

贵阳市区大气降水中甲酸和甲醛含量的季节变化特征

徐刚^{1,2}, 李心清^{1*}, 黄荣生¹, 江伟^{1,2}, 丁文慈^{1,2}

(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. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要:采用离子色谱法测定了贵阳市区大气降水中甲酸和甲醛含量并分析了其浓度的变化规律及其来源. 结果表明, 两者的年体积平均浓度(volume mean weight average, VMWA)分别为 $(13.27 \pm 25.92) \mu\text{mol/L}$ 和 $(7.89 \pm 8.92) \mu\text{mol/L}$, 并且夏半年甲醛和甲酸浓度低于冬半年的浓度, 这可能与该地区冬季干燥少雨、降雨的同时易伴随干沉降有关. 甲醛和甲酸的昼夜变化(白天 > 夜晚)则反映了人为活动和大气光化学反应对其浓度的影响. 相关性分析发现, 甲醛和甲酸是在云下(below-cloud)过程进入大气降水的, 随降雨的进行, 雨水中甲酸和甲醛浓度逐渐减小, 降雨起到稀释作用. 同时, 雨水中甲酸和甲醛存在显著相关关系($r = 0.68, p < 0.001$)说明两者存在类似的来源或反应. 甲醛液相氧化反应生成的甲酸不能很好地解释所检测到甲酸数据, 说明甲醛氧化反应不是贵阳地区甲酸的主要来源, 植物或人类活动产生的不饱和碳氢化合物的氧化可能是甲醛和甲酸的主要来源.

关键词:大气降水; 甲醛; 甲酸; 氧化反应; 大气化学

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)07-1780-05

Seasonal Variations of HCOOH and HCHO in Precipitation in Guiyang

XU Gang^{1,2}, LI Xin-qing¹, HUANG Rong-sheng¹, JIANG Wei^{1,2}, DING Wen-ci^{1,2}

(1. State Key Laboratory of the Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduated University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Formic acid and formaldehyde are the important and ubiquitous chemical constituents in the atmosphere. Precipitation in Guiyang, the capital city of Guizhou province, was analyzed with ICS-90 ion chromatography for their concentration changes in a year. The volume mean weight average concentration (VMWA) is $(13.27 \pm 25.92) \mu\text{mol/L}$ and $(7.89 \pm 8.92) \mu\text{mol/L}$ for formic acid and formaldehyde, respectively. Both species demonstrated higher concentration during winter-half-year than the summer-half-year. Day-time concentration is higher than the night-time, the diurnal variations for both chemical constituents indicate the sources from human activities and photochemical reactions. Regression analysis of concentration vs precipitation volume and deposition amount vs precipitation volume reveals that dilution and scavenging of precipitation in the below-cloud process are responsible for the changes of the concentrations. The significant correlation between formic acid and formaldehyde suggests similar sources or reaction relationship. The known aqueous oxidation of formaldehyde, however, can not be used to explain the link of the two compounds, and thus should not be the major source of formic acid in Guiyang. Instead, photochemical reactions of unsaturated hydrocarbons (natural or anthropological) were the major sources for formic acid and formaldehyde.

Key words: precipitation; formic acid; formaldehyde; oxidation reaction; atmospheric chemistry

甲醛是大气对流层中重要的化学组成成分, 它通过生成甲酸和抑制 S(IV) 向硫酸的转化而影响大气中酸雨的形成. 此外, 甲醛还是一种不稳定的还原剂, 通过与大气 H_2O_2 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{HO}_2\cdot$ 自由基的还原反应而大大降低对流层大气氧化能力^[1]. 甲醛的来源包括汽车排放尾气、工业废气和生物物质的燃烧^[2], 此外, 甲醛还是甲烷或非甲烷碳氢化合物(NMHCs)大气氧化反应的中间产物^[3]. 甲酸是边远地区大气降水酸度的主要贡献者^[4], 是对流层大气的重要组成部分. 大气中甲酸的来源主要包括: 植物生长过程中的直接释放^[5]、生物物质的燃烧^[6]、机动车辆的尾气排放^[6]、醛类和烯烃等不饱和和有机物的大气氧化^[7]等. 此外, 大气环境中, 云水或雨水中的甲醛在 H_2O_2 做氧化剂条件下可以氧化生成甲酸, 被认为是液相甲酸的主要来源^[1,8]. 但也有研究表明, 甲醛氧

