

贵州省遵义地区降水中低分子有机酸及其来源

江伟^{1,2,3}, 李心清^{1*}, 曾勇⁴, 黄荣生¹, 谭凌⁴, 徐刚^{1,3}, 王兵^{1,3}

(1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002; 2. 中国食品发酵工业研究院酿酒工程技术研究
发展部, 北京 100027; 3. 中国科学院研究生院, 北京 100049; 4. 贵州省遵义市环境监测中心站, 遵义 563000)

摘要: 甲酸和乙酸是大气对流层中广泛存在的低分子有机酸, 降水中有机酸的研究是认识 C、H、O 等元素生物地球化学循环和酸雨成因的重要内容。贵州省遵义地区是我国酸雨高发地区, 在遵义市进行了为期 1 a 的降水采集, 并利用离子色谱法和原子吸收法分别对降水中主要阴离子(包括有机和无机)和阳离子进行了测定。结果显示, pH 的年均值为 4.11, 表明遵义市酸雨形势依然严峻。甲酸和乙酸的雨量加权平均值分别为 $9.29 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (范围 $0.15 \sim 46.14 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 $6.47 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (范围 $0.02 \sim 19.11 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 占阴离子总量的 4.10%, 二者的相关系数达到 0.86, 说明甲酸和乙酸具有共同的来源。在一次降雨事件中, 有机酸的浓度一般随降雨时间的延长而降低, 但在降雨中后期有时会出现上升的现象, 表明有机酸主要来自云下淋滤作用, 少数情况下来自大气远距离的传输。遵义市区的山间盆地地形、高湿度、低风速、以尘埃为主的大气污染物等特点为有机酸来源于当地创造了条件。应用气液平衡的原理, 提出了降水中甲酸、乙酸比值 $(F/A)_{\text{aq}}$ 的有机酸来源判定方法。发现遵义降水中的有机酸春季和冬季主要来自人类活动的释放, 夏季和秋季则主要来自植物的释放。

关键词: 甲酸; 乙酸; 亨利定律; 离子色谱; 湿沉降; 酸雨; 贵州

中图分类号: X517 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)09-2425-07

Low-Molecular-Weight Organic Acids in Precipitation in Zunyi City, Guizhou Province

JIANG Wei^{1,2,3}, LEE Xin-qing¹, ZENG Yong⁴, HUANG Rong-sheng¹, TAN Ling⁴, XU Gang^{1,3}, WANG Bing^{1,3}

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Research & Development Department of Brewing Engineering and Technology, China National Institute of Food and Fermentation Industries, Beijing 100027, China; 3. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4. Zunyi Environmental Monitoring Central Station of Guizhou Province, Zunyi 563000, China)

Abstract: Formic (HCOOH) and acetic (CH₃COOH) acids are ubiquitous in troposphere. Studies on the low-molecular carboxylic acids help shed light on the biogeochemical cycles of carbon, hydrogen and oxygen, as well as on the formation of acid precipitation. As a city with severe acid precipitation, the city Zunyi in north Guizhou province, provide a typical background for gaining insight into the organic geochemistry in the heavily polluted atmospheric environment. We collected the precipitation in the downtown city for a whole year on the event basis, and measured inorganic and organic anions with ion chromatograph and cations with atomic absorption spectroscopy. The data demonstrate an annual average pH of 4.11, a clear indication of the acid atmosphere. The volume-weighted mean concentrations of [HCOO⁻]_f and [CH₃COO⁻]_f were $9.29 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (ranged from $0.15 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ to $46.14 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) and $6.47 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (ranged from $0.02 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ to $19.11 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) respectively, accounting for 4.10% of the total anions. With a coefficient of 0.86, formic is significantly correlated with acetic acid, suggesting that both acids share common sources. The acids often decrease with time in a precipitation event, with occasional increases in the middle and last stages, indicating that the organic acids are primarily scavenged from blow cloud, with limited amount from the long distance transportation. The close range provenance of organic acids is facilitated by the local environmental condition, which is characterized by the mountain-enclosed valley with high humidity, low wind speed, and high atmospheric dust content. Based on the Henry's Law, we proposed the ratio of formic and acetic acids in the precipitation $(F/A)_{\text{aq}}$ as the indicator of the sources, and thus found that the anthropogenic sources are responsible for the organic compounds in the Spring and Winter, while vegetation emissions claim the sources in the Summer and Autumn.

