای جوی و آلودگی هوای تهران، مرکز علوم جوی و اقیانوسی، پژوهه سازمان هواشناسی کشور، کتابخانه سازمان هواشناسی کشور.
۲. اسماعیلی ساری. عباس، ۱۳۷۶، اثرات زیست محیطی جنگ کویت بر اکوسیستم های ایران بویژه خوزستان، پژوهه مشترک سازمان هواشناسی کشور و دانشگاه تربیت مدرس، کتابخانه سازمان هواشناسی کشور.
۳. احدی. سولماز، نجفی. محمد علی، روشنی. محسن، ۱۳۹۰، گزارش سالانه کیفیت هوای تهران در سال ۱۳۹۰، گزارش فنی شرکت کنترل کیفیت هوا، واحد پایش و پژوهش، شماره ۰۱/۰۶/۰۲/۹۱QM.
۴. احدی. سولماز، نجفی. محمد علی، روشنی. محسن، ۱۳۹۱، گزارش سالانه کیفیت هوای تهران در سال ۱۳۹۱، گزارش فنی شرکت کنترل کیفیت هوا، واحد پایش و پژوهش، شماره ۰۱/۰۳/۰۳/۹۲QM.
۵. گنجی دوست. حسین، ۱۳۸۲، تهیه و تدوین دستور العمل اجرایی آنالیز آب باران، تهران، سازمان هواشناسی کشور.
6. Rahn, K.A. Silicon and aluminium in atmospheric aerosols, 1976. crust-air fractionation. *Atmos. Environ.* 10, 597–601.
7. Keene, W.C., Pszenny, A.P., Galloway, J.N., Hawley, M.E., 1986. Sea salt correction and interpretation of constituent ratios in marine precipitation. *J. Geophys. Res.* 91, 6647–6658.
8. Vermette, S.J., Drake, J.J., Landsberger, S., 1988. Intra-urban precipitation quality: Hamilton, Canada. *Water Air Soil Pollut.* 38, 37–53.

آلودگی های موجود در آب بارش شهر تهران هم از منابع محلی (مانند کارخانه ها و ترافیک) و هم از منابع در فاصله های بسیار دور از شهر ناشی شده اند در این مقاله برای سنجش تغییرات نوع و غلظت آلاینده های موجود در جو شهر تهران در طی ۲۲ سال اخیر، از تنها داده موجود و کامل در شهر تهران یعنی از داده های اسماعیلی ساری در سال ۱۳۷۶ استفاده شده است. بنابراین به دلیل کامل بودن داده ها، زمان مشابه نمونه برداری (از نظر فصلی) و مکان نمونه برداری مشابه با یکی از ایستگاه های مورد مطالعه در این مقاله، این مقایسه صورت گرفته است. در جدول (۱) غلظت یون های موجود در آب بارش و pH در سال های ۱۹۹۰-۱۹۹۱ میلادی و در ایستگاه اقدسیه تهران نوشته شده است. با توجه به نتایج جدول (۱) و جدول (۲-ب) دیده می شود که غلظت یون های بی کربنات، فلوراید و نیتریت در طی سال های ۱۹۹۰-۱۹۹۱ در ایستگاه اقدسیه تهران صفر بوده است، اما باقیه یون ها با یون های موجود در نمونه های آب بارش در مطالعه حاضر مشترک می باشند. با وجود این که اندازه گیری های اسماعیلی ساری هم زمان با آتش سوزی های چاه های نفت کویت و باران های سیاه در جنوب غرب کشور می باشند، غلظت کلیه یون های مشترک و pH نسبت به سال های ۲۰۱۲ و ۲۰۱۳ میلادی بسیار کمتر می باشند. تنها غلظت کاتیون کلسیم نسبت به مطالعه حاضر بیشتر است. بنابراین می توان نتیجه گرفت که هواویزهای انسان ساخت و گرد و خاک در طی این ۲۲ سال در شهر تهران روند افزایشی شدیدی داشته اند. هم چنین بارش ها به سمت قلیایی شدن پیش می روند که این خود دلیل دیگری بر خشک تر شدن بستر بیابان های جنوب شهر تهران هستند.

