



大气降水中低分子有机酸的季节变化及对酸雨形成的贡献(以贵阳市和尚重镇为例)

徐刚^{*}, 李心清^{*}, 吕迎春, 陈颖军, 黄代宽

中国科学院烟台海岸带可持续发展研究所, 烟台 264003;

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

^{*} 联系人, E-mail: gxu@yic.ac.cn; xinqinglee@hotmail.com

2008-11-05 收稿, 2009-04-01 接受

国家重点基础研究发展计划(编号: 2006CB403205)和国家自然科学基金(批准号: 40573048)资助项目

摘要 低分子有机酸是大气中普遍存在的一种化学成分, 对酸雨的形成有重要的贡献. 西南地区是酸雨污染重灾区, 2006年4月到2007年4月用离子色谱法测定了贵阳市和尚重镇大气降水中的7种低分子有机酸. 实验结果表明: 两地大气降水中, 甲酸、乙酸和草酸是最主要的有机酸, 贵阳市其雨量加权平均值分别为14.24, 9.35和2.79 $\mu\text{mol/L}$, 而尚重镇则分别为4.95, 1.35和2.31 $\mu\text{mol/L}$. 尚重镇大气降水中低分子有机酸生长季节浓度高于非生长季节浓度, 说明植物或土壤的释放可能是尚重镇大气有机酸的主要来源; 与之相反, 贵阳市大气降水中有有机酸非生长季节浓度高于生长季节浓度, 可能与该地区冬季降水次数少, 每次雨量小以及降水同时易伴随颗粒物沉降有关. 贵阳市有机酸对自由酸贡献分别为: 甲酸-7.9%, 乙酸-4.7%, 草酸-6.1%, 3种主要有机酸贡献了18.7%的自由酸; 尚重镇分别为: 甲酸-25.1%, 乙酸-7.5%, 草酸-25.5%, 有机酸对自由酸贡献为58.1%. 贵阳市降水中有有机酸根占阴离子总和的1.7%~19.2%, 平均值为6.6%. 尚重镇降水中有有机酸根对总阴离子的贡献为0.5%~92.2%, 平均贡献为13.2%. 由此可见, 低分子有机酸, 尤其是边远地区, 对大气降水酸化的影响不可忽视.

关键词

大气降水

酸雨

离子色谱

低分子有机酸

季节变化

低分子有机酸是对流层大气重要化学组成成分, 常见的有机酸主要有甲酸、乙酸、丙酸、草酸、乳酸、丙酮酸等^[1]. 其中甲酸和乙酸是最重要的两种有机酸, 其含量可占有有机酸总量的75%左右^[2,3]. 研究表明: 低分子有机酸是边远地区大气降水酸度的主要贡献者, 对自由酸的贡献高达65%^[4], 对酸度的影响还可以传递到由pH控制的若干大气化学反应^[5]. 低分子有机酸的主要来源包括直接来源和间接来源两类. 直接来源有机动车辆尾气排放^[6]、生物物质燃烧^[7]、还有来自植物^[8]、海洋^[3]、土壤^[9]、蚂蚁^[10]的直接释放. 间接来源是指由不饱和碳氢化合物经过大气化学反应而生成低分子有机酸^[11]. 甲醛的液相条件自

由基氧化反应也被认为是大气甲酸的重要来源^[12]. 目前, 已经对气相、液相和气溶胶中低分子有机酸的分布规律、主要来源和沉降通量等形成初步认识^[3]. 其中有机酸的来源是研究最多的一个方面. 近几年, 人们开始尝试用碳同位素技术追踪有机酸的来源^[13]. 国内对有机酸的研究主要集中在, 20世纪80年代出于酸雨研究的需要出现了有机酸浓度的零星报道、有关有机酸冰芯记录的研究和有机气溶胶的报道. 国内关于有机酸对酸雨贡献的研究较少.

