

文章编号:1672-9250(2007)01-0046-05

# 贵阳市区大气降水中有有机酸的研究

徐刚<sup>1,2</sup>, 李心清<sup>1</sup>, 黄荣生<sup>1</sup>, 廖琍<sup>3</sup>

(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, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039; 3. 贵州省国土资源勘测规划院, 贵州 贵阳 550004)

**摘要:**利用 ICS-90 常规离子色谱结合 RFC-30 型淋洗液在线发生器,对贵阳市区大气降水中的小分子有机酸进行了系统研究。测得贵阳市降水中的有机酸主要以甲酸[质量分数为 $(0.2\sim 4.5)\times 10^{-6}$ ]、乙酸[质量分数为 $(0.6\sim 5.3)\times 10^{-6}$ ]、草酸[质量分数为 $(0.1\sim 4.9)\times 10^{-6}$ ]为主,其次是乳酸和丙酮酸,及少量丙酸和甲烷磺酸;有机酸对降水自由酸平均贡献为 23.2%,占总阴离子的 1.4%;通过比较贵阳市区有机酸前后二十年的变化,得出现阶段可能至少有近 1/2 乙酸和 3/4 甲酸来源于人类的活动,这说明有机酸人为源是其来源的重要组成部分。

**关键词:**有机酸;无机阴离子;离子色谱

**中图分类号:**X142

**文献标识码:**A

有机酸(主要是甲酸和乙酸,下同)是大气圈的重要组成部分之一。鉴于有机酸在大气中的稳定性及其强极性使其易溶于水,大气降水成为研究有机酸的理想载体。研究表明:有机酸是大气降水酸化重要因素之一,尤其在边远、远离人类活动的地区,有机酸是降水酸度的主要贡献者,其作用甚至超过了无机酸<sup>[1]</sup>。1982年, Galloway et al<sup>[2]</sup>测定边远地区的雨水时发现:一些受人为污染极少的地区其 pH 值小于 5.6,个别点雨水 pH 甚至小于 4,而导致雨水酸化主要原因不是无机酸而是有机酸,并且计算出有机酸对降水自由酸的贡献高达 65%,这一结果引起了人们对有机酸研究的极大兴趣。随后,1988年 Andreae et al<sup>[3]</sup>测定巴西 Amazon 热带雨林地区的雨水,甲酸和乙酸的质量分数分别是 $(0.06\sim 1.8)\times 10^{-6}$ 和 $(0.3\sim 1.3)\times 10^{-6}$ ,有机酸对降水自由酸的总贡献高达 80%~90%,其作用大大超过了无机酸;最近的研究表明:即使是在美国 Los Angeles<sup>[4]</sup>这样工业高

度发达的地区,降水中有有机酸( $w_{\text{乙酸}}=(0.05\sim 4.3)\times 10^{-6}$ ;  $w_{\text{甲酸}}=0.009\sim 1.3)\times 10^{-6}$ 对自由酸的贡献也高达 2%~80%。这些研究充分说明了有机酸在大气降水中的作用是不容忽视的。而贵州作为一典型的酸雨污染区,探讨有机物在酸雨形成过程中的作用就显得更有意义。

1986年,中科院生态环境研究中心<sup>[5]</sup>第一次对贵阳市大气降水中有有机酸进行了测定,从其测定结果来看,有机酸在西南典型酸雨背景下的作用是不容忽视的。二十年过去了,贵阳市的社会、经济发生了很大的变化,必然会影响到有机酸浓度的变化。本文通过数据的比较,深化了对有机酸来源、沉降等问题的理解。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

美国 Dionex ICS-90 睿智型离子色谱仪(包括 Ion Pac-AS11-HC 4mm 高容量分离柱、Ion Pac-AG11-HC 4mm 保护柱、ASRS 自动再生抑制器、Dionex RFC-30 型淋洗液在线发生器); Peaknet 6 软件进行数据分析;万分之一电子天平;所用标样均购于 Aldrich 公司。

收稿日期:2006-06-13;修回日期:2006-09-11

基金项目:中科院“百人计划”项目

第一作者简介:徐刚(1979—),男,博士研究生,从事大气环境地球化学研究。E-mail:gangxu2005@yahoo.com.cn

## 1.2 分析方法

### 1.2.1 溶液配制

(1)淋洗液:由 RFC-30 加 18.2  $\Omega$  高纯水在线产生所需 KOH 浓度;(2)标准溶液:有机酸与无机阴离子的标准溶液均用 Aldrich 公司的标准品以 18.2  $\Omega$  超纯水配成  $w=1\ 000\times 10^{-6}$  的标准储备液,实验时稀释到所需浓度。