Key words: formic acid; acetic acid; Henry's law; ion chromatograph; wet deposition; acid rain; Guizhou

有机酸是大气对流层中常见的重要组分, 有机酸的研究是认识 C、H、O 等元素生物地球化学循环和酸雨成因的重要内容^[1]。在大气降水中, 尽管无机酸是主要的化学组分和酸度贡献者, 但有机酸也不可忽视, 其总含量最高可达无机酸总含量的 1/3^[2,3], 边远地区有机酸对降水酸度的贡献可达 60% 以

收稿日期: 2007-09-08; 修订日期: 2007-11-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(40573048); 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-306-3); 国家重点基础研究发展规划 973 项目(2006CB403205)

作者简介: 江伟(1982~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为降水中有机酸及酸雨成因, E-mail: jiangwei8255@gmail.com

* 通讯联系人, E-mail: xinqinglee@hotmail.com; lee@mail.gyig.ac.cn

上^[3-5].降水中常见的有机酸主要是甲酸和乙酸^[6,7],其含量占有有机酸总量的75%^[8].

40年来,有机酸的来源一直是研究的焦点.其来源众多,研究者对这一问题的认识仍在进行之中.甲酸和乙酸的来源与植物生长过程的生物释放、有机物质的燃烧、机动车辆燃油的尾气排放、烯烃等不饱和有机物的氧化以及蚂蚁的释放等有着直接或间接的关系^[1,6,9-12].大气和降水中不同来源的有机酸,其酸类的组成特征不同.通过判定大气和降水中甲酸、乙酸比值(F/A 值)的大小可以确定人类活动的直接释放(F/A 值低)和经光化学反应的自然释放贡献有机酸的相对大小(F/A 值高)^[13-17].前人通常采用指标 $(F/A)_g = 1$ 判定大气中有机酸的主要来源^[1,13].当 $F/A < 1$ 时,大气中有机酸主要来源于人类活动的释放或有机物质的燃烧;当 $F/A > 1$ 时,则主要来源于植物的直接释放或碳氢化合物的氧化^[1,15,18-20].然而,对于降水中 $(F/A)_{aq}$ 的有机酸来源判定方法研究较少.前人的研究只指出了降水中有机酸浓度和 F/A 值的增加与甲酸的大气氧化有关^[21].Helas等^[7]只是从理论计算了水汽凝结体(如雾、云、露、气溶胶)存在的平衡条件下,甲酸和乙酸在气液相中的分配情况以及化学行为,Fomaro等^[13]利用该理论估计了巴西圣保罗市中与大气相平衡的液相 $(F/A)_{aq}$ 理论值.基于前人的研究基础,从气液平衡理论出发,本研究系统地计算出与大气相平衡的液相(或降水)中 $(F/A)_{aq}$ 的有机酸来源判定方法,并将此法应用于酸雨高发的遵义市降水中,发现遵义降水中有机酸的来源具有季节性差异.

1 降水样品的采集

降水采样点设于遵义市环境监测站的二楼平台上($27^{\circ}41'21.5''N, 106^{\circ}55'26.3''E, 870\text{ m}$),即遵义市丁字口点位(图1).该位置在贵州省北部遵义市中心城区——红花岗区,位于山间盆地,四周山峦包围.据遵义市环境监测站提供的情况可知,遵义市共有725.54万人口,以红花岗区人口最为密集,人口密度为865人/ km^2 ,每日车流量达上万辆次.中心城区有遵义钛厂、遵义电厂、遵义碱厂、遵义水泥厂等大中型工业,且主要集聚于市区南郊.遵义市的环境污染严重,是西南地区典型的酸雨城市,其年均pH值小于4.5,酸雨频率达70%以上,主要污染物为 SO_2 、 NO_x 、尘埃.采样点属于中亚热带高原湿润季风区,其森林覆盖面积达37.8%,全年气温范围在265.15

~301.15 K,年平均日照时数在1000~1300 h,属于全国太阳辐射低值区.市区的常年主导风向是东风,次主导风向是东南风,风速较小,年平均风速0.9~2.2 m/s,近地层常多静风,全年静风频率为53%,年均相对湿度达80%^[22].

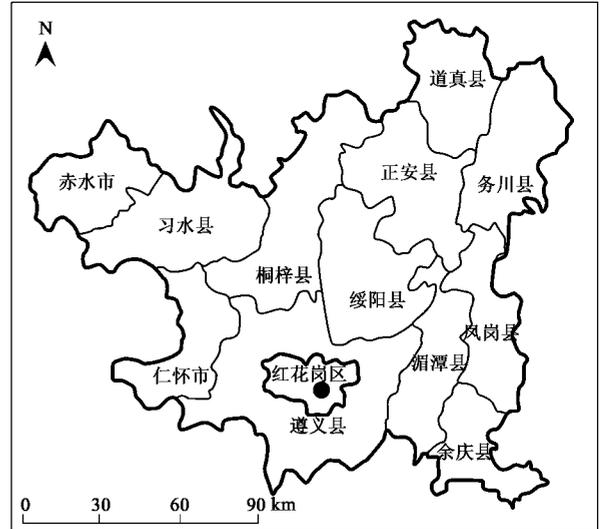


图1 遵义降水采样点

Fig.1 Sampling site of Zunyi city

样品采集时间为2006年5月~2007年5月,共采集降水样品76个和4次连续降水样品10个,并记录了每个样品对应的气象信息,如气温、水温、降雨量、地面风向和风速、气压等.每场降水的样品都通过开口直径为30 cm、截面积为706.5 cm^2 的APS-2B型降水降尘自动采样器采集.当发生降雨时,采样器通过传感器产生电流使盖板打开,降雨停止后,由工作人员及时收集至洁净、干燥的聚乙烯方瓶中,立即置于 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的冰箱中冷冻保存以保持样品化学成分的稳定性,并现场测定降水样品的pH值.样品瓶在使用前均用10%的稀HCl浸泡24 h,并用去离子水冲洗至中性.