贵州省所处的我国西南地区, 是我国酸雨污染的重灾区, 该地区是典型喀斯特地形地貌区, 生态环境具有极端的脆弱性和破坏后难以恢复性, 在该地

引用格式: 徐刚, 李心清, 吕迎春, 等. 大气降水中低分子有机酸的季节变化及对酸雨形成的贡献(以贵阳市和尚重镇为例). 科学通报, 2009, 54: 2568~2573
Xu G, Li X Q, Lv Y C, et al. Seasonal variations of carboxylic acids and their contributions to the rainwater acidity: A case study of Guiyang City and Shangzhong Town, China. Chinese Sci Bull, 2009, 54, doi: 10.1007/s11434-009-0307-z

区研究酸雨形成和影响因素具有特殊的重要意义。研究表明,贵阳市雨水平均 pH 为 4.53, 雨水中较低的 pH 与雨水中天然的 H₂SO₄ 和人为活动带来的 H₂SO₄ 和 HNO₃ 以及弱的有机酸有关^[14]。本实验选取人为污染较重的贵阳市和人为活动较少的尚重镇两个采样点,对大气降水进行了采集,测定了其中的 7 种低分子有机酸含量,并对比分析了两地低分子有机酸浓度分布、季节变化、对降水酸度的贡献等。通过本研究可以更好的认识降水酸度的来源,为大气污染的防治提供科学依据。

1 实验

1.1 采样点概况

贵阳市和尚重镇同属我国西南地区贵州省,地理位置介于东经 103°36′~109°35′,北纬 24°37′~29°13′之间,地处云贵高原东斜坡地带。贵阳市是贵州省的省会,也是中国污染最严重的城市之一,污染源主要集中在市南部和西南郊,市区人口密度大、工业和交通运输业日趋发展,城区四面环山对大气污染的扩散极为不利。采样点位于中国科学院地球化学研究所院内博士宿舍楼楼顶(距地面高 20 m),明显高于周围其他建筑,此点位于贵阳市的中心城区,周围没有厂矿污染源和施工工地,距离城市主干道 500 m 左右,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。尚重镇位于贵州省东南端的黔东南州,距离省会贵阳市 200 km,以山地为主,森林覆盖率 60% 以上。尚重镇周围 50 km 半径范围内没有大的工厂和污染源,同贵阳相比,这里人为影响很小,处于高度自然状态之下。

1.2 样品采集、保存与分析

贵阳市的雨水采用 1.5 m×2 m 的聚乙烯薄膜自制采样器进行收集。使用前,聚乙烯薄膜首先用 2 mol/L 的 HNO₃ 溶液漂洗 7 d,然后用去离子水反复冲洗至中性,干燥后在中心钻一个直径约 2 cm 的小孔。聚乙烯薄膜事先固定于木制架上,使其高出地面约 1.5 m。选取楼顶开阔处支好支架。聚乙烯薄膜下雨时打开,降雨结束立即折叠。尚重镇雨水采用长沙湘蓝科学仪器公司生产 ASP-2 型自动采样器进行收集,接雨容器使用前先用 2 mol/L 的 HNO₃ 溶液漂洗 7 d,然后用去离子水反复冲洗至中性,晾干备用。采样按逢雨必采、一场降雨一个样品(间歇小于 2 h 的降雨视为一场降雨)原则进行。2006 年 4 月到 2007 年 4 月共在贵阳市采集雨水样品 144 个,尚重镇采集样品 47 个。

降雨结束后,样品即刻带回实验室测定 pH、电导率、TDS 等水质参数,样品冷冻保存直到样品分析^[15]。有机酸和无机酸采用戴安公司的 ICS-90 型离子色谱(AS11-HC 分析柱)结合戴安公司的 RFC-30 淋洗液(KOH)发生器进行测定,该方法的测定的精密度 RSD% 5%,样品的加标回收率在 80%~120%之间^[16]。

2 结果

2.1 大气降水中低分子有机酸的浓度水平

如表 1 所示,同时测定了贵阳市、尚重镇大气降水中的 7 种低分子有机酸,除二元羧酸草酸和一元羧酸衍化物丙酮酸外,其余 5 种均为简单的一元羧酸。其中最主要的羧酸为甲酸、乙酸和草酸,尚重镇作为远离人为污染的地区,甲酸和乙酸雨量加权平均浓度(VWA,下同)分别为 4.95, 1.35 μmol/L。同尚重镇

