

鼎湖山降水有机酸的变化特征及影响因素分析*

龙晓娟¹ 王雪梅^{1**} 朱圣洁¹ 王跃思² 董汉英¹ 黄忠良³
陈银洁³ 鲍若峪¹ 吴志勇¹

(1. 中山大学环境科学与工程学院, 广州, 510275; 2. 中国科学院大气物理研究所, 北京, 100029;
3. 中国科学院华南植物园鼎湖山树木园, 肇庆, 526070)

摘要 针对2009年3月至2010年2月于鼎湖山采集的大气湿沉降进行分析,旨在了解鼎湖山森林生态系统有机酸湿沉降变化特征及其影响因素.结果表明,研究期间鼎湖山甲酸、乙酸和乙二酸的当量平均浓度分别为 $4.12 \mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $3.39 \mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $2.51 \mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$,分别占已测定有机酸的41.1%、33.9%和25.0%;有机酸对降水酸度的总贡献为12.3%;有机酸湿沉降通量呈现湿季(4月—9月)高于干季(10月—次年3月)的季节性变化规律,湿季有机酸湿沉降通量占全年的70.8%.甲酸、乙酸和乙二酸的浓度呈显著正相关,而有机酸与无机离子的相关性不高.利用气团轨迹后推以及天气形势分析发现陆地性降水鼎湖山有机酸浓度略高于海洋性降水,陆地性降水中甲酸、乙酸和乙二酸的当量平均浓度分别为 $4.47 \mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $3.44 \mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $2.79 \mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$,分别是海洋性降水的1.2、1.0和1.2倍;海洋性降水中有有机酸沉降负荷大,甲酸、乙酸和乙二酸沉降通量分别是陆地性降水的1.6、1.6和2.1倍.

关键词 有机酸, 沉降通量, 后向轨迹, 鼎湖山.

20世纪50年代,欧洲发现了降水酸性有逐渐加强的趋势,并发现这种降水对水体和生态环境都有严重危害,为此各国相继大力开展酸雨的深入研究,纷纷建立酸雨的监测体系,美国分别于70年代和80年代开展国家大气沉降计划(NADP)并建立了NTN(National Trends Network)、CASTNet(Clean Air Status and Trends Network)监测网络,亚洲也建立东亚酸沉降监测网(EANET)(Acid Deposition Monitoring Network in East Asia)(<http://www.eanet.cc>),对酸雨化学成分开展多站长期的观测研究.

通常认为硫酸型和硝酸型酸雨是大气降水中呈现酸性的主要原因,但是随着对大气中有机物成分的深入研究,发现除无机离子外,有机酸对于降水酸性也有着不可忽略的贡献. Chebbi等^[1]对洛杉矶大气中的C1—C10有机酸的种类及其浓度进行分析,发现有机酸中最主要的物种是甲酸和乙酸等低分子羧酸.湿沉降是大气中有机酸的主要清除过程,而有机酸对降水酸性的贡献也呈现出区域的差异,有机酸(主要是甲酸和乙酸)对我国南方的某些城市地区降水酸度的贡献可达到20%^[2];对深圳市2004—2005年降水中7种水溶性有机酸(包括甲酸、乙酸、乙二酸、甲磺酸、戊二酸、丁二酸、丙二酸)进行测定^[3],发现其中最主要的成分是甲酸、乙酸、乙二酸3种,三者之和在2004年和2005年分别占检测到的有机酸总量的94%和99%;而在美国,有机酸对降水酸度的影响水平则为16%—35%;在一些偏远的郊区,有机酸对降水酸性的贡献可以高达80%—90%,远高于城市下垫面的情况^[3].在同一地区的长时间观测中,有机酸的浓度也呈现出较为明显的年季差异.在美国东海岸的研究表明,春夏两季的有机酸浓度为秋冬两季的3—15倍^[4].目前在我国的大气沉降研究中,对硫沉降和氮沉降的研究较多,但涉及大气降水有机酸的研究则较少.

本研究选择了典型亚热带森林地区鼎湖山作为研究地点,在直接观测的基础上,分析2009年鼎湖山降水中的主要有机酸(甲酸、乙酸和乙二酸)的季节变化特征;利用后向轨迹模式单纯地考虑过去几天影响观测点的气团轨迹,可以针对源/接受点的关系,分析污染物的可能来源,结合数理统计分析和观测数据对鼎湖山有机酸来源作初步的研究.

2010年10月15日收稿.

* 国家自然科学基金项目(40875076, U0833001);国家重点基础研究发展规划项目(2010CB428504);中央高校基本科研业务费专项资金资助.

