

贵州安顺雨季降水中低分子有机酸研究

章炎麟^{1,2}, 李心清^{1*}, 黄代宽^{1,2}, 黄荣生¹, 江伟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. 中国科学院研究生院, 北京 100049; 3. 中国食品发酵工业研究院, 北京 100027)

摘要: 为了解贵州安顺地区大气降水中低分子有机酸的化学组成特征, 2007年6~10月共采集降水40次, 对降水样品进行了pH值、电导率、水溶性无机阴离子和低分子有机酸的测定。结果表明, 安顺地区的大气降水的pH值在3.57~7.09之间, 平均值为4.57。最主要的有机酸组成为乙酸、甲酸和草酸, 它们的雨量平均浓度依次为6.75、4.61和2.05 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。有机酸在6月和7月的浓度明显高于其他月份, 表明有机酸可能来源于植物生长释放或者其前驱物的光化学氧化。有机酸对降水自由酸的贡献率平均为32.2%, 明显高于贵阳市。同时, 甲酸与乙酸和草酸存在显著相关关系($p=0.01$), 相关系数分别为0.663和0.503, 表明甲酸与乙酸具有相似的来源或者不同来源的相似源强, 而草酸的前驱物可能与甲酸具有相似的排放特征。观测期间, 安顺地区有机酸的湿沉降通量为2.10 mmol/m^2 , 主要集中在降雨频率和雨量相对较高的夏季, 此时有机酸的浓度和有机酸对大气降水自由酸的贡献都较大, 因此控制安顺地区夏季有机酸的排放对于此地区的酸雨防治工作显得尤为重要。

关键词: 大气降水; 有机酸; 来源; 安顺

中图分类号: X517 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)03-0644-06

Low Molecular Weight Carboxylic Acids in Precipitation During the Rainy Season in the Rural Area of Anshun, West Guizhou Province

ZHANG Yan-lin^{1,2}, LEE Xin-qing¹, HUANG Dai-kuan^{1,2}, HUANG Rong-sheng¹, JIANG Wei³

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. China National Institute of Food and Fermentation Industries, Beijing 100027, China)

Abstract: 40 rainwater samples were collected at Anshun from June 2007 to October 2007 and analysed in terms of pH values, electrical conductivity, major inorganic anions and soluble low molecular weight carboxylic acids. The results showed that pH of individual precipitation events ranged from 3.57-7.09 and the volume weight mean pH value was 4.57. The most abundant carboxylic acids were acetic (volume weight mean concentration 6.75 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) and formic (4.61 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) followed by oxalic (2.05 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$). The concentration levels for these three species during summer especially June and July were comparatively high; it implied that organic acids in Anshun may come primarily from emissions from growing vegetations or products of the photochemical reactions of unsaturated hydrocarbons. Carboxylic acids were estimated to account for 32.2% to the free acidity in precipitation. The contribution was higher than in Guiyang rainwater, which indicated contamination by industry in Guiyang was more than in Anshun. The remarkable correlation($p=0.01$) between formic acid and acetic acid suggest that they have similar sources or similar intensity but different sources. And the remarkable correlation($p=0.01$) between and formic acid and oxalic acid showed that the precursors of oxalic acid and formic acid had similar sources. During this period, the overall wet deposition of carboxylic acids were 2.10 mmol/m^2 . And it appeared mainly in the summer, during which both concentration and contribution to free acidity were also relatively high. Consequently, it was necessary to control emission of organic acids in the summer to reduce frequency of acid rain in Anshun.