表 1 贵阳市和尚重镇大气降水主要有机的浓度水平和降雨量、电导率、pH

项目	贵阳市		尚重镇	
	范围	雨量加权平均值	范围	雨量加权平均值
乳酸/μmol·L ⁻¹		7.17		1.00
乙酸/μmol·L ⁻¹	0.28~48.82	9.35	0.10~4.73	1.35
丙酸/μmol·L ⁻¹	0.17~67.26	0.18	0.02~7.33	0.12
甲酸/μmol·L ⁻¹	0.01~1.35	14.24	0.00~0.18	4.95
甲磺酸/μmol·L ⁻¹	0.04~139.43	0.12	0.04~36.47	0.10
甲磺酸/μmol·L ⁻¹	0.04~0.79	0.69	0.01~0.22	1.47
丙酮酸/μmol·L ⁻¹	0.04~11.76	2.79	0.06~3.14	2.31
草酸/μmol·L ⁻¹	0.16~41.27		0.16~13.37	
降雨量/mm	0.1~80.0	6.1	0.5~61.0	6.9
电导率/μs·cm ⁻¹	10.02~1028.00	248.31	10.02~1028.00	213.75
pH	2.49~6.92	4.4	5.00~6.50	5.83

相比,贵阳市甲酸、乙酸雨量加权平均浓度分别为 14.24, 9.35 $\mu\text{mol/L}$, 分别比尚重镇甲酸、乙酸浓度高出 2 倍和 6 倍. 乳酸、丙酮酸和丙酸的平均浓度均低于甲酸、乙酸和草酸的平均浓度, 由于乳酸和 $[F^-]$ 极性十分接近, 分离度较差, 而造成大部分的样品乳酸无法准确测定, 但已测定的贵阳市乳酸体积浓度平均值为 7.17 $\mu\text{mol/L}$, 低于乙酸浓度, 个别样品乳酸浓度甚至高于乙酸的浓度. 甲磺酸是测定所有羧酸中含量最低的低分子有机酸, 平均值仅为 0.12 $\mu\text{mol/L}$ (贵阳市) 和 0.10 $\mu\text{mol/L}$ (尚重镇). 贵阳市大气降水的 pH 平均为 4.4, 出现酸性降水 ($\text{pH} < 5.6$) 的概率为 80%, 雨水的酸化程度相对较高, 特别值得注意的是 $\text{pH} < 4$ 的强酸雨占到了总雨水的一半以上, 尚重镇雨水的 pH 平均为 5.8, 基本没有酸化现象.

2.2 大气降水中低分子有机酸的季节变化

尚重镇大气降水样品中主要低分子有机酸的雨量加权月平均浓度如图 1 所示. 总体来看, 有机酸的季节变化顺序为春季(3~5月)>夏季(6~8月)>冬季(12~次年2月)>秋季(9~11月), 有机酸生长季节(4~9月)浓度明显高于非生长季节(10~3月)浓度. 乙酸和甲酸生长季节浓度比非生长季节高出 10 倍和 8 倍, 草酸浓度也高出 2 倍多. 季节变化的转折点是每年的 3 和 8 月. 同尚重镇相比, 贵阳市大气降水低分子有机酸表现出相反季节变化规律, 如图 2 所示, 甲酸、乙酸和草酸非生长季节浓度明显高于生长季节, 非生长季节甲酸浓度约是生长季节的 3 倍, 乙酸和草酸的浓度非生长季节比生长季节都高出 1 倍左右. 具体的有机酸季节变化顺序为春季>冬季>秋季>夏季, 季节变化的转折点为每年的 5 和 11 月.