** 通讯联系人, E-mail: eeswxm@mail.sysu.edu.cn

1 研究区域及方法

1.1 研究区域

鼎湖山位于广东省肇庆市,东距广州 86 km,距肇庆市区东北 18 km,位于北纬 23°10',东经 112°31',从山麓到山顶依次分布着沟谷雨林、常绿阔叶林、亚热带季风常绿阔叶林等森林类型。鼎湖山自然保护区气候具有明显的季风性,年平均降雨量 1878.3 mm,4—9 月为主要降雨季节,其中 75% 分布在 3 月到 8 月,而 12 月到次年 2 月仅占 6%;年均相对湿度为 80%;年平均温度为 20.9 °C,最热月(7 月)平均温度为 28.0 °C,最冷月(1 月)平均温度为 12.6 °C。

本研究在该区域设立的采样点位于鼎湖山山脚的中国科学院华南植物园鼎湖山森林生态系统定位研究站,研究站海拔 20 m,采样仪器布设在站内一幢三层建筑物的楼顶,建筑物楼顶距地面约 12 m,采样仪器自身高 1.5 m 左右。周围地势较为开阔,无明显遮挡物。

1.2 采样方法

降水样品通过干湿沉降自动采样仪来采集,该仪器能自动分离采集干、湿沉降样品,可避免干、湿沉降的相互影响,符合 HJ/T165—2004 中华人民共和国环境保护行业标准《酸沉降监测技术规范》。湿沉降逢雨必测,于雨后下午进行采样。下雨时,每 24 h 采样一次。若一天中有几次降雨过程,可合并为一个样品测定;若遇连续几天降雨,则下午 17:00 至次日下午 17:00 的降雨视为一个样品。

观测时间为 2009 年 3 月至 2010 年 2 月,共采集降水样品 78 个。样品采集后,现场测定其 pH 值、电导率、水温,并保存于预先处理的聚乙烯瓶,放入冰箱中 3 °C—5 °C 冷藏,直至送往实验室分析。

1.3 实验室分析

有机酸的分析采用瑞士万通公司生产的 882 型离子色谱仪,测定降水中的阴离子以及甲酸、乙酸和乙二酸 3 种水溶性有机酸成分。离子色谱仪所用淋洗液为 1 mmol·L⁻¹ NaHCO₃ 与 4 mmol·L⁻¹ Na₂CO₃ 混合液。离子色谱仪装备 Metrosep A Supp5 4.0 mm 分析柱,流速 0.7 m·min⁻¹,进样量为 20 μL,检出限为 1 μmol·L⁻¹。

实验以测定实验室制备的高纯水中各组分浓度来界定相应的空白值。降水中的 K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺ 浓度采用火焰原子吸收分光光度计进行测定;实验全程实施质量控制,所有分析在广东省环境控制与修复重点实验室完成。

1.4 气团后向轨迹

利用混合型单粒子拉格朗日综合轨迹(HYSPLIT)模式计算所需的气团后向轨迹。模式运行的设置条件为:每次降雨相对应的湿沉降气团轨迹的起始时间尽可能选择靠近该次降雨过程的时间中间点,每隔 6 h 计算一次,每个气团轨迹的后推时间为 120 h(即 5 d),对高度为 3000 m 进行轨迹计算,以此高度分析降水云团的来源轨迹。起始位置选择鼎湖山采样点地理坐标(112°31'E,23°10'N)。

2 结果与讨论

2.1 有机酸浓度及沉降通量变化特征

2009 年鼎湖山降水中,3 种有机酸含量由高至低分别为甲酸、乙酸和乙二酸,其当量浓度分别为 4.12 μeq·L⁻¹、3.39 μeq·L⁻¹、2.51 μeq·L⁻¹,分别占已测定有机酸的 41.1%、33.9% 和 25.0%。不同地区大气降水中有机的总体污染水平存在差异,表 1 对比了国内外其它地区降水中 3 种有机酸的相关研究结果,可见鼎湖山与国内其它地区和巴西郊区降水中有机的浓度水平接近,且 3 种有机酸的浓度高低顺序与大部分地区的研究一致,即甲酸 > 乙酸 > 乙二酸,但鼎湖山远远低于西班牙、巴西圣保罗等地区水平。从 2004 和 2005 年深圳市有机酸的监测结果可以看出,同一个地区不同时间有机酸的变化不大,基本趋势保持一致,这说明有机酸与当地的排放源和自然环境有着密切的联系。