化生成的甲酸可以被 $\cdot\text{OH}$ 所分解, 很大程度上抵消了生成的甲酸, 氧化生成甲酸释放到大气中的量远远小于大气中甲酸的实际含量, 因此甲醛氧化不是大气甲酸的主要来源^[9-11].

本试验选取了酸雨污染严重的贵阳地区为对象, 大气降水中 pH 范围的扩大为研究两者的关系提供了极好的实际样本. 通过对贵阳市区大气降水中甲酸和甲醛浓度的测定, 分析其在贵阳市区降水中季节变化特征, 最后结合理论计算结果, 对甲醛的液相氧化反应在甲酸来源方面的作用进行了讨论, 从而为甲酸的主要来源提供实验证据.

收稿日期: 2007-07-06; 修订日期: 2007-08-29

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

作者简介: 徐刚(1979~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为大气环境地球化学, E-mail: gangxu2005@yahoo.com.cn

* 通讯联系人, E-mail: xinqinglee@hotmail.com

1 材料与方法

1.1 采样与样品的保存

贵阳市位于我国贵州省中部的云贵高原东斜坡地带,地处东经106°07′~107°17′,北纬26°11′~27°22′之间.土地总面积8 049 km²,其中城区面积为158 km²,占全市总面积的1.97%;郊区面积为2 248 km²,占全市总面积的27.99%.2004年末贵阳市总人口348.70万,其中非农业人口159.90万,贵阳市人口密度每km²为437人.采样点位于贵阳市中科院地化所博士宿舍楼顶(距地面高20 m),此点位于贵阳市的中心城区,周围没有明显的厂矿污染,交通车流量属于中等水平,能够代表贵阳市市区的一般情况.贵阳市属于亚热带季风湿润气候区,具有冬无严寒、夏无酷暑、雨量充沛,年均降雨量在1 100~1 300 mm之间,年均降雨天数达178 d.降雨量季节分配不均,全年以夏季(5~10月)降雨较多,特别是6~8月的降水量约占年总量的一半,冬、秋2季降雨量仅占年总量的四分之一左右^[12].

大气降水样品采用1.0 m×1.5 m的聚乙烯塑料膜自制采样器进行收集,自制的采样器盖子在下雨前打开,降雨结束后立即关闭.同时收集2份雨水样品:一份加氯仿,在4℃条件下于暗处保存,用于甲醛的测定^[13];另一份不加任何试剂,在-18℃条件下保存,用于甲酸的测定.2006年4月~2007年4月,共收集了贵阳市区120个样品.

1.2 甲酸和甲醛的测定方法

甲醛采用国家标准(GB/T 13197-1991)规定的乙酰丙酮分光光度法进行测定,甲醛测定的精密度和标准偏差均小于5%;甲酸采用戴安公司ICS-90型离子色谱结合RFC-30淋洗液自动发生器测定(戴安AS11-HC分离柱、AG11-HC保护柱、ASRS自动再生抑制器),甲酸测定的精密度为3.1%,加标回收率为99%.

