

贵州省遵义市降水中低分子有机酸 对自由酸度的贡献

江 伟^{1,2,3}, 李心清^{1*}, 曾 勇⁴, 黄荣生¹, 谭 凌⁴,
彭 艳^{1,3}, 闫 慧^{1,3}, 程建中^{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, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国食品发酵工业研究院 酿酒工程部, 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, 贵州 遵义 563000)

摘 要: 贵州省遵义市是我国酸雨高发地区, 研究遵义降水中有机酸对自由酸度的贡献是认识遵义市有机酸地球化学循环和酸雨机制的重要内容。在遵义市中心城区进行了一年的降水采集, 并利用离子色谱法和原子吸收光谱法对主要阴离子(包括无机和有机阴离子)和阳离子进行了测定。结果显示, 年均 pH 值为 4.11(范围 3.12~6.04), pH < 5.6 的样品占 93.1%, 说明遵义市酸雨污染仍然严重; 单因素方差分析显示四季的 pH 值存在显著差异($P < 0.05$), 表明遵义市降水酸化程度具有显著的季节性特征; 甲酸和乙酸的雨量加权平均值分别为 9.29 $\mu\text{mol/L}$ 和 6.47 $\mu\text{mol/L}$, 检出率分别为 98.68% 和 93.42%, 表明有机酸在降水中广泛存在; 应用热力学理论计算了有机酸对降水自由酸度的贡献量, 发现在 pH < 5 的遵义降水中甲酸和乙酸对自由酸度的平均贡献量分别为 14.79% 和 3.66%, 表明有机酸对降水自由酸度具有重要贡献; 对比显示, 遵义市的有机酸贡献量低于边远地区, 这与遵义市降水的低 pH 值和高无机酸度有关; 四季的有机酸贡献量大小为: 春季(31.95%) > 夏季(26.16%) > 冬季(11.17%) > 秋季(8.02%), 可见有机酸对自由酸度的贡献量存在明显的季节性变化。在低酸度和低水温的春季降水中, 由于人类活动或有机物质的燃烧所释放的大量有机酸(如汽车尾气的排放、燃煤的燃烧), 促使有机酸对降水自由酸度的贡献量最高; 其次是在低酸度和强降雨的夏季; 而在低酸度的秋季和冬季, 有机酸对酸度的贡献量相对最低。

关键词: 湿沉降; 羧酸; pH; 热力学理论; 季节性变化

中图分类号: P593 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2009)04-0354-07

Contributions of low-molecular-weight organic acids to free acidity in precipitation in Zunyi City, Guizhou Province

JIANG Wei^{1,2,3}, LEE Xin-qing^{1*}, ZENG Yong⁴, HUANG Rong-sheng¹, TAN Ling⁴,
PENG Yan^{1,3}, YAN Hui^{1,3} and CHENG Jian-zhong^{1,3}

1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;
2. 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, Zunyi 563000, China

Abstract: As a city with severe acid precipitation, Zunyi in north Guizhou Province, provides a typical background for understanding organic acidity in a heavily polluted region. Studies on the contributions of organic acid to free acidity of precipitation in Zunyi help shed light on the geochemical cycles of organic acids, as well as the formation of acid precipitation. We collected precipitation samples in the center of Zunyi City for a whole year and measured inorganic and organic anions by ion chromatograph and cations by atomic absorption spectroscopy. The annual

收稿日期(Received): 2008-01-03; 改回日期(Revised): 2008-06-06; 接受日期(Accepted): 2009-01-09

基金项目: 国家自然科学基金(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计划项目(2006CB403205)

作者简介: 江伟(1982-), 女, 博士研究生, 环境地球化学专业。E-mail: jiangwei8255@gmail.com

* 通讯作者(Corresponding author): LEE Xin-qing, E-mail: xinqinglee@hotmail.com, Tel: +86-851-5891611