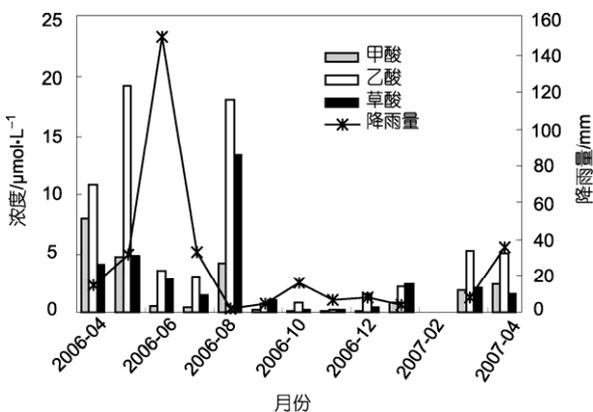


图 1 尚重镇大气降水有机酸浓度和降雨量的季节变化

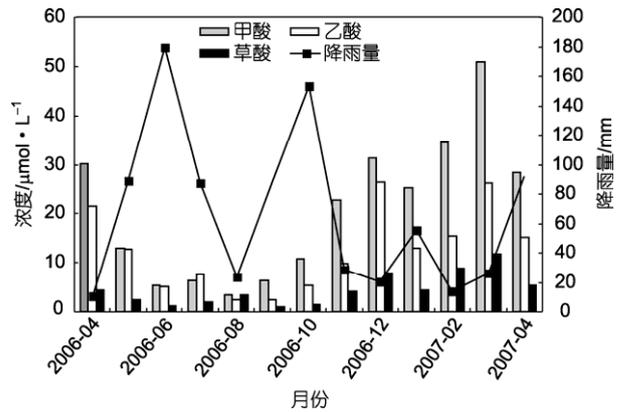


图 2 贵阳市大气降水有机酸和降雨量的季节变化

3 讨论

3.1 影响大气降水低分子有机酸季节变化的因素分析

研究表明, 气相和液相中有机酸浓度呈季节变化特点. 1986 年, Keene 通过“全球降水研究计划”, 测定了全球范围内的 14 个陆地和海洋采样点的 465 个降水样品, 发现降水有机酸生长季节浓度高于非生长季节浓度. 作者推断生长季节植物释放量的增加可能是有机酸季节变化的主要原因^[5]. Talbot 等^[17]测定了 Virginia 东部降水中的有机酸浓度, 结果表明: 生长季节, 大气降水中乙酸和甲酸浓度是非生长季节浓度的 3~5 倍, 3 和 9 月是这种季节变化的分界点, 作者认为植物的释放是生长季节大气有机酸的重要来源. 因此, 不同季节植物释放有机酸的差异也可能是尚重镇有机酸季节变化的主要原因. 尚重镇四季分明, 温度季节变化明显, 随着温度的变化, 植物的生长也会出现季节性波动, 植物可以释放有机酸, 释放有机酸的速率随温度的升高而增加, 到达 30 有机酸的释放速率达到最大值^[18]. 而贵阳市有机酸的季节变化同尚重镇不同, 因此植物的释放不是贵阳市低分子有机酸季节变化的主要因素. 颗粒物、降雨量和 pH 可能是这种季节变化的主要原因.

(1) 颗粒物的影响颗粒物是雨水样品采集不可避免的干扰因素之一. 贵阳市尤其是在 11 月份以后, 由于取暖燃煤的大量使用和降雨次数减少(降雨量多为小于 1 mm 的小雨, 降雨的持续时间较长), 大气中颗粒物含量高于夏季, 在降雨发生时, 颗粒物易伴随降雨沉降到收集的样品中. Chapman 等人^[19]测定美国威斯康星州春季降水时发现, 含颗粒物样品甲酸和乙酸浓度高出无颗粒物样品 1 倍左右, 作者认为这种

差别是两方面原因造成的,一方面颗粒物中含有有机酸,另一方面发生明显颗粒沉降的降水样品一般伴随干燥少雨等天气条件.为考察颗粒物对有机酸季节变化的影响,把降雨量小于5 mm、降雨持续时间较长易发生颗粒沉降的样品从季节变化的样品中剔除,删除后有机酸的季节变化如图3所示,出乎意料的是同图2所展示的有机酸季节变化几乎没有任何改变,这说明颗粒物对大气降水中有有机酸影响很小,不是低分子有机酸季节变化的主要原因^[20].