2 结果与讨论

2.1 贵阳市区大气降水甲酸和甲醛的分布特征

2.1.1 甲酸和甲醛的月变化

图1显示了采样期间贵阳市区大气降水中甲酸和甲醛浓度的月变化特征.甲酸和甲醛浓度范围分别为0.04~139.43 μmol/L和1.12~40.20 μmol/L,其浓度的体积平均值分别为13.27 μmol/L和7.89 μmol/L.甲酸和甲醛的月份变化规律相似,都是冬半年浓度高于夏半年浓度,这可能与贵阳市区降雨的

特征有关.从2006年5月开始,贵阳地区进入雨季,降水次数增多,降雨量增大,大气降雨对大气微量成分的淋洗作用增强,因而对大气起到净化作用,从而降低了大气中甲酸和甲醛的浓度;2006年10月以后是贵阳地区的旱季,降雨的持续时间较长,且降雨多为降雨量小于1 mm的小雨,对大气中颗粒态物质未能及时有效的清除,在降雨发生时,颗粒物物质易伴随降雨沉降到收集的样品中,此时的样品应为全沉降样品(干、湿沉降的总和),从而增大了雨水中甲酸和甲醛的浓度.

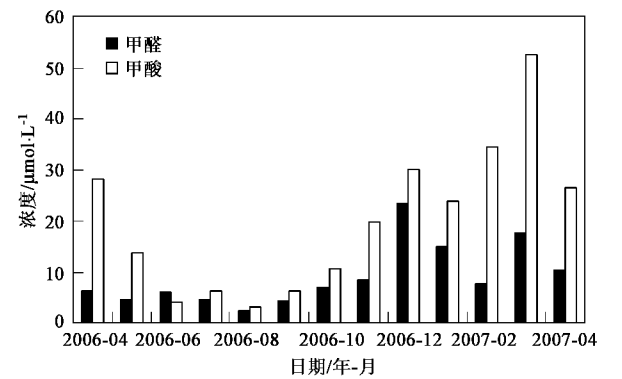


图1 贵阳市降水甲酸和甲醛的月份变化
Fig.1 Monthly variations of formic acid and formaldehyde in precipitation in Guiyang

2.1.2 贵阳市区大气降水甲酸和甲醛的日变化

根据气象学的规定,每日08:00~20:00为白天,20:00到次日08:00为夜间.不同季节贵阳市区大气降水甲酸和甲醛日变化特征如图2所示.白天甲酸和甲醛的浓度分别为(16.34±23.28) μmol/L和(9.35±9.89) μmol/L,高于夜间甲酸浓度(9.15±20.49) μmol/L和甲醛浓度(6.84±8.42) μmol/L.

根据贵阳市的天气特点以及人类活动一般规

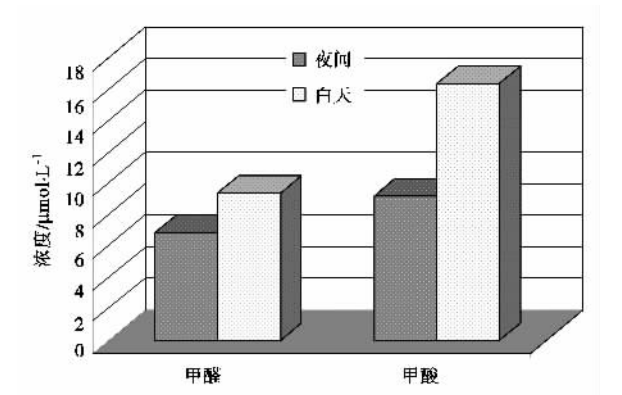


图2 贵阳市区大气降水中甲酸和甲醛浓度日变化
Fig.2 Daily variations of formic acid and formaldehyde concentrations in precipitation in Guiyang

律,甲酸和甲醛的日变化可能由以下一个或几个原因造成:①生成甲醛和甲酸的大气光化学反应主要发生在白天;②人类活动(机动车辆排放、生产和生活的释放可以直接或间接的生成甲醛和甲酸,而人类活动白天的发生频率要高于夜晚;③夜晚大气中颗粒物沉降到地面或露水中,降低了大气中甲酸和甲醛的浓度.因此甲酸和甲醛的日变化实际反映了它们主要来源的昼夜变化情况.