### 1.2.2 色谱条件

淋洗液:KOH 的浓度梯度为:前 6 分钟 KOH 的浓度 1 mmol/L,从第 6 分钟开始到 31 分钟, KOH 的浓度从 1 mmol/L 升至 30 mmol/L;淋洗液流速:1.5 mL/min;柱温:39  $^{\circ}\text{C}$ ;进样体积:313  $\mu\text{L}$ ;检测器:抑制型电导检测,ASRS,自动抑制,Recycle 循环模式,CTS-10 柱温稳定器。

此条件下标准图谱如下:

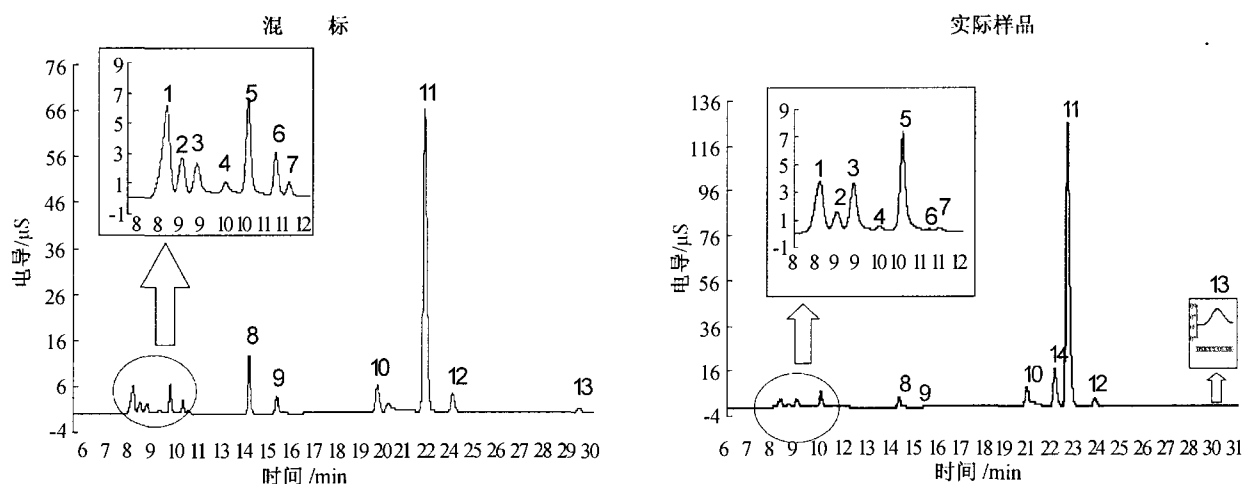


图 1 混合标准溶液与实际降水样品的图谱比较

Fig. 1. The chromatography comparison between standard solution and rainwater sample.

1.  $\text{F}^-$ ; 2.  $\text{CH}_3\text{CHOHCOO}^-$ ; 3.  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ; 4.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$ ; 5.  $\text{HCOO}^-$ ; 6.  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ ; 7.  $\text{CH}_3\text{COCOO}^-$ ;  
8.  $\text{Cl}^-$ ; 9.  $\text{NO}_2^-$ ; 10.  $\text{NO}_3^-$ ; 11.  $\text{SO}_4^{2-}$ ; 12.  $-\text{OOC}\text{COO}^-$ ; 13.  $\text{PO}_4^{3-}$ ; 14. 未名峰

## 2 结果与讨论

### 2.1 标准曲线、检测限、精密度及加标回收率实验

(1)配成不同浓度的标准工作液,根据已确定的实验条件,以工作液中各组分的峰面积与浓度数据作标准曲线,计算标准的相关系数、相对标准偏差;(2)取低浓度标准工作液(约为检测限的 10 倍)连续测定 6 次,计算标准偏差,以标准偏差的 2 倍计算检

测限<sup>[6-8]</sup>;(3)取标准工作液连续进样 6 次,计算测定结果的相对标准偏差;(4)连续测定同一降水样品 3 次,以平均值作为样品离子浓度;同时在同样的样品中准确加入不同离子浓度的上述 13 种离子的标样,连续测定 3 次,同样取平均值作为混合后离子浓度,以标样实测值与理论加入值的比值计算回收率。结果显示回收率在 80%~120%之间(乳酸除外),说明该方法用于实际样品的测定是可靠的。

表 1 标准曲线、检测限、精密度和加标回收率

Table 1. The calibration curves, detection limits, reproducibility and recoveries