Key words: precipitation; carboxylic acids; sources; Anshun

大气有机酸主要包括甲酸(HCOOH)和乙酸(CH_3COOH), 其次有丙酸($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$)、草酸(HOCCOOH)和丙酮酸(CH_3COCOOH)等低分子羧酸。大气有机酸广泛存在于大气对流层中^[1], 占对流层总有机碳的20%左右^[2], 其在大气中的循环是降低羟基自由基的一个重要途径^[3], 后者是大气对流层化学的一个至关重要的组分, 是降低大气对流层中甲烷和一氧化碳等温室气体的最主要的氧化剂^[4]。因此, 有机酸在大气对流层中的循环与全球气

候变化有关^[5]。尽管有机酸酸性比无机酸弱, 但它们对酸雨的形成、离子平衡以及对大气化学过程都具有重要作用, 这尤其表现在非工业区和远离人类活动地区, 在这类地区, 有机酸对降水酸度的贡献可达

收稿日期: 2008-03-29; 修订日期: 2008-05-19

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: 章炎麟(1983~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为环境地球化学, E-mail: zhangyanlin@mails.gyig.ac.cn
* 通讯联系人, E-mail: xinqinglee@hotmail.com

80%~90%^[6];即便在无机酸含量较高的城市和工业污染地区,有机酸对降水酸度的影响也可达到25%~45%左右^[7,8];而在我国东南部地区,有机酸对降水酸度的贡献为5%~66.3%^[9~11]。由于有机酸对降水酸度的贡献,使得它们对陆地及其水体的生态系统和环境具有重要的影响^[12]。

贵州是中国典型酸雨污染区,自1986以来,陈宗良等^[13]、徐刚等^[11]先后对贵阳市大气降水中有有机酸进行了分析,结果表明该地区的有机酸在酸雨中的贡献作用同样是不容忽视的。本研究对贵州安顺地区的酸沉降进行分析,探讨该地区大气降水中有有机酸的组成、来源、沉降通量以及对酸度的贡献等问题,以期在一定程度上为控制降水的酸化提供借鉴。

1 材料与方法

1.1 采样时间及地点

本研究采样点地理位置如图1所示,降水采集器放置于贵州安顺市西秀区猫猫洞生态保护区内水库工作站楼顶(N: 26°17'50.9", E: 105°51'51.5", 海拔: 1 446 m),距地面高度约10 m。采样点地处贵州腹地西侧,远离城市工业发达地区。周围植被以乔灌林地为主,间或有农业用地和民居。采样时间为2007-06-15~2007-10-15。

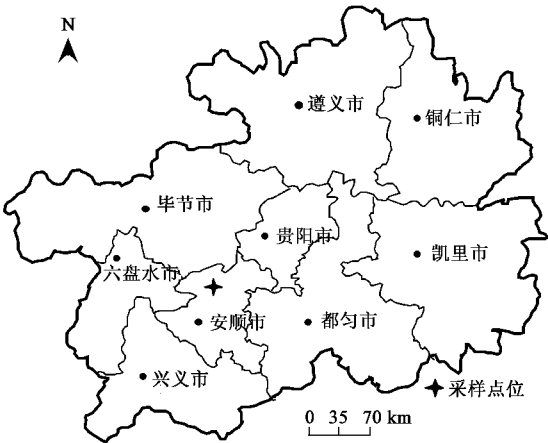


图1 采样点地理位置示意
Fig.1 A map of sampling site in Anshun, China

1.2 样品的采集与保存

降水由长沙湘蓝科学仪器有限公司生产的ASP-2A型自动降雨降尘采样器进行收集。降水采集、保存和分析执行严格的质量保证和质量控制标准。采样容器、采样漏斗和样品保存瓶在采样前按实验要求严格被洗净,经空白试验证明未受到人为污

染后,再开始进行采样工作。样品收集后立即冷冻(−18℃)保存以降低微生物活动对有机酸组成的影响。另外,样品分析前不能对样品解冻,解冻后样品需立即进行实验分析否则会造成化学成分的变化。样品的空白试验和保存稳定性试验表明,样品的采集与保存方法可靠^[8,14],均满足实验分析要求。

1.3 实验分析

样品的pH值和电导率分别采用上海精密科学有限仪器生产的PHS-3CT型pH计和Radiometer公司生产的PIONneer 65电导仪进行测定。样品中的阴离子采用戴安公司ICS-90型离子色谱结合RFC-30淋洗液自动发生器进行测定(AS11-HC分离柱、AG11-HC保护柱、ASRS自动再生抑制器、进样量300 μL),具体方法见文献^[11]。该方法可以在30 min内检测出: F[−]、CH₃CH(OH)COO[−](乳酸根)、CH₃COO[−]、CH₃CH₂COO[−]、HCOO[−]、CH₃SO₃[−]、CH₃COCOO[−]、NO₂[−]、Cl[−]、NO₃[−]、SO₄^{2−}、(COO)₂^{2−}、PO₄^{3−}。除乳酸根离子外,其余阴离子分析精密度相对标准偏差<5%,回收率在90%~110%之间。