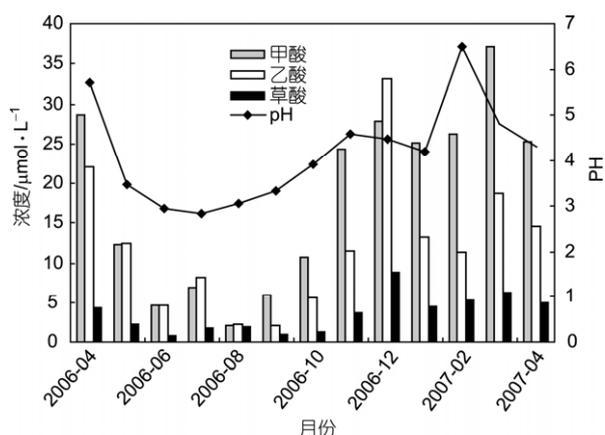


图3 贵阳市降水有机酸(降雨量>5 mm)和pH的季节变化

(2) 降雨量的影响贵阳地区大气中微量气体主要是在云下(below-cloud)过程中形成的,样品中化学成分浓度随降雨量的增加而减小^[21].贵阳市降雨特征,每年5月份进入雨季,降水明显的增多、降雨量变大,此时的降水对大气微量成分的淋洗作用增强,对大气污染物起到净化作用,使得雨水中有有机酸的浓度降低;进入11月份以后,贵阳地区进入旱季,降雨次数减少,且多为降雨量小于1 mm的小雨,降雨的持续时间较长,对大气中污染物不能及时有效的清除,有机污染物易发生就地累积,进而增大雨水中有有机酸的浓度. Kumar 等人^[22]在印度 Agra 也报道了类似的研究结果,夏季的强降雨(460 mm)有机酸浓度明显低于少雨冬季(63 mm)雨水中有有机酸浓度.因此,降雨量的淋滤、稀释作用是导致贵阳市夏季雨水中低分子有机酸浓度低于冬季降水低分子有机酸浓度的重要原因,而尚重镇降雨量月变化无法解释有机酸的季节变化.

(3) pH的影响低分子有机酸是有机弱酸,存在电离平衡关系.假设雨水的pH增大, [H⁺]随之减小,有机酸的电离平衡右移以提供更多[H⁺],电离平衡移动的结果是雨水中分子态有机酸浓度降低,气液平衡

又被打破,气相中更多有机酸进入液相,使得雨水中的有机酸(有机酸和有机酸盐)浓度增大.如果雨水的pH减小,最终的结果是雨水总的有机酸浓度变小.贵阳市雨水的pH变化如图3所示,雨水中pH大小顺序为春季>冬季>秋季>夏季,同有机酸的季节变化顺序一致,pH的增大有利于大气中低分子有机酸向液相转移,从而增大雨水中有有机酸的浓度,这也可能是贵阳市雨水低分子有机酸季节变化的另一个重要原因,而尚重镇全年雨水pH变化不明显,不能解释低分子有机酸的季节变化.

3.2 低分子有机酸对降水酸度和阴离子的贡献

(1) 对降水自由酸的贡献,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.假设总有机酸均以酸的形式进入降水的,在水电离提供自由[H⁺].则有有机酸(甲酸、乙酸和草酸,下同)对降水自由酸(free acidity)的最大贡献根据 Keene 等人^[23]计算公式可表达为

最大贡献(%)=

$$\frac{K_f C_f + \frac{K_a C_a}{[H^+] + K_f} + \frac{K_{O1} C_{O1} [H^+] + K_{O1} K_{O2} C_{O2}}{[H^+]^2 + K_{O1} [H^+] + K_{O1} K_{O2}}}{[H^+] + K_f + \frac{K_a C_a}{[H^+] + K_f} + \frac{K_{O1} C_{O1} [H^+] + K_{O1} K_{O2} C_{O2}}{[H^+]^2 + K_{O1} [H^+] + K_{O1} K_{O2}}} \times 100\%$$