	氢氟酸	乳酸	丙酸	乙酸	甲酸	甲烷磺酸	丙酮酸	盐酸	亚硝酸	硝酸	硫酸	草酸	磷酸
标准曲线 $R^2$	0.999 5	0.995 6	0.998 2	0.999 6	0.999 2	0.999 9	0.998 7	0.999 9	0.999 7	0.999 3	0.999 9	0.999 9	0.998 1
标准曲线 RSD(%)	3.8	8.6	7.1	2.8	4.2	1.1	3.9	1.2	2.6	4.3	1.0	1.1	5.1
精密度 RSD(%)	1.7	19.5	1.9	8.6	3.1	0.5	6.3	1.6	0.6	3.2	1.0	2.9	1.4
加标回收率(%)	101	58	118	99	99	99	86	92	96	113	112	105	99
检测限( $10^{-9}$ )	1.6	61.5	2.9	1.9	4.9	0.5	8.6	36.3	0.5	60.4	31.4	4.5	2.1

## 2.2 实际样品的测定

取保存好的降水样品,解冻后高速离心以确定的实验方法进行色谱分析,由保留时间定性、峰面积定量。色谱图及各离子浓度见图1(2005-12-03)和图2(时间从2005-10-14—2006-01-13,地点中科院地化所博士楼楼顶)。

实验表明:

(1)贵阳市大气降水中的有机酸主要是甲酸、乙

酸和草酸,检出率为100%,其质量分数:甲酸 $(0.2 \sim 4.5) \times 10^{-6}$ 、乙酸 $(0.6 \sim 5.3) \times 10^{-6}$ 、草酸 $(0.1 \sim 4.9) \times 10^{-6}$ ,与同纬度其它地区相比,如:美国 Los Angeles<sup>[9]</sup>( $w_{\text{甲酸}} = (0.04 \sim 3.3) \times 10^{-6}$ 、 $w_{\text{乙酸}} = (0.01 \sim 1.7) \times 10^{-6}$ 、 $w_{\text{草酸}} = (0.02 \sim 2.5) \times 10^{-6}$ )和印度 Hari Parvat<sup>[10]</sup>( $w_{\text{甲酸}} = (0.03 \sim 0.64) \times 10^{-6}$ 、 $w_{\text{乙酸}} = (0.17 \sim 4.2) \times 10^{-6}$ ),其浓度值偏高;其次是乳酸、丙酮酸和草酸,还有少量的丙酸和甲烷磺酸。

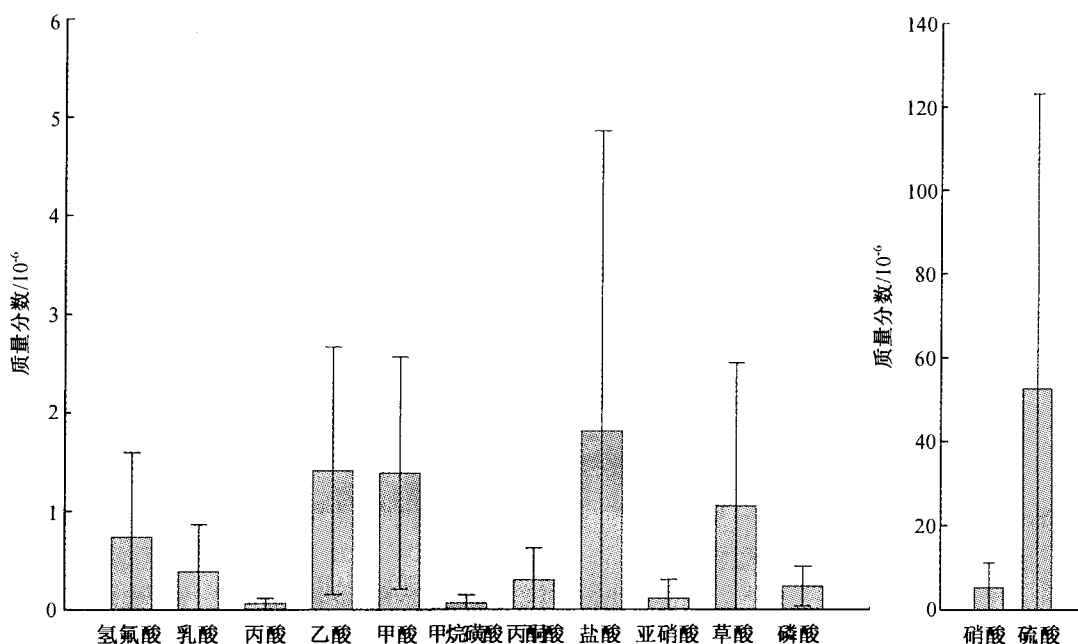


图2 贵阳地区大气降水样品中有机酸的浓度水平

Fig. 2. Concentrations of organic acids in precipitation samples from Guiyang.