2 分析方法与数据处理

2.1 pH值的测定

降水中的pH值采用Pioneer 65型便携式多参数仪(Radiometer, France)进行测定.

2.2 阴离子的测定

有机(HCOO^- 、 CH_3COO^-)和无机阴离子(Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-}):ICS-90型离子色谱仪(DIONEX, USA), Ion Pac-AS11-HC 4 mm 高容量分离柱, Ion Pac-AG11-HC 4 mm 保护柱, ASRS 自动再生抑制器, Dionex

RFC-30 型 KOH 淋洗液在线发生器。

离子色谱分析条件,淋洗液:KOH(0~6 min:1 mmol/L KOH;6~31 min:1~30 mmol/L KOH)淋洗液流速:1.5 mL/min;柱温:39℃;进样体积:330 μL;标准溶液:采用 Aldrich 公司的钠盐标准(纯度≥99.99%)配置1000 mg·L⁻¹的标准贮备液,然后将有机酸置于低温避光处保存,用时稀释。

2.3 阳离子的测定

金属阳离子(K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺):原子吸收法,采用 PE5100PC 型原子吸收分光光度计(PERKIN ELMER, USA)测定;降水中 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 的测量精密度分别为的 4.05%、2.25%、2.18% 和 1.27%。

非金属阳离子(NH₄⁺):纳氏试剂光度法(GB 13580.11-92),采用 Aquamate 系列紫外-可见分光光度计(THERMO-ELECTRON, USA)测定,其测量精密度为 1.81%。

2.4 降水中离子浓度的计算方法

降水的平均 pH 计算方法:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$$

$$[\text{H}^+]_{\text{平均}} = \sum_i (V_i [\text{H}^+]_i) / \sum_i V_i$$

$$\text{pH}_{\text{平均}} = -\lg[\text{H}^+]_{\text{平均}}$$

降水中各离子的雨量加权平均浓度计算公式为^[23]:

$$[X]_{\text{w}} = \sum_i (V_i [X]_i) / \sum_i V_i$$

式中 [H⁺]_i 为每次观测的 [H⁺]_i,由现场测定的 pH 值计算求得,单位 μmol·L⁻¹;V_i 为每场降水对应的降雨量,单位 mm;[X]_i 为每场样品测量的各离子浓度,单位 μmol·L⁻¹;[X]_w 为各离子的雨量加权平均浓度,单位 μmol·L⁻¹。

2.5 统计分析

利用 SPSS 13.0 数理统计软件(Chicago, IL, USA)对降水中有机酸与其他主要阴阳离子成分进行相关性分析。

3 结果与讨论

3.1 有机酸的测定结果

采用离子色谱法对阴离子进行同时测定,测定的离子包括 2 种有机(HCOO⁻、CH₃COO⁻)和 5 种无机阴离子(F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、PO₄³⁻)。降水中甲酸和乙酸的检出率分别为 98.68% 和 93.42%,这表明甲酸和乙酸在降水中存在的普遍性。

测定结果见表 1,遵义地区降水 pH 的年均值为

4.11 [HCOO⁻]_r 和 [CH₃COO⁻]_r 的加权平均值各为 9.29 μmol·L⁻¹ 和 6.47 μmol·L⁻¹,可见遵义市降水中有机酸较为丰富,且甲酸高于乙酸,这接近于美国威尔明顿雨水中(甲酸:9.9 μmol·L⁻¹,乙酸:7.3 μmol·L⁻¹)和喀麦隆南部 Zoétélé 雨水中(甲酸:8.7 μmol·L⁻¹,乙酸:5.4 μmol·L⁻¹)的测量结果^[8,23]。

表 1 遵义地区降水中有机阴离子和 H⁺ 的测定结果

Table 1 LOD(%) and mean concentration of organic anions and H⁺ in rain samples at Zunyi city

项目	[HCOO ⁻] _r	[CH ₃ COO ⁻] _r	H ⁺
LOD/μmol·L ⁻¹	0.11	0.03	—
精密性(RSD)/%	3.10	8.61	1.44
雨量加权平均值/μmol·L ⁻¹	9.29	6.47	77.74
浓度范围/μmol·L ⁻¹	0.15~46.14	0.02~19.11	0.91~758.58