2.1.3 甲酸和甲醛进入降水的途径

云中(in-cloud)过程和云下(below-cloud)过程是大气微量化学成分进入降水的 2 个主要途径.云中过程主要包括云凝结核的形成、云层水对微量化学成分的吸收和对气溶胶颗粒溶解、云内化学反应等过程;云下过程主要是指在云层和地面之间对大气微量化学成分的淋滤作用或化学反应^[14]. Sakugawa 等^[15]研究发现雨水中甲醛和甲酸的浓度随降雨量的增加而降低,说明了云下过程是影响雨水中浓度的主要因素;相反, Khare 等^[16,17]却发现雨水中甲醛和甲酸的浓度与降雨量之间存在正相关关系或者不相关关系,说明它们的浓度受降雨过程中连续吸收作用和雨水中发生的化学反应所控制,云中过程是甲酸和甲醛进入降水的主要途径.如表 1,雨水中甲醛浓度同降雨量之间存在非常显著的负相关关系($p < 0.01$),甲酸同降雨量之间存在显著负相关关系($p < 0.05$),这说明云下过程是甲酸和甲醛进入大气降水的主要途径,而降雨量是影响甲酸和甲醛浓度的主要因素,降雨对它们的浓度起明显的稀释作用.不同地区大气微量化学成分浓度不等,从而导致它们进入降水的方式可能存在差异. Kieber 等^[18]认为,大气微量化学成分进入降水的途径主要取决于云水污染物浓度同大气污染物浓度的相对大小,在城市污染区,由于云下反应物的浓度比云内高,云下过程对降水化学成分的影响要高于云中过程;而在远离人类活动的郊区,云中作用可能要更大些.上面讨论可以得出:人为污染相对较重的贵阳市区而言,云下过程是甲酸和甲醛进入大气降水的主要途径.

表 1 甲醛(甲酸)浓度、沉降量随降雨量的变化关系¹⁾

Table 1 Concentration and deposition of formaldehyde (formic acid) as function of rainfall

物质	浓度		沉降量 ^[16]	
	斜率	R^2	斜率	R^2
甲醛	-0.225 8	0.073 2 **	5.341 6	0.613 1 **
甲酸	-0.536 3	0.048 9 *	7.061 9	0.340 1 **

1) * 表示显著性水平 $p < 0.05$ 显著相关, ** 表示 $p < 0.01$ 极显著相关

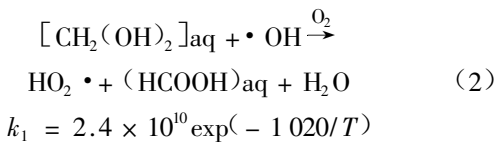
2.2 甲酸同甲醛的关系

液相甲酸和甲醛的关系一直没有定论.实验表明,贵阳市区大气降水中的甲醛和甲酸存在非常显著正相关关系($r = 0.68, p < 0.001$),这说明甲醛和甲酸存在相同或相似的来源.据 Horie 等^[19]的反应模型,任何具有末端双键的烯烃(如乙烯、丙烯、蒎烯等)都可能氧化生成甲酸和甲醛.而异戊二烯等烯烃是大气常见的重要组成成分, Sanhueza 等^[20]的实验结果表明,在南美洲热带地区异戊二烯的氧化反应是大气甲酸和甲醛的重要来源.因此,不饱和碳氢化合物(如烯烃等)的大气氧化很有可能是甲酸和甲醛的重要来源.

1983 年, Chameides 等^[8]提出甲醛的液相氧化反应可以生成甲酸,是液相甲酸的主要来源.甲醛是大气中普遍存在的一种微量成分,易溶于水,在液相中主要以水合甲醛 $[CH_2(OH)_2]_{aq}$ 的形式存在.

$$(HCHO)_g \xrightleftharpoons{H_2O} [CH_2(OH)_2]_{aq} \quad (1)$$
$$K_1(7 \times 10^3 \exp[6\,425(1/T - 1/298)])$$

式(1)为甲醛气液平衡关系式, K_1 为甲醛的气液平衡常数.同甲醛相比,水合甲醛少了羰基而不能吸收太阳辐射能量,其稳定性高于气相甲醛.液相中,水合甲醛可以与 $\cdot OH$ 发生氧化反应,最终生成甲酸,式(2)为甲醛同 $\cdot OH$ 氧化反应式, k_1 为甲醛氧化反应速率常数.本研究得到的甲醛同甲酸的关系如图 3 所示.



