

我国 14 个站点降水中甲酸和乙酸浓度及对酸性的贡献

何晓欢^{1,2}, 徐晓斌^{1*}, 于晓岚¹, 汤洁¹

(1. 中国气象科学研究院大气成分观测与服务研究中心中国气象局大气化学重点开放实验室, 北京 100081; 2. 气象出版社, 北京 100081)

摘要:为了较全面地掌握我国大气降水中有有机酸含量及其对降水酸性的贡献, 于 2007 年全年在我国 14 个区域代表性较好的站点采集了降水样品, 利用离子交换色谱法分析了样品中的甲酸和乙酸 2 种重要有机酸的浓度, 对所得各站数据进行了统计分析, 计算了 2 种酸的湿沉降通量和对降水酸性的相对贡献. 观测到的 14 个站点甲酸和乙酸平均浓度范围分别为 0.96~3.43 $\mu\text{mol/L}$ 和 0~5.13 $\mu\text{mol/L}$, 接近国外偏远地区观测结果, 也接近我国过去短期观测结果的低端值. 比较显示, 偏远地区有机酸含量低于城市附近地区. 估算的甲酸和乙酸湿沉降通量范围分别为 0.38~4.18 $\text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ 和 0.06~5.87 $\text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$, 南方站点有机酸湿沉降通量大于北方. 有机酸对降水酸性的贡献范围是 0.02%~51.6%, 总平均贡献为 2.95%, 这一结果表明, 虽然我国酸雨主要是硫、氮排放造成的, 但有机酸在部分地区及部分时段甚至有很显著的致酸作用, 应该成为酸雨观测研究内容之一.

关键词: 酸性降水; 甲酸; 乙酸; 浓度; 湿沉降通量; 酸度贡献

中图分类号: X517 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)04-0858-07

Concentrations and Acidity Contributions of Acetate and Formate in Precipitation at 14 Stations of China

HE Xiao-huan^{1,2}, XU Xiao-bin¹, YU Xiao-lan¹, TANG Jie¹

(1. Key Laboratory for Atmospheric Chemistry, China Meteorological Administration, Centre for Atmosphere Watch and Services, Chinese Academy of Meteorological Sciences, Beijing 100081, China; 2. China Meteorological Press, Beijing 100081, China)

Abstract: To investigate the concentrations of organic acids in precipitation in China and their contributions to the total acidity of precipitation, samples were taken at 14 stations of regional representativeness in 2007 and analyzed for acetate and formate using ion chromatography. In this paper, data of acetate and formate in precipitation at 14 stations are presented, wet depositions of these organic acids are calculated, and contributions of them to the total free acidity (TFA) of precipitation are estimated. Based on the measurements, the mean concentrations of formate at different stations were in the range of 0.96-3.43 $\mu\text{mol/L}$, and those of acetate in the range of 0-5.13 $\mu\text{mol/L}$, close to the levels at remote sites in other countries and at the lower ends of concentration ranges from previous measurements in China. Comparisons indicate that the concentrations of the organic acids at remote sites are lower than those at sites in the vicinity of urban areas. The annual wet depositions of formate and acetate were estimated to be in the ranges of 0.38-4.18 $\text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ and 0.06-5.87 $\text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$, respectively, with larger depositions in southern China and smaller depositions in northern China. The relative contributions of the two organic acids to the TFA of precipitation were estimated to be in the range of 0.02%-51.6%, with an overall average of 2.95%. This suggests that although acid rain in China is mainly caused by emissions of sulfur and nitrogen oxides, organic acids can significantly contribute to the acidification of precipitation in some regions and during some periods, hence need to be included in observational studies of acid rain.

Key words: acid rain; formate; acetate; concentrations; wet depositions; acidity contributions

酸雨是当前全球重要环境问题之一, 它会使湖泊、河流和土壤酸化, 造成森林大面积死亡, 影响农业生态系统, 腐蚀建筑物、文物古迹、金属材料等, 同时会危害人体健康, 对生态环境和经济发展造成很大的影响^[1]. 对降水成分的长期研究中多关注于降水中的无机组分, 有机组分关注相对较少. 最初对降水中有有机酸进行研究的是 Galloway 等^[2]于 1976 年首次发表了纽约降水中多次测到挥发性有机酸的报告. 迄今为止, 对于降水中有有机酸的研究总体十分有

限. 国外主要在美国、西班牙、希腊、印度等国开展过降水中有有机酸的研究^[3-6]. 研究大多关注于降水中有有机酸存在的试验确定, 有机酸的种类、浓度及分布特征, 由降水中各成分间的相关关系推断有机酸可