2 结果与讨论

2.1 降水样品的pH平均值和电导平均值

安顺地区年平均降水量为1 360 mm,降水主要集中在6~8月。本研究监测了该地区6~10月的降水,覆盖了全年降水量的65%~75%,具有较好的代表性。本次研究共采集降水40次,单次降水量在0.1~111.7 mm之间,平均降水量19.9 mm。测得降水样品pH值在3.57~7.09之间,平均值(雨量加权平均值,以下所有的计算均为雨量加权平均)为4.57,pH小于酸雨临界值5.6的样品为17次,pH值介于5.0~5.6之间的降水有6次,pH值介于4.5~5.0的有7次,pH值<4.5的有4次,酸雨发生的频率为42.5%,其降雨pH明显高于相邻地区的贵阳市的3.28^[15],这可能与该地区工业污染相对较小有关。

降水样品的电导率取决于水样中水溶性离子组分,其高低反映样品中离子浓度的大小,可以从一定程度上反映当地的大气污染状况。安顺地区降水样品的电导率在8.02~54.5 μS/cm之间,雨量加权均值为27.5 μS/cm,高于我国降水背景点瓦里关的平均电导率14.8 μS/cm^[16]和云南丽江内陆降水背景点平均电导率5.3 μS/cm^[17],但又明显低于贵阳的248.3 μS/cm^[15],表明该地区虽然受到了工业污染的影响,但其空气质量要明显优于贵阳。

2.2 降水中主要阴离子的含量水平

表 1 给出了降水样品中主要阴离子的浓度分布状况,其中未考虑浓度或检查率较低的乳酸根、丙酸根和丙酮酸根.

表 1 安顺大气降水中主要阴离子组成/ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
Table 1 Composition of major anion of precipitation in Anshun/ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

类型	阴离子	平均值	最小值	最大值
无机阴离子	F^-	3.94	nd	52.75
	Cl^-	23.02	1.14	202.54
	NO_2^-	0.51	nd	1.45
	NO_3^-	17.94	3.71	126.09
	SO_4^{2-}	66.26	19.00	392.76
	PO_4^{3-}	0.56	0.32	2.32
有机阴离子	CH_3COO^-	6.75	nd	69.74
	HCOO^-	4.61	nd	15.49
	CH_3SO_3^-	0.04	nd	0.20
	$(\text{COO})_2^{2-}$	2.05	nd	10.75

从这些主要阴离子的浓度变化可以看出: SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 是降水中最重要成分,约占有阴离子的 85%; $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 物质的量浓度比的平均值为 3.69.美国东部纽约市降水中 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 的平均值为 0.8^[18],表现出汽车尾气污染占主导地位的污染特征.我国西南地区重庆和贵阳的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 的平均值分别为 4.8 和 4.5^[11,19],表现出明显的燃煤污染型.而我国北方地区的北京其值为 3.1^[20],表现为燃煤型污染和氮氧化物污染的复合型污染特征.据此可以推测:安顺地区的大气污染类型仍以燃煤型污染为主;另外,因近年来汽车保有量的增加,其氮氧化物和其它前体物生成的二次颗粒物所造成的污染同样不容忽视.