表 1 国内外对降水中有有机酸的相关研究成果

Table 1 Related research in organic acids from precipitation

浓度/($\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$)	甲酸	乙酸	乙二酸
鼎湖山(2009 年)	4.12	3.39	2.51
深圳(2004 年) ^[2]	5.20	3.71	3.18
深圳(2005 年) ^[2]	5.32	2.93	3.58
北京(2003 年) ^[5]	4.62	4.10	1.17
洛杉矶(1981—1984 年) ^[4]	5.6	6.5	3.9
西班牙(1996—1997 年) ^[6]	11.9	11.6	3.8
巴西圣保罗(2000 年) ^[7]	17.1	9.0	—
巴西郊区(1999 年) ^[7]	5.1	3.0	—

图 1 统计了 2009 年 3 月—2010 年 2 月鼎湖山降水中有有机酸雨量加权月均浓度,以及各个月份的降雨量.很多研究表明,降雨量对降水化学成分的影响十分明显,如降水中的有机酸浓度随着降水量呈指数下降的趋势^[8].一般来说在雨季,由于降水集中而且降雨量大、降雨频率高,降水中的酸性物质浓度会相对较低;而在干季,降雨频率较低,降水中的酸性物质浓度就会有所升高.但在鼎湖山,4—9 月属于雨季,却出现了降雨量大有机酸浓度也高的现象,推测其原因,大气中的有机酸成分除了有人为排放源和远距离输送外,珠江三角洲地区从 5 月份开始增温,极高温度一般出现在每年的 7、8 月,夏季正是植被生长繁茂的季节,植物排放的挥发性有机物(BVOC)量增多^[7],同时夏季强烈的太阳辐射会增加光化学反应,从而可能使大气中的有机酸在温度较高的月份出现浓度的高值,这个现象在城市化进程高的深圳等地也有明显表现^[2].在鼎湖山观测期的 3—5 月以及 11 月至次年 2 月期间,还可看出随着降雨量的升高,有机酸的浓度依次下降.

在降水化学研究中,常用沉降通量表示一个时间段内降水化学成分的绝对量,该值在考虑环境效应和长期效应时尤为重要.图 2 给出了鼎湖山各个季节有机酸湿沉降通量和降雨量之间的变化趋势.在 4 个季节当中,夏季的沉降通量所占的比例最大,鼎湖山 3 种有机酸总沉降通量占全年通量总和的比例为 46.5%,其次是春季为 26.3%,春夏两季的沉降通量之和超过了 70%,两个季节湿沉降通量出现高值与该时期内降雨量和降水中有有机酸成分浓度高有关.

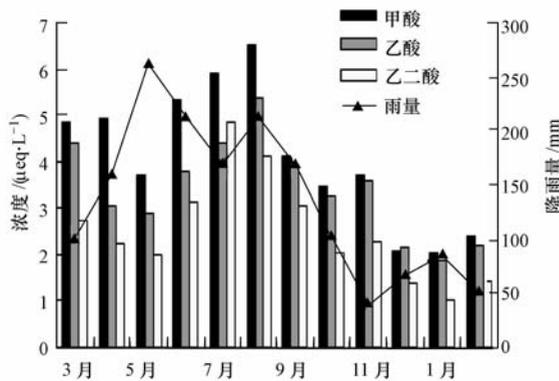


图 1 2009 年鼎湖山降水有机酸月均浓度

Fig. 1 The monthly average concentration of organic acids at Mt. Dinghu

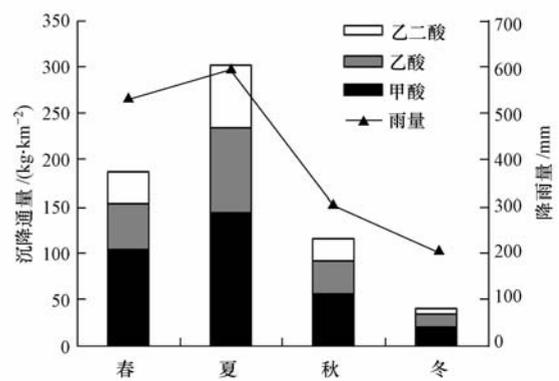


图 2 鼎湖山有机酸湿沉降通量季节变化

Fig. 2 The seasonal wet deposition flux of organic acids at Mt. Dinghu

2.2 降水中有有机酸对降水酸性的贡献

为衡量降水中有有机酸对降水酸度的贡献,Keene 等^[9]引入总自由酸度(Total Free Acidity, TFA)概念,一元羧酸的计算公式为:

$$[A^-] = (K_a[M]) / (K_a + [H^+])$$

式中, $[A^-]$ 为甲酸与乙酸的自由酸浓度; $[M]$ 为甲酸或乙酸的浓度; $[H^+]$ 为 H^+ 的浓度,浓度单位均为

$\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; K_a 为有机酸的溶解常数, 甲酸为 1.77×10^{-4} , 乙酸为 1.75×10^{-5} .