3.2 有机酸在阴离子中的比例

遵义市区降水中有机酸的平均浓度为 15.76 μmol·L⁻¹,占阴离子总量的 4.10%(图 2)。降水中无机阴离子所占比例高达 95.9%,因此遵义地区无机酸是研究降水酸度及离子平衡的重要成分,同时也不能忽视有机酸所起的作用。

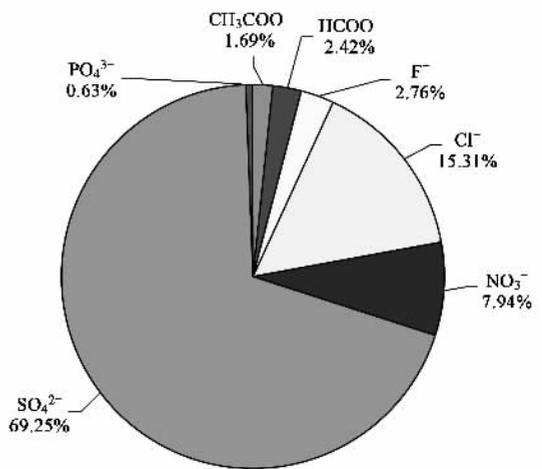


图 2 遵义市降水中有机和无机阴离子比例

Fig. 2 A pie chart of organic and inorganic anions in rain at Zunyi city

3.3 连续降雨过程中有机酸浓度的变化

在连续降雨过程中,由于有机酸具有强亲水性,大气中的有机酸会随着降雨沉降到地面。表 2 给出了 4 次连续降雨过程中雨样的相关参数和有机酸浓度。由表 2 可见,有机酸在 0.52~28.47 μmol·L⁻¹ 之间波动。

通常情况下,在连续降雨初期,有机酸离子的浓度普遍较高。此后,由于大气中大部分有机酸被淋洗

下来,有机酸离子浓度会随着时间的延长而呈下降趋势.由表 2 可知,在这 4 次连续降雨过程中有 2 组(编号 1 和 2)发生这种现象,而遵义市地处山间盆地,有机酸受外源或远距离气团输入的影响很小,这暗示有机酸主要由当地云下水冲刷而来^[2];其余 2 组(编号 3 和 4)的有机酸浓度随着时间的延长而出现上下波动,它们在降雨的中期或后期有所上升,这

表明少数情况下有机酸来自大气远距离的传输.由于降雨初期都发生在夜间,此后的连续降雨时间是在白天,大气中有机酸的输入可能与白天的生物源或人为源的释放有关.

因此,在遵义市连续降雨过程中,在云下水冲刷的作用下,有机酸浓度的变化一般随着降雨时间的延长而降低,有时来自大气远距离的传输.

表 2 遵义地区 4 次连续降雨样品中的参数和有机酸浓度

Table 2 Parameters and concentration of organic anions in time series rain samples collected in Zunyi city during 4 rain events

编号	采集次序	采样时段	持续时间/h	雨强 /mm·h ⁻¹	有机酸/ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	
					[HCOO ⁻] _r	[CH ₃ COO ⁻] _r
1	1	04:51~08:19(2006-05-10)	3.5	3.29	5.50	3.13
	2	08:19~12:30(2006-05-10)	4.2	1.45	7.21	3.06
2	1	03:49~15:00(2006-08-05)	11.2	0.73	12.30	3.24
	2	15:24~15:24(2006-08-05~2006-08-06)	12.0	0.65	4.35	1.01
	3	15:24~02:59(2006-08-06~2006-08-07)	11.6	0.29	2.06	0.52
3	1	04:46~08:00(2006-11-14)	3.2	1.11	19.67	8.28
	2	08:00~12:00(2006-11-14)	4.0	1.17	28.47	15.77
	3	12:00~16:00(2006-11-14)	4.0	1.66	19.07	11.74
4	1	00:40~07:15(2007-04-09)	6.6	0.73	11.00	4.82
	2	07:15~14:20(2007-04-09)	7.1	0.78	15.72	7.05

3.4 降水中甲酸和乙酸的回归分析

在遵义降水的测量结果中,一个主要特点是甲酸的浓度明显高于乙酸.在 [HCOO⁻]_r 和 [CH₃COO⁻]_r 的线形回归图中(如图 3),其斜率为 1.74,截距为 3.02 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;F/A 算术平均值为 1.43,范围在 0.37~15.76 之间,这表明甲酸浓度是乙酸浓度的 1.43 倍,这个值接近于广州白云山降水中的比值 1.82 和广西苗儿山的 1.50^[24],低于美国北部的比值 2^[25,26].F/A 比值较高主要受两方面影响:一是由当地大气中甲酸和乙酸的释放量所决定,二是由于甲酸较乙酸更易溶于降水所致^[2,27],这由它们的有效亨利定律常数所决定[pH=5 时,甲酸:0.75 mol·(L·Pa)⁻¹;乙酸:0.26 mol·(L·Pa)⁻¹]^[27].