生成的甲酸可以释放到大气中,也可以被 $\cdot OH$ 所分解,反应式如下.

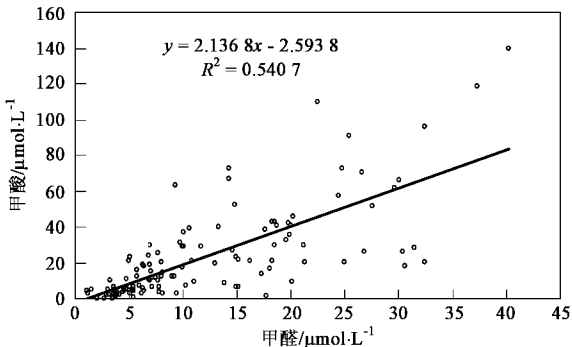


图 3 贵阳市降水甲醛同甲酸的关系

Fig.3 Relationship between formaldehyde and formic acid in precipitation in Guiyang

$$K_2(3.7 \times 10^3 \exp[5700(1/T - 1/298)])$$
$$\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{H}^+ \tag{4}$$
$$K_3(1.77 \times 10^{-4})$$
$$\text{HCOO}^- + \cdot\text{OH} \xrightarrow{\text{H}^+, \text{O}_2} \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{HO}_2 \cdot \tag{5}$$
$$k_2 = 2.0 \times 10^{11} \exp(-1240/T)$$
$$\text{HCOOH} + \cdot\text{OH} \xrightarrow{\text{H}^+, \text{O}_2} \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{HO}_2 \cdot \tag{6}$$
$$k_3 = 3.0 \times 10^9 \exp(-991/T)$$

其中, K_2 为甲酸的气液平衡常数, K_3 为甲酸的电离常数, k_2 、 k_3 为甲酸氧化反应速率常数^[1,21], 当甲酸的生成速率(式 2)等于甲酸的分解速率(式 5 和 6)时, 甲酸的浓度达到稳定状态^[8], 即:

$$k_1[\text{CH}_2(\text{OH})_2][\cdot\text{OH}] = k_2[\text{HCOO}^-][\cdot\text{OH}] + k_3[\text{HCOOH}][\cdot\text{OH}]$$

整理, 得甲酸总量 $[\text{HCOOH}]_{\text{total}}$ ($[\text{HCOOH}]_{\text{total}} = [\text{HCOO}^-] + [\text{HCOOH}]$) 与甲醛关系为:

$$[\text{HCOOH}]_{\text{total}}/[\text{HCHO}] = \frac{k_1}{k_2 + k_3[\text{H}^+]/K_3}(1 + [\text{H}^+]/K_3) \tag{7}$$

根据式(7), 可以得出液相 $[\text{HCOOH}]_{\text{total}}/[\text{HCHO}]$ 随 pH 的变化关系如图 4 所示. 同时, 可以计算出相同 pH 条件、不同温度下 $[\text{HCOOH}]_{\text{total}}/[\text{HCHO}]$ 的变化很小, 这说明温度对 $[\text{HCOOH}]_{\text{total}}/[\text{HCHO}]$ 影响可以忽略不计. 但是 $[\text{HCOOH}]_{\text{total}}/[\text{HCHO}]$ 随 pH 值变化很大: 当 $\text{pH} > 4$ 时, $[\text{HCOOH}]_{\text{total}}/[\text{HCHO}]$ 约等于 1/4; 当 $\text{pH} < 4$ 时, 生成的甲酸随着 pH 的降低迅速的增加, 当 $\text{pH} = 2$ 时, 生成的甲酸约是液相甲醛的 5 倍.