由于乙二酸也是雨水中水溶性有机酸的重要组分, 而且乙二酸的离解度也相对较高, 对乙二酸酸度的计算在有机酸的酸度贡献中也不能忽视. 因此, 计算中增加了对二元羧酸乙二酸酸度的计算:

$$[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] / \{1 + ([\text{H}^+]/K_1) + (K_2/[\text{H}^+])\}$$

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] / \{1 + ([\text{H}^+]^2/K_1K_2) + ([\text{H}^+]/K_2)\}$$

其中乙二酸的 $K_1 = 5.9 \times 10^{-2}$, $K_2 = 6.4 \times 10^{-5}$; 乙二酸的自由酸度为上面两式计算结果之和:

$$[\text{A}^-] = [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

降水中的 TFA 计算公式:

$$\text{TFA} = 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] + [\text{Cl}^-] + [\text{A}^-]$$

根据鼎湖山降水中各种无机酸根离子以及有机酸的浓度和上述计算公式, 得到 2009 年鼎湖山降水中主要阴离子对总自由酸度的贡献值, 数据见表 2.

表 2 降水中有机酸和主要阴离子对 TFA 的贡献(%)

Table 2 The percentage contribution to TFA from organic acids and major inorganic anions at Mt. Dinghu precipitation(%)

	有机酸			阴离子		
	甲酸	乙酸	乙二酸	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-
鼎湖山	6.5	3.1	2.7	47.0	27.2	13.5
深圳 ^[2]	2.5	0.8	1.7	43.0	26.2	25.8
西班牙 ^[6]	9.4	5.2	4.6	46.2	26.2	9.4
巴西郊区 ^[10]	9.0	5.0	—	56.0	18.0	12.0
巴西城区 ^[7]	1.0	6.0	—	42.0	34.0	17.0
美国东海岸 ^[11]	—	12.0	—	62.0	26.0	—

由表 2 可知, 不同地区各种有机酸对 TFA 的贡献存在差异, 对于鼎湖山站点, 无机阴离子都是对降水酸度贡献最大的组成部分, 贡献大小依次为 SO_4^{2-} (47.0%) > NO_3^- (27.2%) > Cl^- (13.5%), 总有机酸的贡献约为 12.3%, 其中贡献最大的是甲酸. 不同地区有机酸成分的自然源与外源性影响因素差异是导致不同地区有机酸浓度差异的主要原因, 如希腊的 Patras 雨水样品中甲酸和乙酸对总降雨酸度的贡献分别为 10% 和 0.7%^[12]; 西班牙采集的雨水样品中羧酸对总自由酸度的贡献达到 27.5%^[6]. 广州白云山雨水中有机酸对酸度的贡献率平均值为 13.8%^[13]. 深圳地区降水中有机酸的总贡献率才占 5%, 但 Cl^- 的贡献率已高达 25.8%, 这与该地区濒临海边, 海洋源的 Cl^- 对降水组分影响很大有关. 何晓欢等对我国 14 个站点降水中甲酸和乙酸浓度进行了对比分析, 并计算了它们对酸度的贡献, 发现不同地区有机酸对于自由酸度都有不同程度的贡献^[14], 其中位于广东西部经济欠发达的电白和广东西部的梅县有机酸对降水自由酸度的贡献有着明显的差异, 其平均值分别为 6.67% 和 2.51%. 因此加强降水中有机酸的研究对于了解酸雨形成机制, 采取有效措施控制酸性降水是十分必要的.

2.3 降水中有机酸的来源分析

有机酸的源可以分为生物排放源、人为排放源以及由大气中存在于气相、液相和颗粒相中前体物的光化学转化三类^[2].