由图 3 还可以得知甲酸和乙酸相关系数值为 0.86,这种强烈的正相关表明甲酸和乙酸具有共同的来源或者被共同的物理化学过程所控制.

3.5 遵义降水中有有机酸来源的判定方法和结果

由于遵义地区常年多静风,本研究假设不考虑大气中有机酸的传输现象,大多情况下大气处于“本地平衡”^[7].根据 Fornaro 等^[13]给出的大气有机酸来源的判定界限 (F/A)_g=1,结合气液平衡中的亨利定律便可计算与气相平衡的液相或降水中的有机酸来源的判定界限 (F/A)_{aq}.具体计算方法如下.

由液相中甲酸和乙酸的电离平衡可知:

$$[\text{HCOO}^-][\text{HCOOH}] = K_{\text{HCOOH}}[\text{H}^+] \quad (1)$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{CH}_3\text{COOH}] = K_{\text{CH}_3\text{COOH}}[\text{H}^+] \quad (2)$$

根据亨利定律可得:

$$K_{\text{H1}} = [\text{HCOOH}]p_{\text{HCOOH}} \quad (3)$$

$$K_{\text{H2}} = [\text{CH}_3\text{COOH}]p_{\text{CH}_3\text{COOH}} \quad (4)$$

联立式(1)~(4)可计算判定液相中有有机酸的公式:

$$\begin{aligned} (F/A)_{\text{aq}} &= \frac{[\text{HCOO}^-]_{\text{r}}[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{r}}}{([\text{HCOO}^-]_{\text{r}} + [\text{HCOOH}])} \\ &= \frac{([\text{HCOO}^-]_{\text{r}} + [\text{HCOOH}])}{([\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{r}} + [\text{CH}_3\text{COOH}])} \\ &= (p_{\text{HCOOH}}/p_{\text{CH}_3\text{COOH}}) \cdot (K_{\text{H1}}/K_{\text{H2}}) \cdot \\ &= \frac{[(K_{\text{HCOOH}}[\text{H}^+] + 1)(K_{\text{CH}_3\text{COOH}}[\text{H}^+] + 1)]}{\dots} \end{aligned}$$

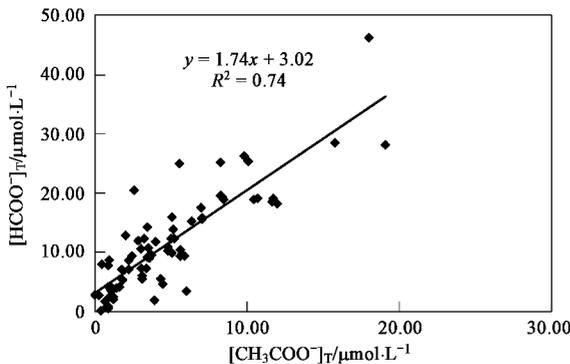


图 3 遵义市降水中 [HCOO⁻]_r 和 [CH₃COO⁻]_r 的线形回归
Fig.3 A linear regression between formate and acetate in Zunyi city

$$= (F/A)_g \cdot (K_{l1}/K_{l2}) \cdot \frac{K_{HCOOH}[H^+] + 1}{K_{CH_3COOH}[H^+] + 1} \quad (5)$$

上述公式中, K_{HCOOH} 、 K_{CH_3COOH} 分别为甲酸、乙酸的电离常数, 各取 $1.77 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $1.76 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (298.15 K)^[28, 29]; K_{l1} 、 K_{l2} 分别为甲酸、乙酸的亨利常数, 各取 $0.055 \text{ mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{Pa})^{-1}$ 、 $0.087 \text{ mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{Pa})^{-1}$ (298.15 K)^[28, 29] $[H^+]$ 为自由氢离子浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 由现场测定的 pH 值求出; $[HCOO^-]_l$ 为液相或降水中甲酸的总浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) $[CH_3COO^-]_l$ 为液相或降水中乙酸的总浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$); p_{HCOOH} 为气相中甲酸气体的分压 (Pa); p_{CH_3COOH} 为气相中乙酸气体的分压 (Pa)。

以 $(F/A)_g = 1$ 作为气相中有机酸的判定界限^[1, 43], 只要测得液相或降水中的 $[H^+]$, 便能计算降水中有有机酸来源的判定界限理论值 $(F/A)_{aq}$ 。当降水中实测的 $F/A > (F/A)_{aq}$ 时, 表明有机酸主要来源于植物的直接释放或碳氢化合物的氧化; 当 $F/A < (F/A)_{aq}$ 时, 则主要来源于人类活动的释放或有机物质的燃烧。