该式适用于pH > 5降水,其中,[H⁺]为自由氢离子浓度(mol/L),由pH求出. K_f, K_a, K_{O1}, K_{O2}分别为甲酸、乙酸和草酸一级、二级电离常数,分别为 K_f = 1.78 × 10⁻⁴ mol/L, K_a = 1.75 × 10⁻⁵ mol/L, K_{O1} = 5.9 × 10⁻² mol/L, K_{O2} = 6.4 × 10⁻⁵ mol/L^[15]. C_f, C_a, C_O分别为IC测出的甲酸、乙酸和草酸总浓度(mol/L).

由表2可以看出贵阳市降水中3种主要有机酸中,甲酸浓度最高,电离常数也高于乙酸,对酸度贡献0~97.2%,平均贡献7.9%的酸度;草酸为强酸但浓度较低,对酸度贡献在0~89.4%,平均贡献为6.1%;乙酸是3种酸中电离常数最小的酸,对酸度贡献0~98.4%,平均贡献为4.7%.3种主要有机酸对自由酸的最大贡献0.1%~75.8%之间,平均贡献为18.7%.尚重镇有机酸对降水酸度贡献为18.1%~97.3%,平均贡献58.1%.其中甲酸贡献为7.2%~48.1%,平均贡献为25.1%;草酸贡献为6.1%~42.1%,平均贡献25.5%;草酸贡献为3.1%~14%,平均贡献7.5%.这些数据说明有机酸是大气降水的重要组成成分,对酸雨的形成,尤其是边远地区酸雨形成有重要的贡献.

表2 贵阳市和尚重镇大气降水主要有机酸对自由酸的贡献

项目	乙酸		甲酸		草酸		主要有机酸		
	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	贵阳市	0~98.4	4.7	0~97.2	7.9	0~89.4	6.1	0.1~75.8	18.7
	尚重镇	3.1~14.0	7.5	7.2~48.1	25.1	6.1~42.1	25.5	18.1~97.3	58.1

酸平衡常数算法主要缺点是忽略了有机酸盐类部分对自由酸的影响,这部分有机酸盐不但不能电离提供[H⁺],相反还会水解消耗部分的[H⁺],会使计算结果偏高.酸平衡常数计算的结果是有机酸对自由酸贡献的最大值.对pH 5的酸性降水,以及边远地区的雨水碱性物质浓度低,中和程度小,会取得比较好的计算结果.

(2) 对阴离子的贡献,降水中的自由酸是由各种氢质子给予体,即H₂SO₄, HNO₃, HCl和HF等强酸和弱酸HCOOH, CH₃COOH溶于水后所形成的.因此,这些酸进入降水后,某酸(HX)对阴离子(potential free acidity)贡献计算公式如下^[20]:

$$HX\% = [X] / \sum \text{anions}, \quad (3)$$

其中[X]=2[nss-SO₄²⁻](非海盐硫酸盐), [nss-Cl⁻](非海盐氯离子), [NO₃⁻], [HCOO⁻], [CH₃COO⁻], HOOC-COO⁻, ⁻OCCCCO⁻.

$$\sum \text{anions} = 2[\text{nss-SO}_4^{2-}] + [\text{nss-Cl}^-] + [\text{NO}_3^-] + [\text{HCOO}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{HOCCCCO}^-] + [\text{OCCCCO}^-]. \quad (4)$$

据计算,有机酸对阴离子的贡献如图4所示.可以看出贵阳市有机酸对阴离子的贡献值为1.7%~19.2%,平均贡献为6.6%,其他主要是无机离

子,其中nss-SO₄²⁻占阴离子总和的81.4%是最主要的阴离子,其次是NO₃⁻占11.3%,Cl⁻占0.7%阴离子贡献值同草酸相仿.尚重镇有机酸对阴离子的贡献值0.5%~92.2%,平均贡献13.2%,nss-SO₄²⁻占阴离子总和的64.4%,硝酸根占19%,Cl⁻贡献了3.3%的阴离子.从有机酸对阴离子的贡献上来看,说明有机酸(尤其是边远地区)大气降水的一种重要组成成分,其对阴离子的贡献高于Cl⁻,略低于降水中NO₃⁻.