本研究从降水样品中共检测出 7 种有机酸,其中甲酸、乙酸和草酸检出率达到了 90% 以上,甲磺酸的检出率约为 76%,少数样品测出了丙酸、丙酮酸.由于乳酸和氟的极性十分接近导致分离度较差,影响了乳酸测定的精度,因此乳酸未被讨论.水溶性有机酸物质的量总浓度占阴离子物质的量总浓度平均值的 10.2%,其中乙酸、甲酸、草酸的贡献依次降低.该地区有机酸的总体浓度水平与美国的 Wilmington^[7]、希腊的 Patras^[21] 和西班牙^[22] 等地区监测结果相似.其一元羧酸的浓度顺序(甲酸 < 乙酸)与澳大利亚的 Katherine^[22]、美国的 Wilmington^[7]、中国福建^[9] 和印度的 Dayalbagh^[23] 等地区的研究结果一致,与中国贵阳^[11]、深圳^[10] 和北京^[20] 等地区的监测结果不同.这表明大气有机酸的组成和含量可能同时受控于全球尺度的大气传输和局地的人为或生

物贡献.

2.3 降水中的有机酸对总自由酸的贡献

离子色谱测得的有机酸浓度是降水中有有机酸及其盐类浓度的总和.假设总有机酸均以酸的形式进入降水,通过电离为降水提供自由 $[\text{H}^+]$.若降水的 $\text{pH} < 5$,则有机酸对降水自由酸(free acidity)可能的最大贡献值根据 Keene 等^[24] 计算公式可表达为:

$$\eta(\%) = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{H}^+]}, \quad [\text{A}^-] = \frac{K_a[\text{M}]}{K_a + [\text{H}^+]}$$

式中, $[\text{H}^+]$ 自由氢离子浓度,可以由 pH 值求出; K_a 为一元羧酸的电离常数,甲酸和乙酸的电离常数分别为 1.78×10^{-4} 、 1.77×10^{-5} ; $[\text{A}^-]$ 为甲酸或乙酸的自由酸浓度; $[\text{M}]$ 为甲酸或乙酸的分析浓度.

另外,许多研究已经表明^[7,21,25],在研究有机酸对自由酸的贡献时,不仅要考虑甲酸和乙酸一元羧酸,还应考虑解离强度比较大的二元羧酸.二元羧酸对自由酸的贡献公式基本不变,但由于其存在二级电离,公式变换为(以草酸为例):

$$\begin{aligned} [\text{A}^-] &= [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \\ [\text{HC}_2\text{O}_4^-] &= \frac{[\text{M}]}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_1} + \frac{K_2}{[\text{H}^+]}} \\ [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] &= \frac{[\text{M}]}{1 + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[\text{H}^+]}{K_2}} \end{aligned}$$

式中,草酸的 $K_1 = 5.9 \times 10^{-2}$, $K_2 = 6.4 \times 10^{-5}$.经计算,观测期间安顺地区甲酸、乙酸和草酸对自由酸的最大的贡献率依次减小,分别为 14.75%、9.86% 和 7.56%.结果表明总有机酸对大气降水酸度的最大的贡献率为 32.2%,与世界其他城市,如西班牙^[21](5%)、美国的 Los Angeles^[25](25%) 和中国的贵阳^[11](18.7%) 等地区相比,安顺地区的有机酸对降水酸度的贡献率较高.这与有机酸在边远地区对降水酸度的贡献要高于工业发达的城市的结论一致.

采集的降水样品中,6~8 月的降水平均 pH 均小于 5,利用此公式分别计算出 6~8 月有机酸对降水自由酸的贡献率(图 2).从中可以看出:① 8 月份有机酸的贡献率明显小于 6 月和 7 月,这可能是因为 6 月和 7 月是安顺地区温度相对最高,日照时间相对较长的月份,这些因素导致了大气中有机酸前体物的光化学转化过程的加强;② 有机酸对降水自由酸的贡献率的变化趋势与各月份有机酸的雨量加权平均浓度一致,表明安顺地区有机酸对大气降水

的酸度贡献可能直接受控于有机酸的浓度, 与深圳地区结论有所不同^[10], 这可能是因为安顺地区 6~8 月份的 pH 和其他离子的贡献都相对比较稳定.