收稿日期: 2009-05-28; 修订日期: 2009-09-28

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2005CB422202); 人事部“高层次留学人才回国”项目

作者简介: 何晓欢(1983~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气化学. E-mail: he_xiaohuan@126.com

* 通讯联系人, E-mail: xuxb@cma.cma.gov.cn

能的源汇 ,探讨其形成机制、对酸度的贡献 ,以及有机酸与其他大气中活性成分的相关关系. 研究发现 ,在远离人类影响的区域 ,普遍存在于大气对流层中的有机酸导致云水呈明显的酸性. 在对流层中有许多种有机酸 ,而其中甲酸和乙酸的浓度占主导^[7] ,对美国北卡罗莱纳^[8]降水研究中发现 ,甲酸和乙酸含量是最丰富的 ,占总有机酸含量的 75% ,研究它们对于评估降水中有机酸的作用具有很强的代表性.

我国大约于 20 世纪 80 年代开始降水中有有机酸的观测研究. 除了早期在相对偏僻的华南山区开展了观测^[9]之外 ,其他观测主要在北京^[10]、深圳^[11]、贵阳^[12]和厦门^[13]等城市地区进行 ,重点针对降水中有有机酸的种类、浓度水平、来源及酸度贡献等进行了一系列研究. 这些工作加深了对上述地区降水中有有机酸的水平和作用的认识 ,但是大多属于短期和零散的观测研究. 鉴于有机物在降水化学中的重要作用 ,有必要开展深入研究^[14]. 本实验报道了 2007 年全年我国 14 个站点降水中甲酸和乙酸 2 种重要有机酸的大范围观测与分析结果 ,旨在揭示其大范围分布以及对降水酸度的贡献.

1 材料与方法

1.1 观测地点

观测工作选择在中国的东北、华北、青藏高原、华东、华中、西南和华南区域的 14 个站点进行. 各站点的地理位置信息见表 1. 其中 ,瓦里关为全球大气本底站 ,龙凤山、上甸子和临安是区域大气本底站 ,均为世界气象组织全球大气观测(WMO/GAW)网成员站和我国大气成分本底国家野外站 ,远离较强

人为污染源 ,可代表较大范围的大气平均状况. 其它站点也多处于较为偏僻的山区或农村地区 ,受人为污染相对较小 ,而且绝大部分站点都处在我国酸雨区内 ,可用于取得我国酸雨区内的区域代表性较好的降水化学和相关气体成分数据.

1.2 样品采集、保存与运输

为了采集足够的样品 ,采用统一配发的干洁聚乙烯采样桶(高 480 mm ,上口内径 395 mm ,下口内径 300 mm)收集降水样品. 样品采集过程严格按照中国气象局《酸雨观测业务规范》^[15]进行. 在有降水日每日最多采集 1 个日平均样品 ,日界点为 08 00. 采集过程中 ,如降水停止 ,要用干洁桶盖将采样桶盖好并取回到实验室 ,以防干沉降污染和降水样品蒸发. 将采集后的降水样品转移到配发的 100 mL 干洁高压聚乙烯瓶中. 为防止样品中的有机成分被微生物分解 ,需要加入防腐剂作为样品保护剂. 本研究参考了世界气象组织的操作规程 ,同时对一些防腐剂的效果进行了试验 ,最后选择三氯甲烷作为保护剂 ,其保护效果为 50 d 左右甲酸和乙酸的损失大约只有 12% 和 3% . 具体样品保存操作是 ,向样品中滴入约 0.5 mL 三氯甲烷 ,密封、记录后放入冰箱(4℃)保存. 降水 pH 值和电导率测定在各站实验室中进行. 每月将样品用车载保温箱寄送到实验室进行分析.

1.3 分析方法

降水中的 F⁻、CH₃COO⁻、HCOO⁻、Cl⁻、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 等离子分析采用了美国戴安公司的 DX-500 型离子色谱仪. 离子色谱仪配备 AS11 型阴离子交换柱 4 mm × 250mm、AG11 型阴离子保护柱 4 mm × 50mm、ASRS-ULTRA II 4-mm 型阴离子抑制器、CD 20 型电导检测器和 GP 40 四元梯度泵. 采用 PEAKNET 4.2 或 5.2 工作站控制系统运行并采集处理数据.