average pH was 4.11, with 93.1% of all the samples being acidic ($\text{pH} < 5.6$), indicating the acid atmosphere. One-way analysis of variance showed pH was significantly different among seasons. This result suggests seasonal variation in environmental acidification. The volume-weighted average concentrations of formic and acetic acids were $9.29 \mu\text{mol/L}$ and $6.47 \mu\text{mol/L}$ respectively, with occurrence percentage of 98.68% and 93.42%. This suggests formic and acetic acids are ubiquitous in precipitation. Based on the thermodynamic equilibrium calculation method, the contributions of formic and acetic acids to free acidity in samples with $\text{pH} \leq 5$ were 14.79% and 3.66%, respectively. Organic contributions in seasons followed in the order: Spring (31.95%) > Summer (26.16%) > Winter (11.17%) > Autumn (8.02%), a clear indicator of their importance to precipitation acidity. The organic contribution in Zunyi is lower than that in remote regions, which is attributed to low pH value and high inorganic acidity. Furthermore, organic contributions showed seasonal variations. The highest organic contribution in Spring is influenced by abundant organic acids, low temperature and high pH value. The second was that in Summer due to the high pH value and intensive rainfall. The contributions in Autumn and Winter were the lowest because of the low pH in precipitation.

Key words: wet deposition; carboxylic acid; pH; thermodynamic theory; seasonal variation

0 引 言

研究降水中的化学组分是认识大气中各物质循环以及控制酸雨的重要途径^[1]。降水中物质种类的研究有助于发现大气沉降中的新物质(如有机酸),进而研究这些新物质对大气和降水的潜在重要性。早在 1960 年, Eriksson 首次提出了有机酸可能是降水中的重要离子组分的观点^[2]; 1975 年, Frohlinger *et al.* 通过比较匹兹堡冬季雨水中自由 $[\text{H}^+]$ 和总 $[\text{H}^+]$ 的差异, 推测降水中存在以前未鉴定过的弱酸^[3]; 次年, Galloway *et al.* 首次通过气相色谱和质谱联用仪测定了美国东北地区雨水中的有机酸如甲酸、乙酸、丙酸和草酸等^[4], 并计算出有机酸对自由酸度的贡献量为 0% ~ 10%; 此后的 40 年, 有机酸的研究逐渐受到广泛的重视。研究表明, 有机酸对降水酸度的贡献量在 2% ~ 100% 之间^[5-8], 边远地区甚至可达 60% 以上^[6,9,10], 而城市地区有机酸度的贡献量同样重要, 如巴西圣保罗、希腊佩特雷和加利福尼亚南部城市分别为 44%、37% 和 30%。

贵州省北部的遵义市是我国西南的酸雨高发地区, 它为深入认识人类污染地区的有机酸地球化学和酸雨形成机制提供了典型的研究背景区。我们在遵义市进行了为期一年(2005 年 5 月至 2006 年 4 月)的降水采集, 拟应用热力学理论计算一年四季中有机酸对自由酸度的贡献量^[11], 并探讨其影响因素。

1 实验部分

1.1 采样点概况

降水采样点设于遵义市红花岗区丁字口 ($106^{\circ}55'26.3'' \text{E}$, $27^{\circ}41'21.5'' \text{N}$, 870 m, 图 1)。遵义市属中亚热带湿润季风气候区, 其所处纬度低, 日光照强烈, 但日照时数较少, 年平均时数为 1176 h。该市常年主导风向为东风, 次主导风向为东南风。年平均降雨量在 1000 ~ 1300 mm 左右, 年平均相对湿

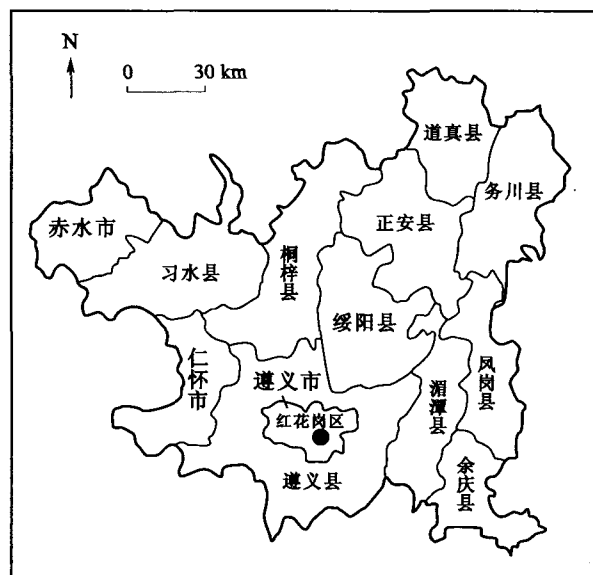


图 1 遵义市降水采样点

Fig. 1 Sampling site in Zunyi City

度为 80%，年气温为 $-8 \sim 28$ °C。

遵义市地处山间盆地，四周山峦包围。城区附近建有遵义钛厂、遵义电厂、遵义碱厂等大中型工厂，且主要集聚于市区南郊。遵义市属我国酸雨主控区之一，年平均 pH 值小于 4.5，酸雨频率达 70% 以上，主要污染物为 SO_2 、 NO_x 和尘埃。