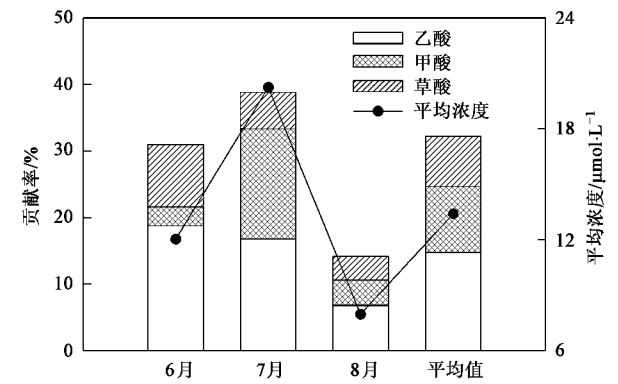


图2 有机酸的雨量加权平均浓度与有机酸对降水自由酸的贡献率的月变化及其关系

Fig.2 Monthly variation and relationship of volume weighted mean concentrations for organic acids and their contribution to free acid in rainwater

2.4 大气降水中有有机酸的来源

2.4.1 有机酸浓度的月份变化

从大气有机酸组成月份变化(图3)来看, 甲酸和乙酸的浓度在 6~8 月处于一个浓度相对较高的水平上. 许多研究已经表明, 大气低分子有机酸浓度在生长季节要高于非生长季节^[24, 26, 27]. 而该地区在 6~8 月正好是植物生长季节. 另外, 大气中低分子有机酸也可能来源于有机酸前驱物的光化学氧化^[5], 6~8 月是该地区温度较高的月份. 这些因素表明, 安顺地区的有机酸来源于直接来源于植物生长的直接释放或者来源于有机酸前体物的光化学氧化. 草酸是大气中典型的二次污染物, 主要来源于挥发性或半挥发性有机化合物的大气化学反应. 从草酸的月份变化

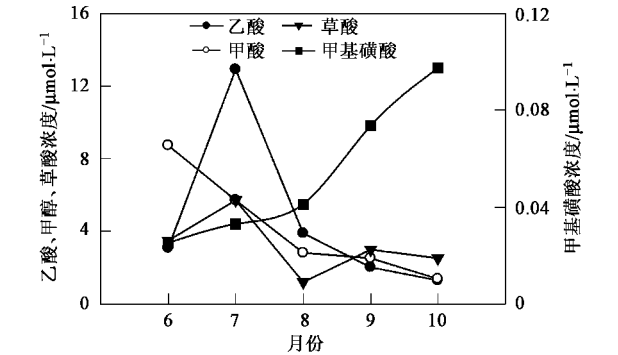


图3 降水中主要有机酸组成的浓度月份变化

Fig.3 Monthly variation of concentration of the major organic acids

规律来看, 6 月和 7 月浓度明显较高, 这可能与夏季日照时间长温度高所致的光化学反应活跃有关.

目前已知的甲烷磺酸的唯一直接来源是二甲基硫(DMS)的大气氧化, 二甲基硫是海洋表层浮游植物排放到大气中的主要挥发性含硫化化合物^[28]. 在安顺地区, 本研究观测到的甲烷磺酸的浓度在 6~10 月一直处于上升趋势, 夏季甲烷磺酸浓度反而较低. 从安顺地区的地理位置看, 海洋上的水汽应该在夏季(6~8 月)更容易到达大陆. 甲烷磺酸的这种月份变化与其来源相矛盾, 同时在我国内陆城市北京也检测到了甲烷磺酸的存在^[29]. 这些结果显示, 甲烷磺酸可能来源于陆地源释放的 DMS 或者陆地上存在甲烷磺酸的其它有机前体物, 如工业废弃物释放的二甲基亚砷(DMSO)等.

2.4.2 有机酸组成的相关性分析

Keene 等^[24]首先发现在不同的大陆和海洋背景站采集的雨水中甲酸和乙酸的浓度都高度相关. 表2为安顺地区降水中各种主要有机酸之间的相关系数矩阵, 可以看出甲酸与乙酸, 甲酸与草酸存在显著相关性($p = 0.01$), 相关系数分别为 0.663 和 0.503; 其他有机酸组成不存在显著相关性. 甲酸与乙酸的相关性被认为是因为它们可能具有相似的来源或者不同来源下的相似源强^[24, 27]. 与印度^[1]、新西兰^[30]和中国贵阳^[11]等地区相比, 该地区甲酸与乙酸的相关系数偏小. 结果表明, 安顺地区甲酸和乙酸虽然存在相似的排放源或大气化学过程, 但同时它们也存在相应的特征源, 这也可以从它们不同的月份变化趋势(图3)上看出. 甲酸与草酸也存在着显著相关性, 这种相关性在深圳降水中也观测到^[10], 笔者认为这可能是因为草酸的有机前体化合物如 VOCs 与甲酸具有相似的排放源.