2.3.1 降水中有机酸来源初步分析

大气降水中甲酸、乙酸比值(F/A 值)的大小可以作为识别有机酸自然排放来源和人为源贡献的主要途径, 当 $F/A \leq 1$ 时, 大气中有机酸主要来源于人类活动的释放或有机物质的燃烧; 当 $F/A > 1$ 时, 则主要来源于植物的直接释放或碳氢化合物的大气氧化^[15]. 国内外利用 F/A 的关系作了较多来源的分析, 巴西的降水观测中以 $F/A < 1$ 判别有机酸是直接人为释放源主导的, 反之则光化学反应是形成降水中有机酸的主要过程^[7]; 在 Keene 等^[9,12] 人的研究中, F/A 的季节性变化十分明显, 尤其是在生长季节该比值很高接近 3, 但在非生长季比值则约为 1; 而在西班牙^[6] 的研究中分别计算了生长季和非生长季的 F/A 同样呈现出类似的规律, 表明在这两个季节有机酸来源明显不同; 在该研究中, F/A 的比值不断增加, 上述 F/A 的研究成果为甲酸乙酸源变化趋势的研究提供了数据分析基础.

表 3 为观测期间鼎湖山(2009 年)的实验数据分析所得的 F/A, 可以看出各个季节之间比值的差异

相对较小,原因在于并非单一来源影响观测点降水中有有机酸的浓度,总体上看,春夏季节鼎湖山降水中 F/A 值大于 1,主要是植物生长季节自然排放的 BVOC 较高,经光化学氧化反应生成有机酸;而秋冬季节,植物生长慢,人为排放对鼎湖山降水中有有机酸的影响明显大于自然来源的有机酸生成,而从鼎湖山全年的降水样品分析得到 $F/A = 1.35$,因此总的说来鼎湖山降水中有有机酸主要来自自然来源的影响.为了进一步探讨有机酸沉降通量的差异,图 3 根据鼎湖山站 2009 年同步 O_3 观测数据和气象数据统计平均温度、平均太阳辐射、平均 O_3 浓度与有机酸湿沉降通量的关系,其中太阳辐射为每日 8:00—18:00 的值求平均.从图 3 可以看出,臭氧浓度表现为秋季最高($26.8 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$),冬季最低($10.2 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$),春夏季分别为 $26.2 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $22.1 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$,有机酸湿沉降通量在夏季最大,冬季最小.根据郑君瑜等^[16]和司徒淑娉等^[17]的研究,珠江三角洲 BVOC 在夏季的排放通量最高,占到全年的 35%—40.5%,排放量高的地区也是以林区密集的地方为主,夏季相对较高的太阳辐射和温度有利于大量 BVOC 被快速氧化成为有机酸,因此会出现夏季降雨量最大,有机酸浓度也是最高的情况($0.51 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),从而使得夏季有机酸沉降通量最大;冬季的温度、太阳辐射、降水量、BVOC 排放量都相对较小,同时大气氧化性较弱,造成冬季有机酸浓度最低.与春季相比,秋季的温度、太阳辐射与臭氧浓度相差不显著,但秋季的有机酸沉降通量明显小于春季,主要原因是由于秋季降水量小,约是春季的 60%,同时春季植物生长季节自然排放的 BVOC 相对较高,经光化学氧化反应生成的有机酸也会相对较高.

表 3 降水中不同季节的有机酸来源初步分析

Table 3 Preliminary analysis of the source of organic acids at Mt. Dinghu precipitation

季节	F/A 值	来源判断
春(3—5 月)	1.2	自然来源
夏(6—8 月)	1.5	自然来源
秋(9—11 月)	1.0	人为来源
冬(12—2 月)	0.9	人为来源

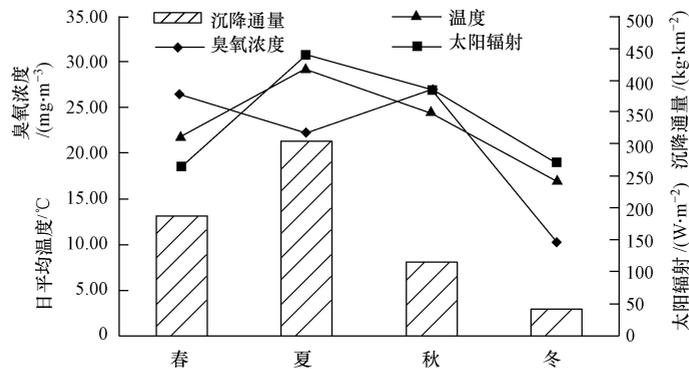


图 3 2009 年鼎湖山臭氧季节平均浓度、平均温度、平均太阳辐射与有机酸沉降通量的关系

Fig. 3 Seasonal average concentration of ozone, temperature, solar radiation and wet deposition flux of organic acids at Mt. Dinghu

为了能进一步说明鼎湖山降水中有有机酸与无机离子成分的相互关系及其差异,表 4 给出了 2009 年鼎湖山降水中有有机酸与各种离子之间的相关系数(显著性水平取 0.01),鼎湖山降水中的有机酸成分与其它无机离子的相关系数都不高,但是有机酸之间的相关性良好,相关系数为 0.52—0.78,这与相关研究证明低分子量有机酸之间具有一定的同源性的结论一致^[18].有机酸与 H^+ 相关系数在 0.32—0.46 之间,证明其对降水酸度具有一定程度的贡献.3 种有机酸与 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的相关性非常小,而一般认为 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 是以人为排放源为主,可推测出鼎湖山有机酸的人为源影响程度较低,这与甲酸与乙酸比值分析结果一致.