从实际测定的大气降水中 $[\text{HCOOH}]_{\text{total}}/[\text{HCHO}]$ 的结果来看, 对 $\text{pH} < 4$ 的降水, $[\text{HCOOH}]_{\text{total}}/$

$[\text{HCHO}]$ 比较接近理论上的计算值. 如果不考虑 pH 变化, 可以看出 $[\text{HCOOH}]_{\text{total}}/[\text{HCHO}]$ 是在 pH 0 ~ 5 的范围内变化, 与 pH 之间并无规律可循, 这与理论结果 $[\text{HCOOH}]_{\text{total}}/[\text{HCHO}]$ 随 pH 存在显著的变化关系存在很大差距. Chameides 等^[8] 提出的模型无法解释贵阳市降水中 $[\text{HCOOH}]_{\text{total}}/[\text{HCHO}]$ 随 pH 的这种变化关系. 因此, 笔者推断甲醛的液相氧化反应可能不是甲酸的主要来源, 来源于植物或人类活动的饱和碳氢化合物的大气氧化是甲醛和甲酸的主要来源.

3 结论

(1) 贵阳市区大气降水中甲醛和甲酸具有类似的季节变化和日变化特征. 季节变化可能与该地区降雨特征有关(冬季降雨小、易发生干沉降). 日变化则反映了其主要来源的昼夜变化特征. 同时, 甲酸、甲醛分别和降雨量相关性分析表明云下过程是它们进入大气降水的主要途径.

(2) 雨水中甲酸和甲醛存在相关关系($r = 0.68$, $p < 0.001$)说明两者存在类似的来源或反应. 液相中甲醛氧化生成甲酸的反应曾被认为这种相关关系的主要因素, 但是一直存在很大的争议. 贵阳市区的强酸性降雨为研究甲醛氧化模型提供了很好的实际样本. 结果表明, $[\text{HCOOH}]_{\text{total}}/[\text{HCHO}]$ 与 pH 之间没有明显的规律可循, 在 pH 2.5 ~ 6 范围内, 其变化范围为 2.14 ± 1.24 . 而理论计算结果 $\text{pH} < 4$ 时 $[\text{HCOOH}]_{\text{total}}/[\text{HCHO}]$ 随 pH 值的降低迅速的增大, 实验结果与理论计算值之间存在很大的差距, 说明甲醛氧化反应可能不是大气甲酸的主要来源. 植物的直接或间接释放作用可能是大气甲酸和甲醛的主要来源.

参考文献:

[1] Jacob D J. Chemistry of OH in remote clouds and its role in the production of formic acid and peroxymonosulfate[J]. Journal of Geophysical Research, 1986, **91**(D9):9807-9826.

[2] Benning L, Wahner A. Measurements of atmospheric formaldehyde (HCHO) and acetaldehyde (CH₃CHO) during POPCORN 1994 using 2,4-DNPH coated silica cartridges[J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 1998, **31**:105-117.

[3] Zimmerman P R, Chatfield R B, Fishman J. Estimates on the production of CO and H₂ from the oxidation of hydrocarbon emissions from vegetation[J]. Geophysical Research Letters, 1978, **5**: 679-682.