4 结论

贵阳市和尚重镇作为人为活动存在显著差异的两个地区,测定了大气降水中的低分子有机酸,该研究主要结论如下:

(1) 甲酸、乙酸和草酸是两地降水中最主要的低分子有机酸,其浓度贵阳市高于尚重镇.尚重镇大气降水有机酸生长季节浓度高于非生长季节浓度,说明生长植物或土壤的释放可能是尚重镇大气有机酸的主要来源.贵阳市大气降水有机酸非生长季节浓度高于生长季节浓度,主要原因是贵阳市降雨主要发生在夏季,降雨量的增加加大了对大气中微量气体的淋滤作用,降低了大气中有机酸浓度,同时夏季降雨pH较

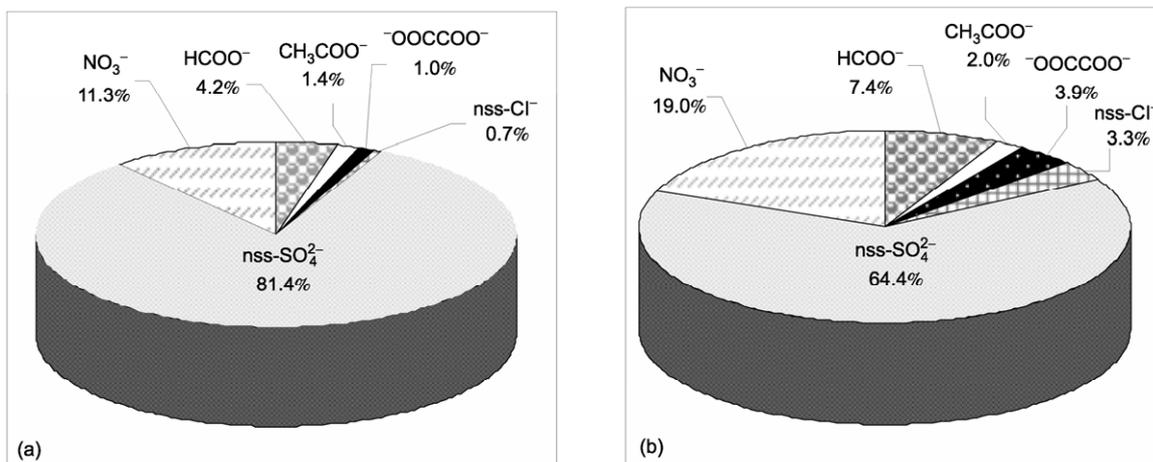


图4 贵阳市(a)和尚重镇(b)大气降水主要阴离子组成

低也不利于雨水对大气有机酸的溶解吸收。

(2) 通过这3种低分子有机酸对降水酸度贡献和对阴离子的贡献,可以得出低分子有机酸是大气降水中一种重要的组成成分,对大气降水酸度存在不可忽视的影响。尤其是偏远地区的尚重镇低分子有

机酸对降水酸度的作用超过无机酸,是降水酸化的主要原因。在贵阳市,雨水中阴离子仍以 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 为主,低分子有机酸占阴离子总量的1.7%~19.2%,可见低分子有机酸对城市工业区降水化学组成和酸化的影响也不能忽视。