根据气液平衡原理, 利用上述的判定公式, 将遵义地区四季的 $[H^+]$ 代入判定公式中, 可得四季的 $(F/A)_{aq}$ 值, 见表 3。表 3 显示, 遵义市的有机酸的来源存在着季节性差异, 春季和冬季, 有机酸主要来源于人类活动的释放或有机物质的燃烧, 如汽车尾气的排放^[2, 30]、煤的燃烧等^[1], 夏季和秋季, F/A 值高于 $(F/A)_{aq}$ 值, 表明有机酸主要来源于当地的植物释放或碳氢化合物的氧化。

表 3 遵义市降水中不同季节的有机酸来源

Table 3 Seasonal sources for organic acids of rain in Zunyi

季节	$[H^+]$ / $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$(F/A)_{aq}$	F/A	来源判定 ¹⁾
春(3~5月)	31.14	2.72	1.37	1
夏(6~8月)	54.80	2.03	2.50	2
秋(9~11月)	117.64	1.39	1.74	2
冬(12~2月)	122.86	1.36	1.25	1

1) 1 表示有机酸主要来源于人类活动或有机质燃烧, 2 表示有机酸主要来源于植物释放或碳氢化合物的氧化

3.6 遵义降水中有机酸与其他离子的相关关系

为了解有机酸与降水中其他离子间的关系及来源, 本研究对遵义市降水的主要离子进行了相关性分析。

表 4 给出了遵义地区降水中甲酸、乙酸与其他离子之间的相关系数。由表 4 可知, 有机酸离子 ($[HCOO^-]_l$ 和 $[CH_3COO^-]_l$) 之间的相关性 ($r =$

0.86) 明显高于有机酸离子与其他无机离子之间的相关性 ($r < 0.70$)。 $[HCOO^-]_l$ (或 $[CH_3COO^-]_l$) 与 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 都有较显著的相关性, 这暗示它们具有共同的来源。其中, 有机酸与 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 具有更好的相关性, 而 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 主要是来自于人为源, 表明有机酸也主要来源于人为源, 这与前面利用亨利定律判定的春夏秋冬有机酸来源的结果一致。其次, 有机酸与 5 种阳离子 (K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+) 中度相关, 可以推测由于遵义市内有大量的尘埃存在于气溶胶中, 气溶胶作为载体有利于有机酸的富集和搬运, 更有利于经湿沉降进入到雨水中, 这是有机酸的沉降机制之一。而有机酸与 H^+ 的相关性较低, 这是由于降水中的 pH 值是各种碱性和酸性离子成分综合作用的结果, 而有机酸作为弱酸, 对降水酸度有着一定程度的贡献。

表 4 遵义市降水中有机阴离子与其他离子间的相关系数 ($\alpha = 0.05$)

Table 4 Correlation coefficients among organic and inorganic ions of rain in Zunyi ($\alpha = 0.05$)

项目	$[HCOO^-]_l$	$[CH_3COO^-]_l$
$[HCOO^-]_l$	1.00	0.86
Cl^-	0.30	0.07
NO_3^-	0.65	0.46
SO_4^{2-}	0.61	0.37
K^+	0.55	0.40
Na^+	0.60	0.50
Ca^{2+}	0.62	0.38
Mg^{2+}	0.57	0.45
NH_4^+	0.50	0.33
H^+	0.37	0.13

3.7 遵义地区有机酸的来源分析

根据气液平衡原理计算可知, 不同季节下, 遵义降水中的有机酸具有不同的主要贡献因子: 在春季和冬季, 有机酸的来源以人类活动的直接释放为主; 而在夏季和秋季, 则以当地的自然释放为主。

结合遵义市的气候、地理位置以及当地的社会环境, 可以说明遵义市的有机酸具有以下几个方面的主要来源。

遵义市作为全国绿化模范城市, 其森林覆盖率达 37.8%, 植被茂盛, 植物生长过程中的直接释放是有机酸的一个重要来源, 尤其在生长季节^[1, 9], 这也是遵义市夏季和秋季降水中有机酸来源的重要因素。

前人的大量研究表明, 机动车辆燃油的尾气可

直接向大气排放甲酸和乙酸^[2,30]。随着经济的发展,遵义市车辆拥有量呈逐年递增。同时,作为黔北物资集散地和川黔渝交通要塞,外地来遵的车辆、过境车辆递增。这些机动车辆燃油的尾气排放是该地区有机酸的一个重要来源。

遵义市能源以燃煤为主,占能源构成的70%以上。煤的使用主要包括民用和电厂区内的工业消耗。例如,遵义发电厂现有的2台125MW机组,年消耗原煤达75万t;对于民用的燃煤,尽管一部分以电或液化气代替燃煤,但使用燃煤的居民仍然不少,尤其是在燃煤高峰的冬季,这也是冬季有机酸来源的一个重要因素。煤以有机质为主体,主要是指由C、H、O、N、S等元素构成的有机高分子物。而有机物质的燃烧是有机酸的直接来源之一^[1],因此,遵义地区大气中的有机酸也有相当一部分是来源于煤的燃烧,这也是有机酸与NO₃⁻、SO₄²⁻具有高相关性的原因。