البته این مطالعه نیاز به نمونه برداری های بیشتر در بازه زمانی طولانی تر و از مناطق بیشتر دارد. به دلیل محدودیت زمانی در رساله دانشجویی و نیز به سبب کمبود بارش های قابل جمع آوری، تعداد نمونه های آب بارش قابل اندازه گیری در این مقاله در مدت یک سال به ۱۶ مورد رسید.

18. Das, R., Das, S.N., Misra, V.N., 2005. Chemical composition of rainwater and dustfall at Bhubaneswar in the east coast of India. *Atmos. Environ.* 39, 5908–5916.
19. Taylor, S.R., 1964. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochim. Cosmochim. Acta* 28, 1273–1285.
20. Zunckel, M., Saizar, C., Zarauz, J., 2003. Rainwater composition in northeast Uruguay. *Atmos. Environ.* 37, 1601–1611.
21. Tang, A., Zhuang, G., Wang, Y., Yuan, H., Sun, Y., 2005. The chemistry of precipitation and its relation to aerosol in Beijing. *Atmos. Environ.* 39, 3397–3406.
22. Cao, Y.Z., Wang, Sh., Zhang, G., Luo, J., Lu, Sh., 2009. Chemical characteristics of wet precipitation at an urban site of Guangzhou, South China. *Atmos. Environ.* 94, 462–469.
23. Huang, K., Zhuang, G., Xu, Ch., Wang, Y., Tang, A., 2008. The chemistry of the severe acidic precipitation in Shanghai, China. *Atmos. Res.* 89, 149–160.
24. Overrain, L.N., Seip, H.M., Tolland, A., 1981. Acid precipitation effects on forest and fish. SNSF project final report 175.
25. Balasubramanian, R., Victor, T., Chun, N., 2001. Chemical and statistical analysis of precipitation in Singapore. *Water Air Soil Pollut.* 130, 451–456.
26. Kulshrestha, U.C., Sarkar, A.K., Srivastava, S.S., Parashar, D.C., 1995. Wet-only and bulk deposition studies at New Delhi (India). *Water, Air and Soil Pollution* 85, 2137–2142.
9. Ahmed, A.F.M., Singh, P.R., Elmubarak, A.H., 1990. Chemistry of atmospheric precipitation at the western Arabian Gulf coast. *Atmos. Environ.* 24, 2927–2934.
10. Singer, A., Shamay, Y., Fried, M., 1993. Acid rain on Mt. Carmel, Israel. *Atmos. Environ.* 27, 2287–2293.
11. Kulshrestha, U.C., Sarkar, A.K., Srivastava, S.S., Parashar, D.C., 1996. Investigation into atmospheric deposition through precipitation studies at New Delhi (India). *Atmos. Environ.* 37, 3019–3026.
12. Chabas, A., Lefevre, R.A., 2000. Chemistry and microscopy of atmospheric particulates at Delos (Cyclades-Greece). *Atmos. Environ.* 34, 225–238.
13. Okay, C., Akkoyunlu, B.O., Tayanc, M., 2002. Composition of wet deposition in Kaynarca, Turkey. *Environ. Pollut.* 118, 401–410.
14. Atteia, O., 1994. Major and trace elements in precipitation on western Switzerland. *Atmos. Environ.* 28, 3617–3624.
15. Safai, P.D., Rao, P.S.P., Momin, G.A., Ali, K., Chate, D.M., Praveen, P.S., 2004. Chemical composition of precipitation during 1984–2002 at Pune, India. *Atmos. Environ.* 38, 1705–1714.
16. Zhang, M., Wang, S., Wu, F., Yuan, X., Zhang, Y., 2007. Chemical composition of wet precipitation and anthropogenic influence at a developing urban site in Southeastern China. *Atmos. Res.* 84, 311–322.
17. Rahn, K. A., 1995. Chemical composition of the atmospheric aerosol. A compilation. I. *Extern.* 4, 286–313.