[4] Keene W C, Galloway J N. The biogeochemical cycling of formic and acetic acids through the troposphere: An overview of current

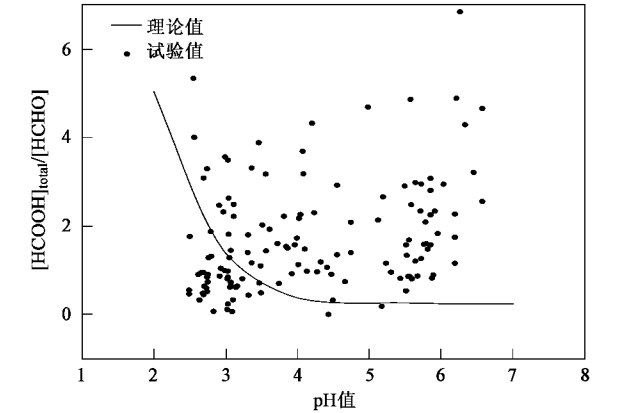


图 4 $[\text{HCOOH}]_{\text{total}}/[\text{HCHO}]$ 随 pH 的变化关系

Fig.4 Variation of the ratio $[\text{HCOOH}]_{\text{total}}/[\text{HCHO}]$ with the pH

- understanding[J]. *Tellus*, 1988, **40**:322-334.
- [5] Talbot R W, Andreae M O, Berresheim H, *et al.* Sources and sinks of formic, acetic, and pyruvic acids over central Amazonia, 2, Wet season[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1990, **95**(D10): 16799-16811.
- [6] Talbot R W, Beecher K M, Harris 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.
- [7] Madronich S, Chatfield R B, Calvert J G, *et al.* Photochemical origin of acetic acid in the troposphere[J]. *Geophysical Research Letters*, 1990, **17**:2361-2364.
- [8] Chameides W L, Davis D D. Aqueous phase source of formic acid in clouds [J]. *Nature*, 1983, **304**(4):427-429.
- [9] Lelieveld J, Crutzen F J. Influences of cloud photochemical processes on tropospheric ozone[J]. *Nature*, 1990, **343**:227-233.
- [10] Khare P, Kumar N, Kumari K M, *et al.* Carboxylic acids in the troposphere: An overview[J]. *Reviews of Geophysics*, 1999, **37**(2): 227-248.
- [11] Keene W C, Mosher B W, Jacob D J, *et al.* Carboxylic acids in clouds at a high-elevation forested site in central Virginia[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1995, **100**(D5): 9345-9357.
- [12] 胡健. 贵阳市大气-水体-土壤环境中多环芳烃的研究[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2005. 17-20.
- [13] Economou C, Mihalopoulos N. Formaldehyde in the rainwater in the eastern Mediterranean: occurrence, deposition and contribution to organic carbon budget[J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**: 1337-1347.
- [14] Willoughby T C. Quality of wet deposition in the Grand Calumet River Watershed, NW Indiana[R]. USA: Geological Survey and Indiana Department of Environmental Management, 2000.
- [15] Sakugawa H, Kaplan I R, Shepard L S. Measurements of H_2O_2 , aldehydes and organic acid in Los Angeles rainwater: Their sources and deposition rates[J]. *Atmospheric Environment*, 1993, **27B**(2): 203-219.
- [16] Khare P, Satsangi G S, Kumar N, *et al.* HCHO , HCOOH and CH_3COOH in air and rain water at a rural tropical site in North Central India[J]. *Atmospheric Environment*, 1997, **31**:3867-3875.
- [17] Peña R M, García S, Herrero C, *et al.* Organic acids and aldehydes in rainwater in a northwest region of Spain [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**:5277-5288.
- [18] Kieber R J, Rhines M F, Willey J D. Rainwater formaldehyde concentration, deposition and photochemical formation [J]. *Atmospheric Environment*, 1999, **33**: 3659-3667.
- [19] Horie O, Neeb P, Limbach S, *et al.* Formation of formic acid and organic peroxides in the ozonolysis of ethene with added water vapor [J]. *Geophysical Research Letters*, 1994, **21**:1523-1526.
- [20] Sanhueza E, Santana M, Hermoso M. Gas and aqueous phase formic and acetic acids at a tropical cloud forest site [J]. *Atmospheric Environment*, 1992, **26**:1421-1426.
- [21] Chin M, Wine P H. *Aquatic and Surface Photochemistry*[M]. Boca Raton: Lewis Publishers, 1994. 85-96.