(注:有机酸浓度值为算术平均值。)

(2)有机酸对降水酸度的最大贡献和对阴离子的贡献。离子色谱测得的有机酸是降水中有有机酸及其盐类浓度的总和。假设有机酸均以酸的形式进入降水的,则有机酸对降水自由酸的最大贡献根据 Keene et al<sup>[11-12]</sup>经验可表达为:

$$\text{最大贡献} = \frac{K_f C_{\text{HCOOT}} + K_A C_{\text{CH}_3\text{COOT}}}{[\text{H}^+] + K_f + [\text{H}^+] + K_A} \times 100\%$$

其中, $[\text{H}^+]$ 为自由氢离子浓度,由pH值求出; $K_f$ 、 $K_A$ 分别为甲酸、乙酸离解常数,分别取 $1.78 \times 10^{-4}$ 、 $1.75 \times 10^{-5}$  mol/L; $C_{\text{HCOOT}}$ 、 $C_{\text{CH}_3\text{COOT}}$ 分别为IC测出的甲、乙酸总浓度。

上式只适用于 $\text{pH} \leq 5$ 的降水计算有机酸对自由酸的最大贡献。由于贵阳市降水中的草酸浓度略低于甲酸和乙酸,酸性强于甲酸和乙酸,实际计算时把草酸包括了进去。由表2看出贵阳市降水中有有机

对自由酸的最大贡献在3.2%~52.7%之间,平均贡献为23.2%,有机酸对总阴离子的贡献平均值为1.4%,可以看出对阴离子的贡献中有机酸作用远远小于无机酸。

(3)大气有机酸的来源主要包括植物生长过程中的直接释放、生物质的燃烧、机动车辆的尾气排放、植物释放醛类和烯烃等有机物的光化学氧化、人类生产和生活对大气环境的污染以及甲酸蚁活动过程中释放等等。其来源可归为自然源和人为源两种,对同一地区,相对于人类活动的巨大变化,可以认为有机酸自然源是基本不变的。因此同一地区不同时间有机酸的变化大致反映人类活动的变化。对比贵阳市有机酸前后二十年(1986年和2005年)变化,如果有有机酸的自然源不变,那么二十年后增加部分的有机酸应该是人类活动所造成的,即可能至少

表 2 有机酸对降水自由酸的最大贡献和对阴离子的贡献

Table 2. The maximum contribution of organic acids to the free acidity and their contribution to the total anions in rainwater %

项目	乙酸		甲酸		草酸		有机酸	
	范围	平均值	范围	平均值	范围	平均值	范围	平均值
对自由酸贡献	0.2~14.9	6.8	1.2~27.9	12	0.4~10.8	4.4	3.2~52.7	23.2
对阴离子贡献	0.1~5.9	0.7	0.2~1.2	0.6	0.1~0.3	0.2	0.5~6.3	1.4

有近 1/2 乙酸和 3/4 甲酸直接或间接来源于人类的活动,由于这种计算是假设 1986 年有机酸全部来源于自然源,因此有机酸的实际人为贡献要超过这个数值。

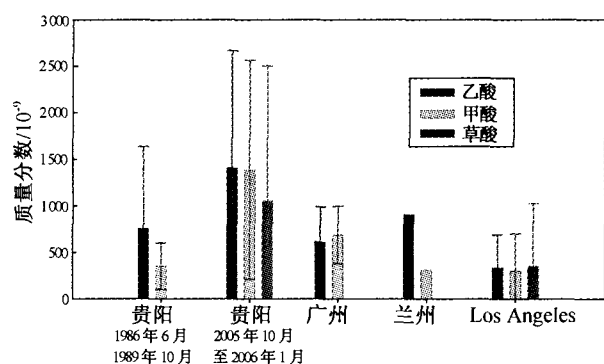


图 3 不同地区有机酸浓度的比较

Fig. 3. The comparison of organic acids in precipitations from different sites.

(注: Los Angeles 数值为 VWAC, 即体积平均值及标准偏差, 其它为算术平均值及标准偏差; 广州数据来自文献[13], 兰州数据来自文献[14].)