为了适应同时分析无机阴离子和有机酸根的需要 ,建立了梯度淋洗法离子色谱分析条件. 淋洗液为去离子水和氢氧化钠(20 mmol/L)组成 ,流速为 1.2 mL/min ,分析时间为 22.5 min ,淋洗液浓度从 0.4 mmol/L 上升到 10.6 mmol/L ,从而达到使甲酸、乙酸以及其它无机离子相对快速分离和准确检测的目的. 通过 9 次降水样品重复试验和 3 次标准加入试验^[16] ,计算了所建立分析方法的标准偏差、检测下限和回收率 ,结果列于表 2. 可以看出 ,各离子重复测量的相对标准偏差均小于 2% ,检测限也比通常降水样品中所含各成分浓度约低一个量级 ,回收

表 1 观测站点
Table 1 Observation sites

位置	区域观测站点	纬度(N)	经度(E)	海拔/m
东北区域	龙凤山	44°44′	127°36′	331
华北区域	上甸子	40°39′	117°07′	293
	南宫	37°22′	115°23′	274
	侯马	35°39′	111°22′	434
青藏区域	瓦里关	36°18′	100°54′	3 810
华东区域	淮安	33°38′	117°09′	144
	临安	30°18′	119°44′	139
华中区域	庐山	29°35′	115°59′	1 165
	郴州	25°48′	113°02′	185
西南区域	奉节	31°03′	109°30′	607
	峨眉	29°31′	103°20′	3 047
	凯里	26°36′	107°59′	720
华南区域	梅县	24°16′	116°06′	88
	电白	21°30′	111°00′	118

表 2 梯度淋洗分析方法的标准偏差、检测下限和回收率

Table 2 Standard deviations , detection limits , and recoveries for different ions analyzed using the gradient elution ion chromatography

项目	F ⁻	CH ₃ COO ⁻	HCOO ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺
标准偏差/%	0.1	0.4	0.6	0.4	0.3	1.1	1.5
检测下限/ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0.093	0.127	0.280	0.235	0.102	0.226	1.48
回收率/%	99.6	107.7	103.7	92.9	99.8	94.5	106.5

率约在(100 ± 8)% 范围内波动 ,可 满 足 试 验 需要.

2 结果与讨论

2.1 甲酸和乙酸浓度水平

试验分析了 2007 年全年表 1 所列 14 个站点的降水样品 ,并对所得降水分析结果的有机酸数据进行了统计 ,结果列于表 3. 在全年观测中 ,一共收集到降水样品1 315个 ,其中检测到甲酸存在的样品有 590 个 ,检测到降水中含有乙酸的样品有 213 个 ,各 占 总 降 水 样 品 的 44. 9% 和 16. 2% . 根据分析数据 ,降水中主要存在的是无机离子 ,甲酸和乙酸的降水量加权平均浓度在其中所占比例不大 ,甲酸所占比例范围是 0. 18% ~ 1. 37% ,乙酸所占比例范围是 0. 00% ~ 2. 45% . 降水样品中测出甲酸和乙酸的次数呈现由北向南逐渐增加而后又相对减少的趋势.

如果以淮安和临安作为南北方站点的分界线 ,明显可见南方降水中检测到甲酸或乙酸存在的样品较多 . 除上甸子和电白外 ,甲酸出现次数远远大于乙酸 ,且多数站点甲酸平均浓度高于乙酸平均浓度 . 甲酸平均浓度范围是 0. 96 ~ 3. 43 $\mu\text{mol/L}$,乙酸平均浓度范围是 0. 00 ~ 5. 13 $\mu\text{mol/L}$. 有机酸虽然浓度低 ,但是它们对于降水酸性的贡献却是不容忽视的^[7] . 各站点甲酸平均浓度除瓦里关站相对较低外 ,其它站点维持在同一个量级上 ,总体看来差别不大 . 临安站甲酸全年平均浓度最高 ,为 3. 43 $\mu\text{mol/L}$,大约是平均浓度最低的瓦里关的 3. 6 倍 ,此外 ,郴州、奉节、上甸子站甲酸浓度也较高 . 就降水中乙酸平均浓度而言 ,电白站乙酸平均浓度最高 ,达 5. 13 $\mu\text{mol/L}$,奉节、郴州、淮安站乙酸平均浓度相对较高 ,北方多数站点乙酸浓度较低 ,其中侯马站所有降水中未能检测出乙酸.