2.3.2 降水中污染物来源的因子分析

因子分析是将多个实测变量转换为少数几个不相关的综合变量的一种降维多元统计分析方法,其

任务就是按照环境过程来归纳原始的环境特征,为了进一步探讨有机酸在鼎湖山降水中的作用,将降水化学组成的有机和无机成分一起进行因子分析,表 5 给出了利用 2009 年鼎湖山降水中各种离子成分进行因子分析的结果.

表 4 鼎湖山降水中有机酸离子的相关性分析

Table 4 Correlation of organic acids and ions in precipitation at Mt. Dinghu

鼎湖山	HCOO ⁻	CH ₃ COO ⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	H ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
HCOO ⁻	1	0.78	0.66	0.46	-0.14	0.19	0.18
CH ₃ COO ⁻	-	1	0.52	0.32	0.002	0.28	0.29
C ₂ O ₄ ²⁻	-	-	1	0.43	0.21	0.05	0.15
	Na ⁺	NH ₄ ⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	
HCOO ⁻	0.35	-0.07	0.42	0.22	-0.04	-0.03	
CH ₃ COO ⁻	0.33	-0.01	0.35	-0.04	0.07	-0.07	
C ₂ O ₄ ²⁻	0.42	0.02	0.32	0.04	0.06	0.07	

从因子分析的结果可以看到,在特征值累计贡献率大于 80% 的前提下可以筛选出 3 个公共因子,这 3 个公共因子可解释出全部降水化学组成信息的 80.8%,也表明影响鼎湖山降水离子成分主要有 3 个来源,第一个公共因子中 H⁺ 载荷很低, K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺ 载荷明显高于其它离子,此因子反映了鼎湖山降水成分受生物质燃烧和陆地尘土源的影响;第二个因子中 NH₄⁺、Cl⁻、SO₄²⁻ 的载荷较大,可以代表人为源的污染,其中包括农业源和工业源的影响. 第三个因子中 HCOO⁻、CH₃COO⁻ 的载荷均大于 0.90,前面的分析可知有机酸主要来自自然源的排放,两种有机酸对降水酸度的贡献为 9.6%,在因子分析中对方差的贡献为 14.4%,说明在鼎湖山降水酸度中有机酸也是主要的因子.

表 5 鼎湖山降水主要离子因子载荷矩阵

Table 5 Factor matrix of ions in Mt. Dinghu precipitation

离子	鼎湖山			离子	鼎湖山		
	1	2	3		1	2	3
HCOO ⁻	0.119	0.039	0.988	CH ₃ COO ⁻	0.062	0.029	0.984
C ₂ O ₄ ²⁻	0.310	-0.204	0.314	H ⁺	0.146	0.192	0.794
F ⁻	0.043	-0.387	0.601	Cl ⁻	0.402	0.719	0.518
NO ₃ ⁻	0.597	0.199	-0.034	SO ₄ ²⁻	0.538	0.787	0.106
K ⁺	0.942	0.077	0.068	Ca ²⁺	0.909	0.207	0.316
Mg ²⁺	0.859	0.414	-0.089	Na ⁺	0.910	0.425	0.106
NH ₄ ⁺	0.097	0.968	-0.121	方差贡献率/%	36.8	66.4	80.8

2.4 大气输送对有机酸沉降的影响

Galloway^[19]、Avila^[20]和 Harrison^[21]等人的研究均表明气团的来源路径对大气污染物干、湿沉降量和浓度均会产生一定的影响,王茜等^[22]曾采用气团后向轨迹对珠江口和鼎湖山无机氮湿沉降规律及大气输送的影响进行研究,发现海洋性降水来源东北的气团对无机氮湿沉降的输送负荷最大. 为了对鼎湖山有机酸沉降来源进行追踪,利用后向轨迹模式计算鼎湖山站 78 次降雨过程 5 d 的后向轨迹,为了能够反映大尺度的降水云团传输情况,轨迹起始高度为 3000 m,每 6 h 计算一次,计算结果如图 4 所示.