表2 降水中主要有机酸相关系数矩阵¹⁾

Table 2 Matrix of correlation coefficient of major organic acid in rainwater

	甲酸	乙酸	草酸(乙二酸)	甲烷磺酸
甲酸	1			
乙酸	0.663 *	1		
草酸(乙二酸)	0.503 *	-0.103	1	
甲烷磺酸	-0.283	-0.319	0.042	1

1) * 表示在 0.01 的水平下, 变量之间存在显著相关性

2.4.3 甲酸与乙酸的比值(F/A)

许多研究表明控制气相或液相中 F/A 变化的主

要因素是有机酸直接来源和间接来源的相对贡献大小.当有机酸主要来源于生物源或人为源的直接释放时, F/A 一般较小(<1);而当有机酸主要来源于不饱和碳烃化合物的大气光化学氧化时, F/A 较大(>1)^[27,31,32].经计算,降水样品的平均 F/A 为 0.68,表明该地区有机酸总体上来源于生物源或人为源的直接释放.从 F/A 的月份变化来看(图 4),除 6 月份外, F/A 的值都小于或近似等于 1.表明 6 月份该地区可能受到局地污染源的影响,使得甲酸的排放增长远高于乙酸的增长.

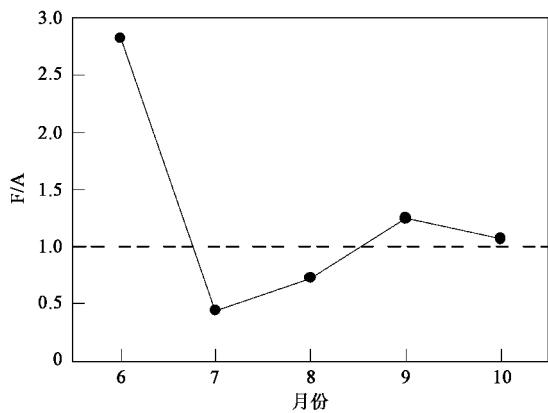


图 4 大气降水中甲酸与乙酸比值的月份变化
Fig.4 Monthly variation of the ratio of formic acid to acetic acid in precipitation

2.5 有机酸的湿沉降通量

由于大气中的一元羧酸(如甲酸和乙酸)的反应活性较小,很难通过气相反应而除去,它们在大气中最主要的清除方式为干沉降和湿沉降^[33].其中对于湿沉降通量的计算一般采用雨量加权平均离子浓度与总降雨量的乘积表示.计算公式如下:

$$F_w = V \times c_{VWA}$$

式中, F_w 代表湿沉降通量($\mu\text{mol}/\text{m}^2$); V 代表一段时间内降水样品的累积降雨量(mm), c_{VWA} 代表大气降水中有有机酸的雨量加权平均浓度($\mu\text{mol}/\text{L}$).

经计算,得出各月份甲酸和乙酸的湿沉降通量(图 5).研究期间内安顺地区的甲酸和乙酸的沉降通量分别为 0.43 和 1.66 mmol/m^2 ,总和约为 2.10 mmol/m^2 .从图 5 中可以看出,沉降通量随着降雨量的增大而增大,在降雨相对较小的 9、10 月份干沉降可能是大气有机酸的主要清除方式.有机酸的湿沉降主要集中在夏季尤其是 6 月和 7 月,此时有机酸的浓度和有机酸对大气降水自由酸的贡献都比较

大,因此控制安顺地区夏季有机酸的排放对于该地区的酸雨防治工作显得尤为重要.