1.2 降水的采集和保存

降水采集的原则：逢雨必采。当 24 h 内发生了降水过程，一次降水停止后立即收集样品；当一次降水时间超过 24 h 时，则每 24 h 收集一次样品，直至无雨。

降水收集过程和保存方式：将开口直径 30 cm、截面积 706.5 cm^2 的 APS-2B 型降水降尘自动采样器置于遵义市环境监测中心的二楼平台上，采样器上的接雨器距地面有 1.2 m 以上的相对高度。当发生降水时，采样器通过传感器将接雨盖板打开，降水停止后盖板将自动关闭，工作人员将雨水样品收集至干燥、洁净的聚乙烯方瓶后，立即置于 -18 °C 的冰箱中冷冻保存直至分析，同时记录降水所对应的气象信息如起止时间、水温、气温、风速、风向、大气压强、降雨量等。从 2006 年 5 月至 2007 年 5 月，降雨量为 864 mm，是近年来降雨量最少的年度，共采集降水样品 76 个。

样品瓶在使用前置于 10% 的稀 HCl 中浸泡 24 h，并用去离子水冲洗至中性。

通过条件分析，发现冷冻保存方法能够保证降水中的化学成分（主要指有机酸）不发生变化。

1.3 分析方法

pH：用 Pioneer 65 型便携式多参数仪 (Radiometer, 法国) 测定。

有机阴离子 (HCOO^- 、 CH_3COO^-) 和无机阴离子 (F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-})：ICS-90 型离子色谱仪 (Dionex, 美国)，Ion Pac-AS11-HC 4 mm 大容量分离柱、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：淋洗时间共 31 min，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 °C；进样体积：330 μL 。采用 Aldrich 公司的钠盐标准（纯度 $\geq 99.99\%$ ）配置 1000 mg/L 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。

金属阳离子 (K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})：原子吸收

法，采用 PE5100PC 型原子吸收分光光度计 (Perkin Elmer, 美国) 测定。

非金属阳离子 (NH_4^+)：纳氏试剂光度法 (GB13580.11—92)，采用 Aquamate 系列紫外-可见分光光度计 (Thermo-electron, 美国) 测定。

1.4 加权平均浓度计算方法

降水的平均 pH 值计算方法：

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

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

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

降水中各离子的雨量加权平均浓度计算公式为：

$$[\text{X}] = \sum_i (V_i [\text{X}]_i) / \sum_i V_i^{[12]}$$

式中：

$[\text{H}^+]_i$ —— 第 i 次降水中的 $[\text{H}^+]$ (mol/L)，由现场测定的 pH 值计算求得；

V_i —— 第 i 次降水对应的降雨量 (mm)；

$[\text{X}]_i$ —— 第 i 次降水中各离子的浓度 (mol/L)。

1.5 统计分析

利用 SPSS 13.0 数理统计软件 (Chicago, IL, 美国) 对降水中各离子浓度进行统计描述和单因素方差 (One-Way ANOVA) 分析。

1.6 数学计算

利用 Mathematica 5.0.0.0 (Wolfram Research, Inc., 美国) 数学计算软件实现降水中有机酸热力学模型的计算。

2 结果与讨论

2.1 降水中的离子平衡

为了确保降水测量的数据质量，首先要检查降水中的所有阴阳离子是否存在平衡。

检验降水的离子平衡主要是根据降水样品的电中性原理，即阴阳离子间的总当量浓度应该大致平衡。当 $|(\sum_+ - \sum_-) / \sum_+| \leq 15\%$ 时，表明离子的平衡较好，并且数据可靠。目前采集的 76 个实际样品数中有 4 个样品数据不符合此平衡条件，因此在研究时我们仅使用了符合此平衡条件的 72 个样品数据。