表 3 2007 年我国 14 个站点降水中有有机酸观测结果

Table 3 Observed precipitation-weighted annual mean concentrations of acetic and formic acids in precipitation at 14 sites in China in 2007

站点	总降水次数	检测到的 甲酸次数	检测到的 乙酸次数	乙酸降水量加权平均 浓度/ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	甲酸降水量加权 平均浓度/ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
龙凤山	81	37	3	0. 14	1. 68
上甸子	50	3	5	0. 28	2. 97
南 宫	58	19	2	0. 30	1. 51
侯 马	63	21	0	0. 00	1. 77
瓦里关	99	17	9	0. 82	0. 96
淮 安	72	20	13	2. 00	1. 68
临 安	97	73	21	1. 03	3. 43
庐 山	121	66	20	0. 97	1. 61
郴 州	99	73	22	2. 23	3. 25
奉 节	96	47	26	3. 14	3. 18
峨 眉	165	59	23	1. 01	2. 44
凯 里	127	76	20	1. 82	2. 47
梅 县	107	42	6	0. 58	1. 13
电 白	80	37	43	5. 13	1. 64

所得样品数据与国内外相关研究(表 4)比较发现 ,14 个站点甲酸和乙酸平均浓度范围与国内外多数研究结果基本处于同一量级 ,但略小于各历史研究中的有机酸浓度 ,可能与本研究所涉及站点多处于远离较强人类活动影响的偏远或农村地区有关 . 在印度偏远地区的研究^[6]中甲酸和乙酸的平均浓度分别是 5. 4 $\mu\text{mol/L}$ 和 4. 8 $\mu\text{mol/L}$,而巴西城市区

域的研究^[17]中甲酸和乙酸的平均浓度分别高达 17 $\mu\text{mol/L}$ 和 8. 9 $\mu\text{mol/L}$. 同时将所得分析数据与相近区域历史数据对比也可以说明一定问题 . 如北京 2003 年城市降水中甲酸和乙酸的平均浓度分别是 4. 62 $\mu\text{mol/L}$ 和 4. 60 $\mu\text{mol/L}$ ^[10] ,而位于北京偏远地区的上甸子大气本底站 2007 年 2 种有机酸的平均浓度分别是 0. 28 $\mu\text{mol/L}$ 和 2. 97 $\mu\text{mol/L}$,低于城市

降水数据 ,离贵阳 100 km 外的凯里站降水甲酸和乙酸浓度水平远低于贵阳的城市降水中的甲酸和乙酸浓度 ,后者 2005 ~ 2006 年浓度水平分别达到 99.96 $\mu\text{mol/L}$ 和 89.8 $\mu\text{mol/L}$,与 20 a 前数据比较有大幅升高^[12 ,18] ,徐刚等^[12] 推测是由于 20 a 间经济高速发展 ,人类活动影响、人为源的大量排放致使形成此现象. 本研究的数据在一定程度上说明了人为排放对 2 种有机酸的影响 ,但是 ,降水中有机酸与地理位

置、植被、气象条件等多种因素关系密切 ,不能简单用人为排放来解释. 例如 ,深圳与电白都处于我国广东沿海地区 ,前者属于大城市 ,后者属于农村地区 ,深圳 2004 ~ 2005 年降水中甲酸和乙酸的平均浓度分别是 5.22 $\mu\text{mol/L}$ 和 2.88 $\mu\text{mol/L}$ ^[11] ,而电白 2007 年降水中甲酸和乙酸的平均浓度分别为 5.13 $\mu\text{mol/L}$ 和 1.64 $\mu\text{mol/L}$,浓度水平基本相当 ,并未呈现出很大的差别.

表 4 世界不同区域观测到的降水甲酸、乙酸浓度

Table 4 Concentrations of formic and acetic acids observed in precipitation in different areas of the world

观测地点	地点类型	观测时间	浓度/ $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	
			甲酸	乙酸
美国洛杉矶 ^[3]	城市区域	1981 ~ 1984	6. 5	5. 6
美国北卡罗莱纳 ^[8]		1996 ~ 1998	9. 9	7. 3
巴西圣保罗 ^[17]		2000	17	8. 9
中国兰州 ^[19]		1990	6. 89 ~ 36. 2	8. 47 ~ 15. 4
闽南三角洲 ^[20]		1991	5. 67	2. 91
中国北京 ^[10]		2003	4. 62	4. 60
中国深圳 ^[11]		2004 ~ 2005	5. 22	2. 88
中国贵阳 ^[12 ,18]		1986 ~ 1989	4. 57 ~ 13. 2	8. 89 ~ 50. 6
		2005 ~ 2006	4. 44 ~ 99. 96	10. 2 ~ 89. 8
印度阿格拉和哥帕尔普尔 ^[6]		1995 ~ 1996	5. 4	4. 8
西班牙 ^[4]	偏远地区	1996 ~ 997	非生长季节 2. 8 生长季节 :12. 7	非生长季节 3. 0 生长季节 :15. 4
新西兰 ^[21]	海岸区域	1999 ~ 2000	1. 5	1. 5
希腊佩特雷 ^[5]		2000 ~ 2001	3. 77	4. 8
中国广州白云山 ^[9]	森林区域	1988	7. 26 ~ 29. 1	1. 84 ~ 20. 0
卡麦隆 ^[22]		1996 ~ 2000	8. 7	5. 4
科特迪瓦 ^[23]	湿热带草原	1995 ~ 2002	11. 1	6
尼日尔 ^[24]	干热带草原	1994 ~ 2005	8. 0	5. 2
美国弗吉尼亚中部 ^[25]	其它区域	1983	18. 7	7. 58
德国 ^[26]		1989	27. 2	14. 4