致谢 感谢审稿专家提出的宝贵建议。

参考文献

- 1 Khare P, Kumar N, Kumari K M, et al. Atmospheric formic and acetic acids: An overview. *Rev Geophys*, 1999, 37: 227—248
- 2 Avery G B, Kieber R J, Witt M, et al. Rainwater monocarboxylic and dicarboxylic acid concentrations in southeastern North Carolina, USA, as a function of air-mass back-trajectory. *Atmos Environ*, 2006, 40: 1683—1693
- 3 Chebbi A, Carlier P. Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: A review. *Atmos Environ*, 1996, 30: 4233—4249
- 4 Galloway J N, Keene W C, Likens G E, et al. The composition of precipitation in remote areas of the world. *J Geophys Res*, 1982, 87: 8771—8786
- 5 Keene W C, Galloway J N. The biogeochemical cycling of formic and acetic acids through the troposphere: an overview of current understanding. *Tellus*, 1988, 40: 322—334
- 6 Kawamura K, Ng L L, Kapian I R. Determination of organic acids (C1-C10) in the atmosphere, motor exhausts, and engine oils. *Environ Sci Tech*, 1985, 19: 1082—1086
- 7 Hartmann W R, Santana M, Hermoso M, et al. Diurnal cycles of formic and acetic acids in the northern part of the Guayana shield, Venezuela. *J Atmos Chem*, 1991, 13: 63—72
- 8 Kuhn U, Rottenberger S, Biesenthal T, et al. Exchange of short-chain monocarboxylic acids by vegetation at a remote tropical forest site in Amazonia. *J Geophys Res*, 2002, 107: 8069
- 9 Sanhueza E, Andreae M O. Emission of formic and acetic acids from tropical savanna soils. *Geophys Res Lett*, 1991, 18: 1707—1710
- 10 Johnson B J, Dawson G A. A preliminary study of the carbon-isotopic content of ambient formic acid and two selected sources: Automobile exhaust and formicine ants. *J Atmos Chem*, 1993, 17: 123—140
- 11 Sanhueza E, Figueroa L, Santana M. Atmospheric formic and acetic acids in Venezuela. *Atmos Environ*, 1995, 30: 1861—1873
- 12 Jacob D J. Chemistry of OH in remote clouds and its role in the production of formic acid and peroxymonosulfate. *J Geophys Res*, 1986, 91: 9807—9826
- 13 Kawamura K, Narukawa M, Li S M, et al. Size distributions of dicarboxylic acids and inorganic ions in atmospheric aerosols collected during polar sunrise in the Canadian high Arctic. *J Geophys Res*, 2007, 112: D10307
- 14 韩贵琳, 刘丛强. 贵阳地区雨水化学与 Sr 同位素地球化学. *环境化学*, 2005, 24: 213—218
- 15 Fornaro A, Gutzb I G R. Wet deposition and related atmospheric chemistry in the Sao Paulo metropolis, Brazil: Part 2-Contribution of formic and acetic acids. *Atmos Environ*, 2003, 37: 117—128
- 16 徐刚, 李心清, 黄荣生, 等. 贵阳市大气降水中有机的研究. *地球与环境*, 2007, 35: 46—50
- 17 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 Geophys Res*, 1988, 93: 1638—1652
- 18 Filella I, Wilkinson M J, Llusà J, et al. Volatile organic compounds emissions in Norway spruce (*Picea abies*) in response to temperature changes. *Phys Plant*, 2007, 130: 58—66
- 19 Chapman E G, Skmrew D S. Organic acids in spring time Wisconsin precipitation samples. *Atmos Environ*, 1986, 20: 1717—1725
- 20 Peña R M, Garc! 1aa S, Herreroa C, et al. Organic acids and aldehydes in rainwater in a northwest region of Spain. *Atmos Environ*, 2002, 36: 5277—5288
- 21 黄美元, 沈志来. 中国西南典型地区酸雨形成过程研究. *大气科学*, 1995, 19: 359—366
- 22 Kumar N, Kulshrestha U C, Saxena A, et al. Formate and acetate levels compared in monsoon and winter rainwater at Dayalbagh, Agra (India). *J Atmos Chem*, 1996, 23: 81—87
- 23 Keene W C, Galloway J N. Considerations regarding sources for formic and acetic acids in the troposphere. *J Geophys Res*, 1986, 91: 14466—14474