另一方面，图 2 给出了阴阳离子总当量浓度 Σ_+

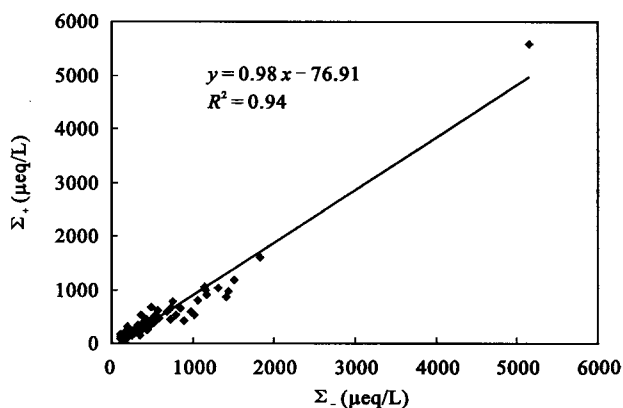
图 2 遵义市降水中 Σ_+ 和 Σ_- 的线性回归图

Fig. 2 Linear regression of sum of cations vs. sum of anions for all precipitation in Zunyi City

和 Σ_- 的线性回归图。由图 2 可见,线性回归的斜率为 0.98,截距为 -76.91,其判定系数 R^2 为 0.94,说明降水中的主要离子得到测量,且测量数据可靠。

2.2 降水的 pH 值

2.2.1 总体特征

降水的 pH 值取决于降水中酸性物质与碱性物质中和作用的总效应。遵义市降水 pH 值的测量结果显示,遵义地区降水总体呈酸性,均值为 4.11,范围在 3.12~6.04 之间。与国内其他城市降水 pH 值相比^[13-20](如图 3),遵义市区的酸化程度显著高于我国北方城市,也高于南方大部分城市,而与酸雨污染严重的少数西南城市如重庆市接近。

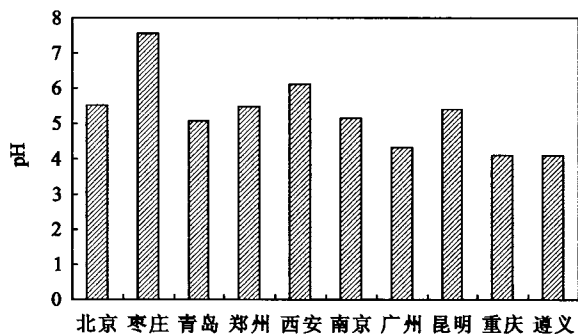


图 3 国内主要城市降水年平均 pH 值

Fig. 3 Annual average pH of precipitation in cities of China

图 4 给出了遵义市降水样品 pH 值的频率分布统计结果。发现 $\text{pH} < 5.6$ 的样品数为 67 个,占总样品数的 93.1%; pH 值在 4~5 之间的降水频率为 32 次,占 44.4%; $\text{pH} < 4$ 的强酸性降水出现 25 次,占 34.7%。pH 值频率分布的偏斜度为 0.673,偏斜度为正值,而且数值较大,说明降水的 pH 值呈现正偏态分布特征,pH 值较低的样品占多数。由此可见,

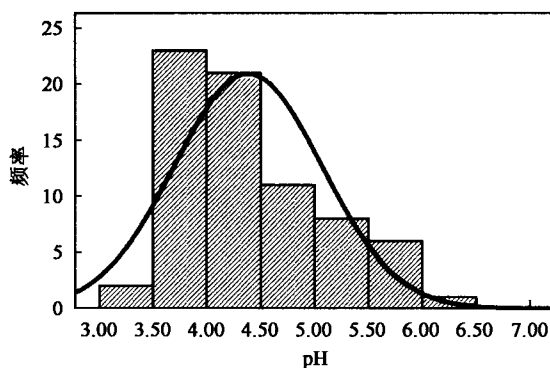


图 4 遵义市降水 pH 值频率分布图及正态曲线

Fig. 4 pH frequency distribution and normal curve for 76 rain samples of Zunyi City

遵义市的酸雨污染仍然严重,大气中酸性物质多于碱性物质。

2.2.2 季节变化特征

为了解遵义市降水 pH 值随季节的变化特征,对服从正态分布的降水 pH 值进行了 One-Way ANOVA 分析,结果见表 1。从表 1 可见,组间均方差为 2.547,组内均方差为 0.380, F 值为 6.700,显著性 $P = 0.000 < 0.05$,说明遵义市降水 pH 值具有显著的季节性差异。pH 值在冬季最低,这是研究区域的高用煤量(包括工用和民用)和低降雨量所致;其次是秋季,主要受燃煤释放酸性物质的影响。pH 值的季节变化表明遵义市大气污染在秋季和冬季较严重,而春季和夏季较轻。