图 1 是根据表 3 中所列出的各站甲酸和乙酸雨量加权平均浓度数据绘制两者的空间分布图. 从图 1 并不能看出甲酸平均浓度在我国东西或南北方向上的明显总体趋势 ,但是乙酸平均浓度呈现出南方相对较高的趋势.

2.2 甲酸和乙酸湿沉降通量

湿沉降通量是降水中物质浓度与降水量的乘积 ,它表示的是单位地表面积、单位时间所接受的降水中所含有的某种物质的量. 在研究中 ,甲酸和乙酸湿沉降通量表示的是各站点单位面积、一年或一个季节通过降水沉降到地表的甲酸和乙酸总量. 根据试验取得的浓度和降水量数据计算了各站甲酸和乙酸湿沉降通量 ,结果列于表 5.

从表 5 所列的各站甲酸和乙酸湿沉降通量值看 ,甲酸湿沉降通量最低的是瓦里关站 ,为 0.38 $\text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$,最高的是郴州站 ,为 4.74

$\text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$,后者是前者的 12.4 倍 ,全部站点平均甲酸湿沉降通量为 2.19 $\text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$;乙酸湿沉降通量除去在样品中没有测得乙酸存在的侯马站外 ,最低的站点是龙凤山 ,为 0.06 $\text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$,最高的站点是电白站 5.87 $\text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$,相差近 100 倍. 在表 3 中所列各站的甲酸的平均浓度可看出 ,瓦里关甲酸年平均浓度是 0.96 $\mu\text{mol/L}$,郴州站降水中甲酸平均浓度是 3.25 $\mu\text{mol/L}$,不到瓦里关站甲酸平均浓度的 4 倍 ,但是郴州站样品中检测到甲酸的样品降水量总和是 1053.7 mm ,约为瓦里关站相应年降水量的 19 倍 ,所以高降水量是造成郴州站出现甲酸湿沉降通量高值的主要原因 ;同样原因造成了电白站乙酸湿沉降通量高值. 同时也可看出南方站点 2 种有机酸湿沉降比北方站点要高很多 ,主要是由于南方站点有机酸浓度略高并且降水量更高.

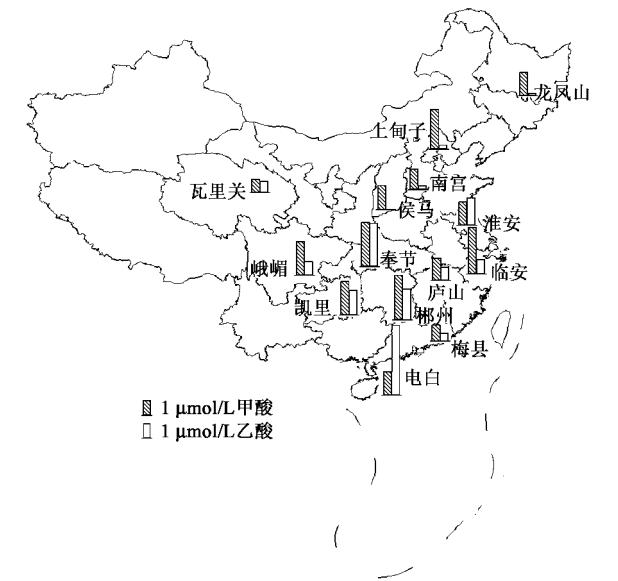


图1 甲酸和乙酸雨量加权平均浓度空间分布图
Fig.1 Spatial distribution of the precipitation-weighted annual mean concentrations of acetic and formic acids

尽管降水中甲酸和乙酸总浓度只相当于硫酸根和硝酸根浓度的1%~30%^[27],但降水中还存在其它有机成分,有机成分沉降的空间分布与其它成分也不完全一致,由于目前在生态系统影响评估方面基本只考虑降水中的无机成分^[28-29],降水有机成分对生态系统的长期影响目前尚不清楚。

2.3 甲酸和乙酸对降水酸性的贡献

为了了解降水中甲酸和乙酸对我国不同区域降

水酸度的影响程度,这里探讨有机酸的自由酸浓度以及对总自由酸度(total free acidity,TFA)^[7]的贡献。一元有机酸的自由酸浓度由下式计算^[11]:

[A⁻] = (K[M]) / (K + [H⁺]) (1)

式中[A⁻]为甲酸或乙酸的自由酸浓度[M]是离子色谱法测出的甲酸或乙酸的浓度(μmol/L);[H⁺]是自由氢离子浓度(μmol/L);K是有机酸电离平衡常数,甲、乙酸分别取1.78×10⁻⁴mol/L,1.75×10⁻⁵mol/L^[30]。降水中TFA的计算方法为^[11]:

TFA = 2[SO₄²⁻] + [NO₃⁻] + [Cl⁻] + [A⁻] (2)

因此,降水中有有机酸对TFA的贡献(%)=[A⁻]×100%/TFA,结果见表6。

因瓦里关站只有1个样品pH值介于5.0~5.6之间(见表7),且此样品并无有机酸检测出,因此瓦里关站有机酸对自由酸度贡献没有在表6中列出。根据表6数据,各站点有机酸对于自由酸贡献变化范围很大,介于0.02%~51.6%之间,各站总平均贡献为2.95%。有机酸对降水酸性贡献平均值最大的是奉节站,达6.90%,侯马站最低,为0.70%,电白、峨眉、淮安站的贡献平均值也在4%以上。在临安、庐山、郴州等强酸性降水样品较多的站点(见表7),有机酸对降水酸度贡献相对较小,其作用因强致酸物质削弱。各站点的差异与其所处区域有机酸和无机强酸前体物排放强度及相对比例有关。

表5 2007年各站点甲酸和乙酸湿沉降通量
Table 5 Wet depositions of formate and acetate at different sites in 2007

地点	含甲酸的样品降水量 总和/mm	甲酸沉降通量 /mmol·(m ² ·a) ⁻¹	含乙酸的样品降水量 总和/mm	乙酸沉降通量 /mmol·(m ² ·a) ⁻¹
龙凤山	174.3	0.72	7.0	0.06
上甸子	302.1	1.39	12.3	0.13
南宫	164.1	0.72	16.1	0.13
侯马	196.9	1.02		
瓦里关	55.9	0.38	23.3	0.33
淮安	372.0	1.96	228.0	2.33
临安	784.0	4.18	150.6	1.25
庐山	468.9	2.08	169.1	1.26
郴州	1053.7	4.74	303.2	3.26
奉节	472.6	3.40	345.6	3.36
峨眉	515.6	3.65	122.7	1.51
凯里	603.0	3.01	199.5	2.22
梅县	348.5	1.58	91.6	0.81
电白	380.7	1.87	492.0	5.87
平均值		2.19		1.61

表 6 各站点甲酸和乙酸对降水中自由酸的贡献范围及平均值
Table 6 Contributions of organics to TFA in rainwater at different sites

地点	有机酸(甲酸和乙酸)自由酸度贡献	
	贡献范围/%	平均值/%
龙凤山	0.19 ~ 13.0	3.47
上甸子	0.17 ~ 4.61	1.28
南宫	0.06 ~ 7.90	1.67
侯马	0.12 ~ 2.35	0.70
淮安	0.74 ~ 13.7	4.54
临安	0.02 ~ 21.7	1.64
庐山	0.09 ~ 7.23	1.25
郴州	0.05 ~ 10.4	1.24
奉节	0.21 ~ 47.1	6.90
峨眉	0.28 ~ 51.6	5.06
凯里	0.03 ~ 12.1	1.47
梅县	0.30 ~ 8.76	2.51
电白	0.35 ~ 35.0	6.67
平均值		2.95

表 7 各站点降水 pH 值范围统计

Table 7 Statistics of the pH values in precipitation at different sites

地点	样品总数 /个	样品 pH < 4.0 /个	4.0 ≤ 样品 pH < 4.5 /个	4.5 ≤ 样品 pH < 5.0 /个	5.0 ≤ 样品 pH < 5.6 /个	5.6 ≤ 样品 pH < 6.0 /个	样品 pH > 6.0 /个
龙凤山	72	2	17	14	10	12	17
上甸子	44	8	6	9	3	2	16
南宫	58	4	6	7	11	8	22
侯马	59	13	11	8	13	3	11
瓦里关	81	0	0	0	1	1	79
淮安	72	1	9	8	12	7	35
临安	97	68	22	4	0	0	3
庐山	121	67	25	12	14	2	1
郴州	99	74	8	7	3	4	3
奉节	81	20	24	12	11	4	10
峨眉	142	1	25	37	28	16	35
凯里	106	31	53	12	4	3	3
梅县	101	0	15	21	11	13	41
电白	76	8	18	9	15	8	18