影响鼎湖山的降水云团大致可划分为两大类:来自西和西北方向的陆地性降雨云团(图 4 中红色轨迹)和来自西南、东南方向的海洋性降雨云团(图 4 中蓝色轨迹). 统计鼎湖山两地各类降水气团出现频率,结果显示,2009 年观测期间鼎湖山海洋性降雨总降雨量为 1116.5 mm,降雨频率占总降雨场次的 54.9%,陆地性总降雨量为 803.6 mm,降雨频率为 45.1% 所示.

鼎湖山春季和冬季降水以陆地性降水为主,夏季和秋季则以海洋性降水为主,2009 年鼎湖山春季和冬季降雨中陆地性降雨的频率为 52% 和 63%,如图 5 所示.

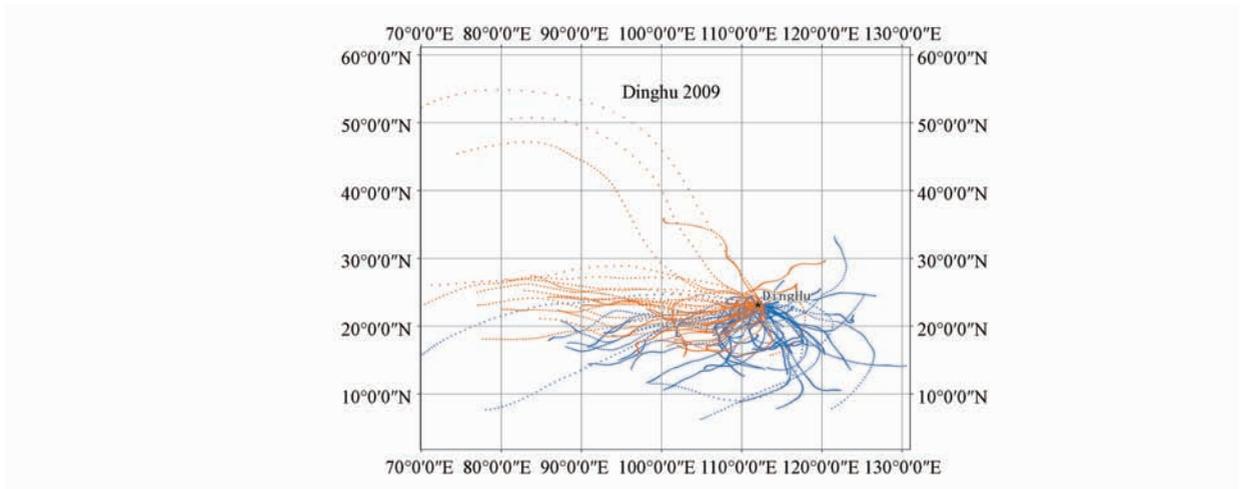


图 4 鼎湖山 3000 m 降水后向轨迹模拟

Fig. 4 Back trajectory simulation of air mass at 3000 meters of Mt. Dinghu

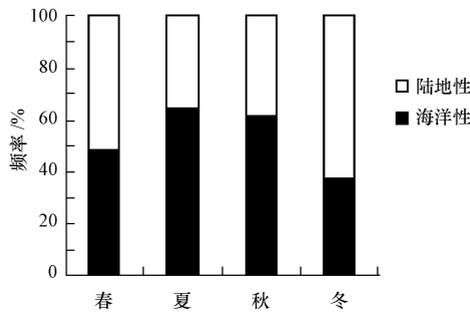


图 5 各类降水气团的季节性变化

Fig. 5 Seasonal variations of compositions of precipitation types

两类降水中陆地性降水 pH 值为 4.21, 海洋性降水 pH 值为 4.50, 这与泰山的情况有所不同, 泰山^[23]和北京^[24]不同类型降水气团中, 来自西北方向的气团离子浓度高, 但降水酸性较弱, 主要是由于北方土壤呈碱性, 大气中携带的大量碱性物质, 中和了降水中的酸性物质, 但鼎湖山所处的华南地区, 土壤呈酸性, 且气溶胶也偏酸性, 对降水酸度的中和作用较弱^[25], 因此该地区陆地性降水酸度较强. 按照海洋性和陆地性降水的分类, 对 2009 年观测期间鼎湖山降水中 3 种有机酸平均浓度及其沉降通量分别进行统计, 结果见表 6. 2009 年鼎湖山降水中的有机酸均以陆地性降水中的浓度最高, 陆地性降水中甲酸、乙酸和乙二酸的当量平均浓度分别是海洋性降水的 1.2、1.0 和 1.2 倍, 可见长距离的输送对研究区域的有机酸污染具有一定的影响, 同时发现不同降水类型对乙酸浓度的影响最小约 4%, 这说明降水中的乙酸多来自鼎湖山局地的排放. 由于海洋性降水的降雨量较大, 虽然其浓度较低, 但其沉降量较高, 海洋性降水中甲酸、乙酸和乙二酸沉降通量分别是陆地性降水的 1.6、1.6 和 2.1 倍. 美国东海岸降水有机酸来源的研究表明^[26], 降水中的有机酸来源主要为局地、区域性排放以及短距离输送.