2.3 降水中的有机酸

2.3.1 有机酸浓度的测定结果

表 2 为降水中有有机酸的测定结果:甲酸($[\text{HCOO}^-]_{\text{T}}$)和乙酸($[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{T}}$)的检出率分别为 98.68% 和 93.42%,这表明甲酸和乙酸在降水中普遍存在。甲酸和乙酸的雨量加权平均值分别为 $9.29 \mu\text{mol/L}$ 和 $6.47 \mu\text{mol/L}$,可知遵义市降水中

表 1 遵义市降水 pH 值的季节变化特征 ($\alpha = 0.05$)

Table 1 Seasonal variations of pH in precipitation of Zunyi City (significance level: 0.05)

季节(月份)	pH 平均值 (范围)	组间 均方差	组内 均方差	F	P
春季(3~5月)	4.51 (3.74~5.74)	2.547	0.380	6.700	0.000
夏季(6~8月)	4.26 (3.27~6.04)				
秋季(9~11月)	3.93 (3.12~5.73)				
冬季 (12月~次年2月)	3.91 (3.64~5.42)				

表2 遵义市降水中有机阴离子的检测限(LOD)和雨量加权平均浓度

Table 2 LOD and mean concentration of organic anions in precipitation of Zunyi city

项目	[HCOO ⁻] _T	[CH ₃ COO ⁻] _T
LOD (μmol/L)	0.11	0.03
精密度 (%)	3.10	8.61
雨量加权平均值(μmol/L)	9.29	6.47
浓度范围(μmol/L)	0.15 ~ 46.14	0.02 ~ 19.11
检出率 (%)	98.68	93.42

有机酸较为丰富,且甲酸高于乙酸。甲酸浓度高于乙酸主要受两方面的影响:一是由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,这由两者的有效亨利定律常数所决定(pH=5时,甲酸和乙酸的有效亨利定律常数分别为0.75 mol/(L·Pa)和0.26 mol/(L·Pa))^[21]。

2.3.2 有机酸的季节变化特征

图5给出了遵义市有机酸浓度随季节变化的柱状图。从总体趋势上看,有机酸的浓度主要受大气中有机酸浓度的影响,其次是降雨量。

由图5可知,尽管春季降雨量最高,但有机酸浓度也最高,表明春季遵义市大气中的有机酸释放量远大于其他季节;冬季有机酸浓度仅次于春季,这主要与冬季的低降雨量有关;秋季的情况类似于春季,主要受大气中有机酸浓度的影响;夏季的有机酸浓度最低,主要受夏季高降雨强度的影响。

2.4 降水中有有机酸对自由酸度贡献量的计算结果与讨论

降水体系中主要由阴、阳离子和各种弱酸的分

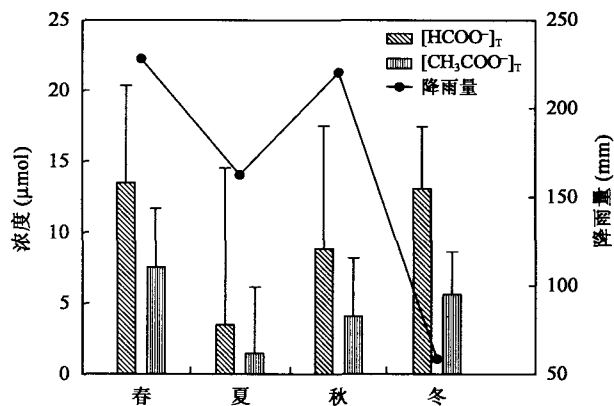


图5 遵义市降水中[HCOO⁻]_T、[CH₃COO⁻]_T浓度和降雨量的季节变化图

Fig. 5 Bar plot of seasonal variation for [HCOO⁻]_T, [CH₃COO⁻]_T and rainfall in precipitation of Zunyi City

子态组成。在降水体系中,有机弱酸如甲酸和乙酸存在着如下的电离平衡:



式中: A⁻代表 HCOO⁻或 CH₃COO⁻; HA 代表 HCOOH 或 CH₃COOH。

由化学反应等温式可知:

$$\Delta_r G_p^\ominus = -RT \ln \frac{10^{-pH} \gamma_{A^-} [A^-]}{\gamma_{HA} [HA]} \quad (1)$$

式中: γ_{A⁻} 为 HCOO⁻或 CH₃COO⁻的活度系数; γ_{HA} 为 HCOOH 或 CH₃COOH 的活度系数; [A⁻] 为 HCOO⁻或 CH₃COO⁻的浓度; [HA] 为 HCOOH 或 CH₃COOH 的浓度; T 为降水温度。

通过离子色谱可以测得实际降水中各有机酸类的总浓度[A⁻]_T:

$$[A^-]_T = [HA] + [A^-] \quad (2)$$

联立式(1)和式(2),便可计算降水中的[A⁻],并考虑碱性离子进入降水时的中和作用 X(%),即

$$X = [X_i] / ([SO_4^{2-}] + [NO_3^-]) \times 100\%$$

式中: [X_i]为各碱性阳离子的浓度。

因此,有机酸对降水自由酸度的贡献量 C 的新计算方法为:

$$C = \frac{\sum [A^-] \times (1 - X)}{[H^+]} \times 100\% \quad (pH \leq 5)$$

详细计算过程和各因素的影响情况见另文^[21]。

由计算结果可知,对于 pH < 5 的遵义市降水,甲酸和乙酸对自由酸度的平均贡献量分别为 14.79% 和 3.66%,贡献量范围分别为 0.42% ~ 91.14% 和 0.02% ~ 31.55%,表明有机酸对降水自由酸度的贡献不容忽视。

在边远地区有机酸对降水自由酸度的贡献量可高达 60% 以上^[6,9,10]。相对于边远地区,遵义市有机酸对自由酸度的贡献量(18.45%)较低,主要原因包括以下两个方面。

(1) 造成遵义市酸雨污染严重的成分中,尽管有机酸存在一定的比例,但无机酸成分起着主要作用。因此,大量的无机酸酸度降低了有机酸酸度的相对贡献量。

(2) 遵义市降水的低 pH 值抑制了有机酸的电离,导致有机酸电离出的 [H⁺] 占降水的自由 [H⁺] 的相对百分比较低。

另外,有机酸对降水自由酸度的贡献量存在着显著的季节变化特征。由图 6 可知,春季和夏季中有机酸对自由酸度的贡献比例较高,其平均贡献量分

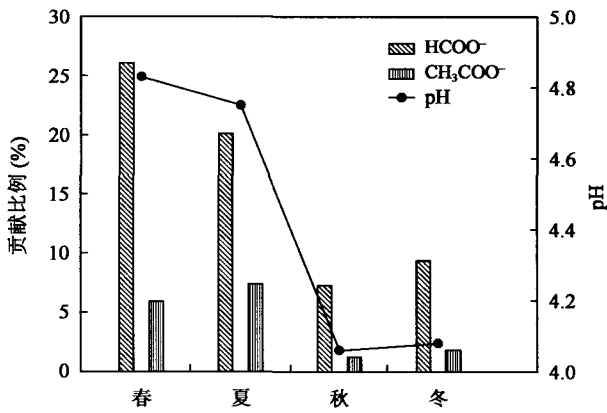


图 6 遵义市四季的降水 pH 值和有机酸对自由酸度的贡献比例

Fig. 6 pH and contributions of organic acids to free acidity of precipitation in seasons at Zunyi city

别为 31.95% 和 26.16%；而秋季和冬季的降水中有有机酸对自由酸度的贡献较低，其平均贡献量分别为 8.02% 和 11.17%。由有机酸对自由酸度贡献量的计算方法可知，遵义市不同季节降水中的有机酸贡献量主要受降水中有有机酸离子浓度、自由 H⁺ 浓度和水温等不同程度的影响^[11]。降水温度越低、有机酸电离部分浓度越高和 pH 值越高，有机酸对自由酸度的贡献量就越大；反之，就越小。在四季的降水中，春季的贡献量最高，这主要受春季有机酸的高含量（如图 6）、低水温（平均温度 14.29 ℃，范围 4.00 ~ 21.00 ℃）和高 pH 值（平均 pH 4.51，范围 3.74 ~ 5.74）所影响，其中高含量的有机酸主要来源于遵义市人类活动的释放或有机物质的燃烧（如汽车尾气的排放、燃煤的燃烧）^[22]；其次是夏季，尽管夏季雨水的稀释作用促使有机酸含量较低（如图 6），但由于其 pH 值相对较高的缘故，促使夏季的有机酸贡献量大大增加；再次是冬季，主要受降水的低 pH 值影响，而降水的低酸度主要是由遵义市冬季的低降雨量和高燃煤使用量所致；秋季最低，这主要受秋季降水的低 pH 值和高水温（平均温度 16.72 ℃；范围 26.00 ~ 11.50 ℃）所控制。