3 结论

(1) 2007 年全年我国 14 个站点降水样品中 , 甲酸和乙酸的出现频次分别是 44.9% 和 16.2% , 甲酸平均浓度范围是 0.96 ~ 3.43 μmol/L , 乙酸平均浓度范围是 0.00 ~ 5.13 μmol/L , 略低于国内外相关研究历史数据 , 且偏远地区观测值小于城市地区. 甲酸湿沉降通量范围是 0.38 ~ 4.74 mmol/(m² · a) , 乙酸湿沉降通量范围是 0.06 ~ 5.87 mmol/(m² · a) , 南方站点有机酸湿沉降通量大于北方 , 主要是南方降水量大所致. 2 种有机酸对降水酸度的贡献范围为 0.02% ~ 51.6% , 总平均值为 2.95% , 其中在奉节、电白、峨眉和淮安的平均贡献均超过 4% , 这说明 , 虽然我国酸雨主要是硫、氮排放造成的 , 但有机酸对于增加我国降水酸度的作用

类似的研究针对全球其他地方也开展过 , 西班牙相关研究中甲酸和乙酸对降水自由酸度贡献分别为 9.4% 和 5.2%^[4] ; 希腊两酸对自由酸度的贡献分别为 17.0% 和 20.0%^[5] ; 广西苗儿山云雾水中有机酸对自由酸度的贡献平均值为 50.8% ; 广州白云山雨水中的平均值为 13.8%^[9] ; 厦门降水中的平均值为 66.3%^[13] ; 深圳^[11] 城市降水研究中有有机酸对自由酸度的贡献为 5% , 同样位于广东沿海地区的电白有机酸对自由酸度的贡献为 6.67% , 略高于城市中有有机酸对降水酸性的贡献. 从文献和本研究的数据可见 , 无论国外还是我国 , 降水中有有机酸对于自由酸度都有一定贡献 , 其致酸作用是不容忽视的 , 因此 , 在酸雨观测与研究中有有机酸应该成为重要内容.

是不容忽视的 , 在部分地区和部分时段甚至有很显著的作用.

(2) 本项工作首次涉及我国大范围降水中有有机酸的同期观测研究 , 目前取得的 1 a 同步观测数据已初步揭示我国不同区域降水中有有机酸的总体特征. 在取得更多数据后 , 将能更好地了解我国降水中有有机酸的含量和时空变化规律 , 更全面地认识有机酸对降水酸性的贡献、降水中有有机酸的源汇及其转化机制 , 更好地为制定酸雨控制对策提供科学依据.

致谢 : 感谢瓦里关本底站、龙凤山本底站、上甸子本底站、临安本底站、南宫气象站、侯马气象站、淮安气象站、庐山气象站、郴州气象站、奉节气象站、峨眉气象站、凯里气象站、梅县气象站和电白气象站工作人员协助采集、保存和运送降水样品 ; 感谢王淑凤和程红兵的后勤支持.

参考文献：

[1] 齐文超 ,席俊清 ,汪国志 ,等. 酸雨研究的现状和发展趋势 [J]. 中国环境监测 ,2002 ,**18**(1) :6-11.

[2] Galloway J N , Likens G E , Edgerton E S , *et al.* Acid precipitation in the Northeastern United States : pH and acidity [J]. Science ,1976 ,**194** :722-724.

[3] Kawamura K , Steinberg S , Lai N , *et al.* Wet deposition of low molecular weight mono-and di-carboxylic acids , aldehydes and inorganic species in Los Angeles [J]. Atmos Environ ,2001 ,**35** (23) :3917-3926.

[4] Pena R M , Garcia S , Herrero C , *et al.* Organic acids and aldehydes in rainwater in a northwest region of Spain [J]. Atmos Environ ,2002 ,**36**(34) :5277-5288.

[5] Moschonas N , Glavas S. Weak organic acidity in a wet-only precipitation study at a Mediterranean coastal site , Patras , Greece [J]. Atmos Res ,2002 ,**63**(1-2) :147-157.

[6] Khare P , Satsangi S G , Kumar N , *et al.* HCHO , HCOOH and CH₃COOH in air and rain water at a rural tropical site in north central India [J]. Atmos Environ ,1997 ,**31**(23) :3867-3875.

[7] Keene W C , Galloway J N , Holden J D. Measurement of weak organic acidity in precipitation from remote areas of the world [J]. J Geophys Res ,1983 ,**88**(9) :5122-5130.