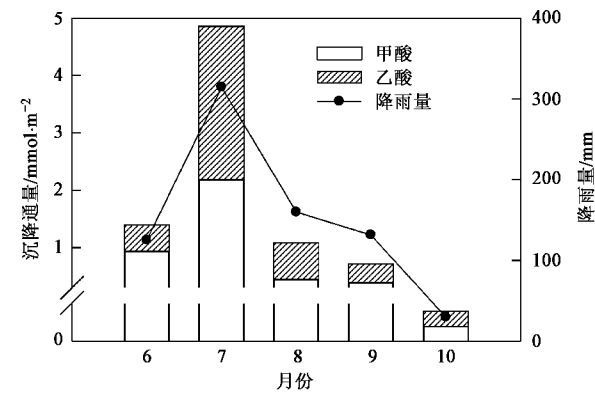


图 5 有机酸湿沉降通量和降雨量的月变化
Fig.5 Temporal variation of the wet deposition flux of carboxylic acids and precipitation

3 结论

(1)本研究在大气降水中共检测出 7 种低分子有机酸,含量最高的有机酸组成是乙酸、甲酸和草酸,雨量加权平均浓度依次为 6.75、4.61 和 2.05 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,其浓度水平与美国、西班牙、希腊等城市基本一致,但与我国南方城市深圳和贵阳等地存在明显差异.表明安顺地区有机酸的组成和含量可能同时受控于大气有机酸的长距离输送和局地的人为或生物来源.有机酸对大气降水酸度的最大贡献率为 32.2%,其贡献远大于同属于西南重酸雨地区的贵阳.

(2)从大气降水中有有机酸浓度的月份变化规律、有机酸组成的相关关系以及甲酸与乙酸的比值来看,安顺地区有机酸来源比较复杂.从总体上讲,有机酸来源于生物或人为源的直接释放,但在温度和日照条件较好的 6 月和 7 月,有机酸前驱物的光化学氧化过程被认为是大气有机酸又一重要来源.

(3)安顺地区甲酸和乙酸的湿沉降通量分别为 0.43 和 1.66 mmol/m^2 ,总和约为 2.10 mmol/m^2 ,主要集中在降雨频率和雨量相对较高的夏季,此时有机酸的浓度和有机酸对大气降水自由酸的贡献都较大,因此控制安顺地区夏季有机酸的排放对于此地区的酸雨防治工作显得尤为重要.

参考文献:

[1] Khare P, Satsangi G S, 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.
[2] Löflund M, Kasper G A, Schuster B, et al. Formic, acetic, oxalic,