3 结 论

(1) 遵义市的平均 pH 值为 4.11，范围在 3.12 ~ 6.04 之间，pH < 5.6 的样品数占总样品数的 93.1%，且 pH 值呈现正偏态分布特征，表明遵义市酸雨污染较为严重。另一方面，单因素方差分析结果显示全年的 pH 值呈显著的季节性差异，表明遵义市酸雨具有季节性变化特征。

(2) 遵义市降水中甲酸和乙酸的平均浓度分别为 9.29 μmol/L 和 6.47 μmol/L，范围分别为 0.15 ~ 46.14 μmol/L 和 0.02 ~ 19.11 μmol/L，两者在降水中的检出率分别为 98.68% 和 93.42%，表明有机酸在降水中以一定的比例普遍存在。

(3) 由热力学理论计算方法可知，遵义市降水中甲酸和乙酸对自由酸度的贡献量分别为 14.79%（范围 0.42% ~ 91.14%）和 3.66%（范围 0.02% ~ 31.55%）。相对于边远地区，遵义市降水中的有机酸对自由酸度的贡献量较低，这主要是遵义市降水的低 pH 值和高无机酸度所致。

(4) 在春、夏、秋、冬季节，遵义市降水中的有机酸对自由酸度的平均贡献量分别为 31.95%、26.16%、8.02% 和 11.17%，表明有机酸酸度有着明显的季节性差异。春季主要受降水中有有机酸的高含量、低水温和高 pH 值的共同影响，促使其有机酸的贡献量最高；其次是夏季，主要是其 pH 值相对较高的缘故，而秋季和冬季主要受降水的低 pH 值的影响。

参考文献 (References):