[8] Avery B G , Kieber J R , Witt M , *et al.* Rainwater monocarboxylic and dicarboxylic acid concentrations in southeastern North Carolina , USA , as a function of air-mass back-trajectory [J]. Atmos Environ ,2006 ,**40**(9) :1683-1693.

[9] 俞绍才 ,毕木天 ,贾欣 ,等. 广州白云山春季降水及广西苗儿山云雾中有机弱酸的研究 [J]. 环境科学学报 ,1991 ,**11** (1) :25-30.

[10] 胡敏 ,张静 ,吴志军 ,等. 北京降水化学组成特征及其对大气颗粒物的去除作用 [J]. 中国科学(B) ,2005 ,**35**(2) :169-176.

[11] 刘辰 ,何凌燕 ,牛彧文 ,等. 深圳降水中低分子量有机酸对降雨酸性的贡献 [J]. 环境科学研究 ,2007 ,**20**(5) :20-25.

[12] 徐刚 ,李心清 ,黄荣生 ,等. 贵阳市区大气降水中有机的研究 [J]. 地球与环境 ,2007 ,**35**(1) :46-50.

[13] 俞绍才 ,蔡小平 ,陈泽面. 厦门海洋性酸雨中有机弱酸的研究 [J]. 上海环境科学 ,1992 , (12) :30-32.

[14] 王文兴 ,许鹏举. 中国大气降水化学研究进展 [J]. 化学进展 ,2009 ,**21**(2/3) :266-281.

[15] 中国气象局. 酸雨观测业务规范 [M]. 北京 :气象出版社 ,2005.

[16] 张曙光 ,王金玲 ,曾永 ,等. 水环境检测机构计量认证质量体系文件编写指南 [M]. 北京 :黄河水利出版社 ,2006. 40.

[17] Fornaro A , Gutz G R I. Wet deposition and related atmospheric chemistry in the São Paulo metropolis , Brazil : Part 2-contribution of formic and acetic acids [J]. Atmos Environ ,2003 ,**37**(1) :117-128.

[18] 陈宗良 ,王玉保 ,陆妙琴 ,等. 大气有机物在酸雨形成中的作用 [J]. 环境化学 ,1991 ,**10**(1) :1-13.

[19] 张宁. 兰州市区降水中有有机酸研究 [J]. 水科学进展 ,1993 ,**4**(2) :135-140.

[20] Yu S , Gao C , Cheng Z , *et al.* An analysis of chemical composition of different rain types in ' Minnan Golden Triangle ' region in the southeastern coast of China [J]. Atmos Res ,1998 ,**47-48** :245-269.

[21] Kieber J R , Peake B , Willey D J , *et al.* Dissolved organic carbon and organic acids in coastal New Zealand rainwater [J]. Atmos Environ ,2002 ,**36**(21) :3557-3563.

[22] Sigha-Nkamdjou L , Galy-Lacaux C , Pont V , *et al.* Rainwater chemistry and wet deposition over the equatorial forested ecosystem of Zoétélé (Cameroon) [J]. J Atmos Chem ,2003 ,**46**(2) :173-198.

[23] Yoboué V , Galy-Lacaux C , Lacaux J P , *et al.* Rainwater chemistry and wet deposition over the wet savanna ecosystem of Lamto (Côte d ' Ivoire) [J]. J Atmos Chem ,2005 ,**52**(2) :117-141.

[24] Lacaux G C , Laouali D , Descroix L , *et al.* Long term precipitation chemistry and wet deposition in a remote dry savanna site in Africa(Niger) [J]. Atmos Chem Phys ,2009 ,**9** :1579-1595.

[25] Keene W C , Galloway J N. Organic acidity in precipitation of North America [J]. Atmos Environ ,1984 ,**18** :2491-2497.

[26] Winkler D H , Levsen K. Low molecular weight organic acids in rain water [J]. Fresenius' J Anal Chem ,1989 ,**333**(7) :716.

[27] 何晓欢. 降水中甲酸乙酸的观测研究 [D]. 北京 :中国气象科学研究院 ,2008.

[28] 段雷 ,郝吉明 ,谢绍东 ,等. 用稳态法确定中国土壤的硫沉降和氮沉降临界负荷 [J]. 环境科学 ,2002 ,**23**(2) :7-12.

[29] 谢绍东 ,郝吉明 ,周中平. 稳态法确定酸沉降临界负荷的基本理论探讨 [J]. 环境科学 ,1997 ,**18**(4) :5-9.

[30] 华彤文 ,杨骏英 ,陈景祖 ,等. 普通化学原理 [M]. (第二版). 北京 :北京大学出版社 ,2004. 151-152.