(4) 贵阳、广州、兰州不同地区有机酸浓度的比较。贵阳市有机酸浓度高于广州可能是因为广州是在白云山和苗儿山山区做的研究, 山区人为源的贡献相对较小, 而树木尤其是针叶松林的直接释放可

能是两山区降水有机酸的主要来源; 根据兰州市区冬、夏季降水中有有机酸的测定结果和该地区的地形、植被及工业污染状况, 可以初步认定降水中的有机酸主要来自于人为源, 贵阳同兰州有机酸的差异反映了有机酸的分布具有区域性。

### 3 结 论

(1) 贵阳市大气降水中有有机酸主要包括甲酸、乙酸、草酸。同无机酸相比, 有机酸对降水自由酸平均贡献为 23.2%, 占总阴离子的 1.4%, 有机酸的作用仍不可忽视。

(2) 有机酸前后二十年的巨大变化明显地反映了人类活动对其浓度的影响, 基于 1986 年有机酸的测定, 贵阳市大气降水中大部分的有机酸是由于人类活动造成的。这说明, 有机酸的来源清单中人为源的比重越来越大。

(3) 不同地区有机酸浓度的比较说明了有机酸分布具有区域性。这表明有机酸同硫、氮等元素不同, 它们不能被长距离传输, 在大范围的尺度上很难找到类似的结果。原因可能是不同地区人为贡献差异造成了有机酸分布的区域性。

### 参 考 文 献

- [1] Khare P, Satsangi G, Kumar N, et al. Atmospheric formic and acetic acids: an overview[J]. Reviews of Geophysics, 1999, 37(2): 227-248
- [2] Galloway J N, Likens G E, Keene W C, et al. The composition of precipitation in remote areas of the world[J]. Journal of Geophysical Research, 1982, 87: 8771-8786
- [3] Andreae M O, Talbot R W, Andreae T W, et al. Formic and acetic acids over the central Amazon region, Brazil. I. Dry season [J]. Journal of Geophysical Research, 1988, 93: 1616-1624
- [4] Hiroshi S, Isaac K. Measurements of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, aldehydes and organic acids in Los Angeles rainwaters: their sources and deposition rates[J]. Atmospheric Environment, 1993, 27(2): 203-219
- [5] 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
- [6] 周会. DX-300 离子色谱测定山地冰川雪冰中有有机酸与无机酸阴离子[J]. 色谱, 2001, 19(4): 353-355

- [7] 李心清,秦大河,任贾文,等.生物有机酸的来源及测试分析方法[J].冰川冻土,2000,22(3):270—277
- [8] Cheam V. Determination of organic and inorganic acids in precipitation samples [J]. Journal of Chromatography A, 1989, 482: 381—392
- [9] Kimitaka K, Steinberg S, Lai N, Isaac R. Wet deposition of low molecular weight mono-and dicarboxylic acids, aldehydes and inorganic species in Los Angeles[J]. Atmospheric Environment, 2001, 35: 3917—3926
- [10] Nandini K, Kulshreshta U C, Saxena A, et al. Effect of anthropogenic activity on formate and acetate levels in precipitation at four sites in Agra India[J]. Atmospheric Environment, 1993, 27(1): 87—91
- [11] Keene W C, Galloway J N. Organic acidity in precipitation of north America[J]. Atmospheric Environment, 1984, 18(11): 2491—2497
- [12] Keene W C, Galloway J N, Holden J D. Measurement of weak organic acidity in precipitation from remote areas of the world[J]. Journal of Geophysical Research, 1983, 88: 5122—5130
- [13] 俞绍才,毕木天,粟欣,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
- [14] 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

## LOW MOLECULAR CARBOXYLIC ACIDS IN PRECIPITATION OF GUIYANG, SOUTHWEST CHINA

XU Gang<sup>1,2</sup>, LEE Xin-qing<sup>1</sup>, HUANG Rong-sheng<sup>1</sup>, LIAO Li<sup>3</sup>

- (1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese of Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. The Graduate University, Chinese of Academy of Sciences, Beijing 100039, China; 3. Guizhou Academe of Land & Resources Surveying and Programming, Guiyang 550004, China)

### Abstract

Organic acids and inorganic acids in rainwater samples from Guiyang, Southwest China were simultaneously determined by ICS-90 ion chromatography combined with a RFC-30 eluent generator. Acetate, formate and oxalate were the dominant organic acids, and lactate, pyruvate, propionate and methanesulfonate anions were detected at relatively lower levels. The average contribution of organic acids to the free acidity of precipitation was 23.2%, and to the total anions was 1.4%. Compared to results measured 20 years ago, acetate and formate in rainwater of Guiyang possibly have at least 1/2 and 3/4 of them resulting from anthropogenic sources, respectively. This study clearly demonstrates the important impacts of anthropogenic sources on organic acids in rainwater.

**Key words:** ion chromatography; inorganic acids; organic acids