- [1] Galloway J N, Keene W C. Processes controlling the concentrations of SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, H⁺, HCOO⁻ and CH₃COO⁻ in precipitation on Bermuda [J]. *Tellus B*, 1989, 41(4): 427 - 443.
- [2] Eriksson E. The yearly circulation of chlorine and sulphur in nature: Meteorological, geochemical and pedological implications, Part 2 [J]. *Tellus*, 1960, 12: 63 - 109.
- [3] Frohlinger J O, Kane R. Precipitation: Its acidic nature [J]. *Science*, 1975, 189(4201): 455 - 457.
- [4] Galloway J N, Likens G E, Edgerton E S. Acid precipitation in the northeastern United States: pH and acidity [J]. *Science*, 1976, 194(4266): 722 - 724.
- [5] Gunz D W, Hoffmann M R. Field investigations on the snow chemistry in central and southern California — II. Carbonyls and carboxylic acids [J]. *Atmos Environ A*, 1990, 24(7): 1673 - 1684.
- [6] 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 B*, 1993, 27(2): 203 - 219.
- [7] Keene W C, Galloway J N. Organic acidity in precipitation of North America [J]. *Atmos Environ*, 1984, 18(11): 2491 - 2497.
- [8] Sigha-Nkamdjou L, Galy-Lacaux C, Pont V, Richard S, Sighomnou D, Lacaux J P. Rainwater chemistry and wet deposition over the equatorial forested ecosystem of Zoéféélé (Cameroon) [J]. *J Atmos Chem*, 2003, 46(2): 173 - 198.
- [9] 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(C9): 5122 - 5130.
- [10] Sanhueza E, Elbert W, Rondon A. Organic and inorganic acids in rain from a remote site of the Venezuelan savannah [J]. *Tellus B*, 1989, 41: 170 - 176.
- [11] 江伟, 李心清, 黄代宽, 周会, 胡璐, 彭艳, 周志红, 章炎麟, 邢英. 降水中有机酸对自由酸度贡献量的热力学平衡计算法[J]. *环境化学*, 2008, 27(4): 416 - 421.
Jiang Wei, LEE Xin-qing, Huang Dai-kuan, Zhou Hui, Hu Lu, Peng Yan, Zhou Zhi-hong, Zhang Yan-lin, Xing Ying. Thermodynamics equilibrium calculation method for contribution of organic acids to free acidity of precipitation [J]. *Environ Chem*, 2008, 27(4): 416 - 421 (in Chinese with English abstract).
- [12] 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 - 4): 279 - 297.
- [13] 杨复沫, 贺克斌, 雷宇, 马永亮, 余学春, 田中茂, 奥田知明, 岩濑珠实. 2001 ~ 2003 年间北京大气降水的化学特征[J]. *中国环境科学*, 2004, 24(5): 538 - 541.
Yang Fu-mo, He Ke-bin, Lei Yu, Ma Yong-liang, Yu Xue-chun, Tanaka S, Okuda T, Iwase T. Chemical characters of atmospheric precipitation in Beijing in years of 2001 ~ 2003 [J]. *China Environ Sci*, 2004, 24(5): 538 - 541 (in Chinese with English abstract).
- [14] 刘焕彬, 王新堂. 山东省城市大气降水 pH 值观测结果及其初步分析[J]. *中国环境监测*, 2006, 22(6): 92 - 95.
Liu Huan-bin, Wang Xin-tang. The city's atmospheric precipitation pH observation of Shandong and initial analysis [J]. *Environ Monitor China*, 2006, 22(6): 92 - 95 (in Chinese with English abstract).
- [15] 韩亚芬, 孙根年, 李琦, 陈素景. 西安市酸雨及化学成分时间变化分析[J]. *陕西师范大学学报(自然科学版)*, 2006, 34(4): 109 - 113.
Han Ya-fen, Sun Gen-nian, Li Qi, Chen Su-jing. Analysis on temporal changes of acid rain and its chemical composition in Xian City [J]. *J Shaanxi Normal Univ (Nat Sci ed)*, 2006, 34(4): 109 - 113 (in Chinese with English abstract).
- [16] 秦福生, 马体顺, 张志红, 余辉. 郑州市降水 pH 值变化分析[J]. *河南气象*, 2006 (4): 48 - 49.
Qin Fu-sheng, Ma Ti-shun, Zhang Zhi-hong, Yu Hui. Analysis on precipitation pH variation of Zhengzhou [J]. *Meteorol J Henan*, 2006 (4): 48 - 49 (in Chinese with English abstract).
- [17] Tu J, Wang H S, Zhang Z F, Jin X, Li W Q. Trends in chemical composition of precipitation in Nanjing, China, during 1992 - 2003 [J]. *Atmos Res*, 2005, 73(3/4): 283 - 298.
- [18] 吴艳. 广州地区 1996 ~ 2005 年酸雨情况分析[J]. *广东科技*, 2006 (6): 34 - 35.
Wu Yan. Analysis on acid rain in Guangzhou in years of 1996 ~ 2005 [J]. *Guangdong Sci Technol*, 2006 (6): 34 - 35 (in Chinese).
- [19] 邓飞宇. 昆明市五华区酸雨污染与防治[J]. *环境科学导刊*, 2007, 26(2): 32 - 33.
Deng Fei-yu. Control and pollution of acid rain in Wuhua district of Kunming [J]. *Environ Sci Technol*, 2007, 26(2): 32 - 33 (in Chinese with English abstract).
- [20] Larssen T, Schnoor J L, Seip H M, Dawei Z. Evaluation of different approaches for modeling effects of acid rain on soils in China [J]. *Sci Total Environ*, 2000, 246(2/3): 175 - 193.
- [21] 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.
- [22] 江伟, 李心清, 曾勇, 黄荣生, 谭凌, 徐刚, 王兵. 贵州省遵义地区降水中低分子有机酸及其来源[J]. *环境科学*, 2008, 29(9): 2425 - 2431.
Jiang Wei, Lee Xin-qing, Zeng Yong, Huang Rong-sheng, Tan Ling, Xu Gang, Wang Bing. Low-molecular-weight organic acids in precipitation in Zunyi city, Guizhou province [J]. *Environ Sci*, 2008, 29(9): 2425 - 2431 (in Chinese with English abstract).