采样点位于遵义市红花岗区,周边聚集了许多工厂,工厂会释放大量的有机物,这些有机物经一系列氧化过程会产生有机酸。此外,由于遵义市年均相对湿度达到80%,静风频率为53%,而主要的低分子有机酸具有强亲水性,这为大气中有机酸富集创造了条件。根据遵义气象台的历年观测资料可知,遵义市常年主导风向是东风,次主导风向是东南风。而采样点位于这些工业的下风侧,静风时在工厂附近存积的有机酸,借助东风(或东南风)的影响,将富集的有机酸输送到工业以北的遵义市区。

同时,前人研究发现有机酸是云凝结核的部分来源^[31,32]。由有机酸与碱性阳离子的中度相关可知,由于遵义市区湿度大,加之有机酸如甲酸和乙酸具有弱酸性、强易溶性和表面活力,它们能和当地主要污染物的尘埃结合进入颗粒物中,促进有机酸在颗粒物中的吸附和富集。当发生降水时,有机酸随着颗粒物沉降到地面,这也是遵义地区的大气中有机酸沉降和降水中有有机酸来源的一个主要环境化学过程。

综上所述,遵义降水中的有机酸主要有植物释放、机动车排放、燃煤释放和工厂释放4种来源,而遵义市区的山间盆地地形、高湿度、高静风率和低风速、以尘埃为主的大气污染物和有机酸的短生命周期(几小时至几天)为有机酸来源于当地创造了有利条件。

4 结论

(1) 遵义降水中年均pH值为4.11,甲酸和乙酸

的浓度分别为9.29 μmol·L⁻¹和6.47 μmol·L⁻¹,占阴离子总量的4.10%,表明遵义市酸雨形势仍然严峻,有机酸是降水中的重要组成部分。

(2) 4次连续降雨事件的研究表明,遵义降水中的有机酸主要来自云下冲刷,少数情况下来自大气远距离传输。

(3) 遵义地区降水中有甲酸和乙酸的高相关性($r = 0.86$)说明二者具有共同的来源。

(4) 基于气液平衡理论计算的(F/A)_{aq}值为降水中有有机酸来源的判定提供了很好的参考。根据判定发现,遵义降水中的有机酸春季和冬季主要源于人类活动的释放或有机物质的燃烧;夏季和秋季则主要源于当地植物释放。由于遵义市区位于山间盆地,四周山峦包围,静风频率又高,而且有机酸的生命周期只有几小时至几天,这些地理特征和特殊性质为有机酸来源于本地创造了条件。

致谢:遵义市环境监测中心协助采集本研究的降水样品,在此对环境监测站的工作人员表示衷心的感谢。

参考文献:

- [1] 李心清,秦大河,任贾文,等. 生物有机酸的来源及其测试分析[J]. 冰川冻土, 2000, 22(3): 270-277.
- [2] Kawamura K, Steinberg S, Kaplan I R. Concentrations of monocarboxylic and dicarboxylic acids and aldehydes in southern California wet precipitations: Comparison of urban and nonurban samples and compositional changes during scavenging [J]. Atmospheric Environment, 1996, 30(7): 1035-1052.
- [3] Keene W C, Galloway J N, Holden J D Jr. Measurement of weak organic acidity in precipitation from remote areas of the world [J]. Journal of Geophysical Research, 1983, 88(C9): 5122-5130.
- [4] Likens G E, Keene W C, Miller J M. Chemistry of precipitation from a remote, terrestrial site in Australia [J]. Journal of Geophysical Research, 1987, 92: 13299-13314.
- [5] Sanhueza E, Elbert W, Rondon A. Organic and inorganic acids in rain from a remote site of the Venezuelan savannah [J]. Tellus, 1989, 14(B): 170-176.
- [6] Khare P, Kumari K M, Srivastava S S. Atmospheric formic and acetic acid: a review [J]. Reviews of geophysics, 1999, 37(2): 227-248.
- [7] Helas G, Andreae M O, Hartmann W R. Behavior of atmospheric formic and acetic acid in the presence of hydrometers [J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 1992, 15: 101-115.
- [8] Avery Jr G B, Kieber R J, Witt M, et al. Rainwater monocarboxylic and dicarboxylic acid concentrations in southeastern North Carolina, USA, as a function of air-mass back-trajectory [J]. Atmospheric Environment, 2006, 40(9): 1683-1693.
- [9] Chebbi A, Carlier P. Carboxylic acids in the troposphere,