- malic and succinic acid concentrations and their contribution to organic carbon in cloud water[J]. *Atmos Environ*, 2002, **36** (9): 1553-1558.
- [3] Jacob D J. The chemistry of OH in remote clouds and its role in the production of formic acid and peroxymonosulfate[J]. *J Geophys Res*, 1994, **99** (D1): 1241-1253.
- [4] Keeling R F. Measuring correlations between atmospheric oxygen and carbon dioxide mole fractions: A preliminary study in urban air[J]. *J Atmos Chem*, 1988, **7** (2): 153-176.
- [5] Chebbi A, Carlier P. Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: A review[J]. *Atmos Environ*, 1996, **30** (24): 4233-4249.
- [6] Galloway J N, Likens G E, Keene W C. The composition of precipitation in remote areas of the world[J]. *Geophys Res*, 1982, **87** (21): 8771-8786.
- [7] Avery G B, Willey J D, Kieber R J. Diurnal variations in major rainwater components at a coastal site in North Carolina: North America[J]. *Atmos Environ*, 2001, **35** (23): 3927-3933.
- [8] Fornaro A, Ivano G R. Wet deposition and related atmospheric chemistry in the Sao Paulo Metropolis, Brazil: Part 2-contribution of formic and acetic acids[J]. *Atmos Environ*, 2003, **37** (1): 117-128.
- [9] 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**: 245-269.
- [10] 刘辰, 何凌燕, 牛戣文, 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.
- [11] 徐刚, 李心清, 黄荣生, 等. 贵阳市区大气降水中有机酸的研究[J]. *地球与环境*, 2007, **35** (1): 46-50.
- [12] Sabbioni C, Ghedini N, Bonazza A. Organic anions in damage layers on monuments and buildings[J]. *Atmos Environ*, 2003, **37** (9): 1261-1269.
- [13] 陈宗良, 王玉保. 大气有机物在酸雨形成中的作用[J]. *环境化学*, 1991, **10** (1): 1-13.
- [14] Karlsson S, Wolrath H, Dahlén J. Influence of filtration, preservation and storing on the analysis of low molecular weight organic acids in natural waters[J]. *Water Res*, 1999, **33** (11): 2569-2578.
- [15] 徐刚. 中国西南地区大气降水中低分子有机酸研究(以贵阳市和尚重镇为例)[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2007. 65-125.
- [16] 刘嘉麒, 洪峪森. 典型背景点降水化学组份的分析[J]. *环境化学*, 1996, **15** (5): 391-398.
- [17] 汤洁, 张晓春. 瓦里关山降水化学特征的初步分析[J]. *环境科学学报*, 2000, **20** (4): 420-425.
- [18] Ito M, Mitchell M J, Driscoll C T. Spatial patterns of precipitation quantity and chemistry and air temperature in the Adirondack region of New York[J]. *Atmos Environ*, 2002, **36** (6): 1051-1062.
- [19] 周竹渝, 陈德容, 殷捷, 等. 重庆市降水化学特征分析[J]. *重庆环境科学*, 2003, **25** (11): 112-114.
- [20] 胡敏, 张静, 吴志军. 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 辑)*, 2005, **35** (2): 169-176.
- [21] Peña R M, García 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.
- [22] Durana N, Casado H, García C, *et al.* Organic acids in precipitation in the Basque Country(North of Spain)[J]. *Atmos Res*, 1992, **28** (2): 93-101.
- [23] Kumar N, Kulshrestha U C, Saxena A, *et al.* Formate and acetate levels compared in monsoon and winter rainwater at Dayalbagh, Agra (India)[J]. *J Atmos Chem*, 1996, **23** (1): 81-87.
- [24] Keene W C, Galloway J N. Considerations regarding sources for formic and acetic acids in the troposphere[J]. *J Geophys Res*, 1986, **91**: 14466-14474.
- [25] 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]. *Atmos Environ Part B*, 1993, **27B**: 203-219.
- [26] Galloway J N, Keene W C, Likens G E. Processes controlling the composition of precipitation at a remote southern hemispheric location: Torres del Paine National Park, Chile[J]. *J Geophys Res*, 1996, **101** (D3): 6883-6898.
- [27] Talbot R W, Beecher K M, Harriss R C, *et al.* Atmospheric geochemistry of formic and acetic acids at a mid-latitude temperate site[J]. *J Geophys Res*, 1988, **93**: 1638-1652.
- [28] Boucher O, Moulin C, Belviso S, *et al.* Sensitivity study of dimethylsulphide (DMS) atmospheric concentrations and sulphate aerosol indirect radiative forcing to the DMS source representation and oxidation[J]. *Atmos Chem Phys*, 2003, **3** (2): 49-65.
- [29] 袁蕙, 王瑛, 庄国顺. 北京气溶胶中的甲基磺酸[J]. *中国养蜂*, 2004, **49** (8): 744-749.
- [30] Kieber R J, Peake B, Willey J D, *et al.* Dissolved organic carbon and organic acids in coastal New Zealand rainwater[J]. *Atmos Environ*, 2002, **36** (21): 3557-3563.
- [31] Millet M, Wortham H, Sanusi A, *et al.* Low molecular weight organic acids in fogwater in an urban area: Strasbourg (France)[J]. *Sci Total Environ*, 1997, **206** (1): 57-65.
- [32] Tanner P A, Law P T. Organic Acids in the Atmosphere and Bulk Deposition of Hong Kong[J]. *Water Air Soil Pollut*, 2003, **142** (1): 279-297.
- [33] Yao X, Chan C K, Fang M, *et al.* The water-soluble ionic composition of PM_{2.5} in Shanghai and Beijing, China[J]. *Atmos Environ*, 2002, **36**: 4223-4234.