- occurrence, sources, and sinks: a review [J]. Atmospheric Environment, 1996, **30**(24): 4233-4249.
- [10] Lara L L, Artaxo P, Camargo P B, *et al.* Characterization of organic acids, carbon and nitrogen in rainwater and aerosols in Brazil: from natural biogenic emissions through anthropogenic impacts [J]. Geophysical Research Abstracts, 2005, **7**: 01257.
- [11] da Rocha G O, Allen A G, Cardoso A A. Influence of agricultural biomass burning on aerosol size distribution and dry deposition in southeastern Brazil [J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(14): 5293-5301.
- [12] Mphpeya J N, Pienaar J J, Lacaux C G, *et al.* Precipitation chemistry in semi-arid areas of southern Africa: a case study of a rural and an industrial site [J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 2004, **47**(1): 1-24.
- [13] Fornaro A, Gutz I G R. Wet deposition and related atmospheric chemistry in the Sao Paulo metropolis, Brazil: Part 2-contribution of formic and acetic acids [J]. Atmospheric Environment, 2003, **37**(1): 117-128.
- [14] Grosjean D. Formic acid and acetic acid: emissions, atmospheric formation and dry deposition at two southern California locations [J]. Atmospheric Environment, 1992, **26A**(18): 3279-3286.
- [15] Arlander D W, Coron D R, Farmer J C, *et al.* Gaseous oxygenated hydrocarbons in the remote marine troposphere [J]. Journal of Geophysical Research, 1990, **95**(D10): 16391-16403.
- [16] Andreae M O, Talbot R W, Berresheim H, *et al.* Precipitation chemistry in Central Amazonia [J]. Journal of Geophysical Research, 1990, **95**(D10): 16987-16999.
- [17] Sanhueza E, Figueroa L, Santana M. Atmospheric formic and acetic acids in Venezuela [J]. Atmospheric Environment, 1996, **30**(10-11): 1861-1873.
- [18] Talbot R W, Beecher R C, Harriss R C, *et al.* Atmospheric geochemistry of formic and acetic acids at a mid-latitude temperate site [J]. Journal of Geophysical Research, 1988, **93**(D2): 1638-1652.
- [19] Kumar N, Kulshrestha U C, Khare P, *et al.* Measurements of formic and acetic acid levels in the vapour phase at Dayalbagh, Agra, India [J]. Atmospheric Environment, 1996, **30**(20): 3545-3550.
- [20] Souza S R, Vasconcellos P C, Carvalho L R F. Low molecular weight carboxylic acids in an urban atmosphere: Winter measurements in Sao Paulo City, Brazil [J]. Atmospheric Environment, 1999, **33**(16): 2563-2574.
- [21] Hartmann W R, Santana M, Hermoso M, *et al.* Diurnal cycles of formic and acetic acids in the northern part of the Guayana shield, Venezuela [J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 1991, **13**(1): 63-72.
- [22] 谢尊修. 2006 年遵义市概况及地理概况 [R]. 遵义: 遵义市地方志办公室, 2007. 1-2.
- [23] Sigha-Nkamdjou L, Galy-Lacaux C, Pont V, *et al.* Rainwater chemistry and wet deposition over the equatorial forested ecosystem of Zoéfé (Cameroon) [J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 2003, **46**(2): 173-198.
- [24] 俞绍才, 毕木天, 栗欣, 等. 广州白云山春季降水及广西苗儿山云雾水中有机弱酸的研究 [J]. 环境科学学报, 1991, **11**(1): 25-30.
- [25] Keene W C, Galloway J N. Organic acidity in precipitation of North America [J]. Atmospheric Environment, 1984, **18**(11): 2491-2497.
- [26] Chapman E G, Sklarew D S, Fllickinger J S. Organic acid in springtime Wisconsin precipitation samples [J]. Atmospheric Environment, 1986, **20**(9): 1717-1725.
- [27] Moschonas N, Glavas S. Weak organic acidity in a wet-only precipitation study at a Mediterranean coastal site, Patras, Greece [J]. Atmospheric Research, 2002, **63**(1-2): 147-157.
- [28] Sakugawa H, Kaplan I R, Shepard L S. Measurements of H₂O₂, aldehydes and organic acids in Los Angeles rainwater: Their sources and deposition rates [J]. Atmospheric Environment Part B Urban Atmosphere, 1993, **27**(2): 203-219.
- [29] Seinfeld J H, Pandis S N. Atmospheric chemistry and physics-from air pollution to climate change [M]. New York: Wiley, 1998.
- [30] Kawamura K, Ng L L, Kaplan I R. Determination of organic acids (C1-C10) in the atmosphere, motor-exhausts and engine oils [J]. Environmental Science & Technology, 1985, **19**: 1082-1086.
- [31] Yu S. Role of organic acids (formic, acetic, pyruvic and oxalic) in the formation of cloud condensation nuclei (CCN): a review [J]. Atmospheric Research, 2000, **53**(4): 185-217.
- [32] 陶俊, 刘兰玉, 陈克军. 有机酸对云凝结核形成的影响 [J]. 四川环境, 2003, **22**(6): 17-19.