表 6 2009 年鼎湖山各类型降水有机酸平均浓度与沉降通量

Table 6 The average concentration and deposition flux of organic acids of precipitation at Mt. Dinghu in 2009

气团类型	平均浓度/($\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$)			沉降通量/($\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$)			降雨量 /mm
	HCOOH	CH ₃ COOH	HOOCOOH	HCOOH	CH ₃ COOH	HOOCOOH	
海洋性	3.72	3.31	2.28	2.03	1.43	0.91	1116.5
陆地性	4.47	3.44	2.79	1.26	0.89	0.44	803.6

3 结论

(1) 2009 年的鼎湖山降水中,甲酸、乙酸和乙二酸的当量浓度为 4.12、3.39、2.51 $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$,分别占测定的有机酸的 41.1%、33.9% 和 25.0%。有机酸湿沉降通量均呈现明显的季节性规律,湿季(4 月—9 月)的湿沉降通量所占的比例最大,沉降通量之和超过 70%。降水中有有机酸对 TFA 有一定贡献,鼎湖山 3 种有机酸对 TFA 总贡献为 12.3%。

(2) 采用指标 F/A 判定大气中有机酸的主要来源,鼎湖山全年样品的 $F/A = 1.35$,反映出鼎湖山降水的有机酸大体上来自植物间接排放,以自然源为主,而秋冬表现出一定人为污染的影响。

(3) 甲酸、乙酸和乙二酸之间有较大的相关性,而有机酸离子与无机离子的相关性较低;因子分析的结果也表明,有机酸是鼎湖山降水的主要因子之一。

(4) 气团后向轨迹分析表明,2009 年鼎湖山以西南、东南方向的海洋性降雨云团为主,有机酸均以陆地性降水中的浓度最高,海洋性降水的高降雨量导致有机酸的沉降量较高。

致谢: 感谢广东省环境污染控制与修复技术重点实验室提供实验条件;感谢 CERN 大气科学分中心提供鼎湖山臭氧观测数据;感谢中国科学院鼎湖山森林生态系统国家野外定位研究站提供了观测平台及气象数据;同时感谢孟泽工程师给予的帮助。

参 考 文 献

- [1] Chebbi A, Carlier P. Carboxylic acids in the Troposphere, occurrence source and sinks; a review [J]. *Atmospheric Environment*, 1996, 30: 4233-4249
- [2] 刘辰, 何凌燕, 牛文, 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
- [3] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学(第二版)[M]. 高等教育出版社, 2006; 203-406
- [4] Kawamura K, Steinberg S, Kaplan I R. Concentrations of monocarboxylic and dicarboxylic acids and aldehydes in Southern California wet precipitations; Comparison of urban and nonurban samples and compositional changes during scavenging[J]. *Atmospheric Environment*, 1996, 30(7): 1035-1052
- [5] 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
- [6] Pena R M, Garcia S, Herrero C, et al. Organic acids and aldehydes in rainwater in a northwest region of Spain [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36(34): 5277-5288
- [7] Fornaro A, Gutz I G R. Wet deposition and related atmospheric chemistry in the Sao Paulo metropolis, Brazil; Part 2-contribution of formic and acetic acids[J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37: 117-128
- [8] Pan Y P, Wang Y S, Xin J Y, et al. Study on dissolved organic carbon in precipitation in Northern China[J]. *Atmospheric Environment*, 2010, 44(19): 2350-2357
- [9] Keene W C, Galloway J N. Organic acidity in precipitation of North America[J]. *Atmospheric Environment*, 1984, 18: 2491-2497
- [10] Avery Jr 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[J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(9): 1683-1693
- [11] Song Fei, Gao Yuan. Chemical characteristics of precipitation at metropolitan Newark in the US East Coast[J]. *Atmospheric Environment*, 2009, 43: 4903-4913
- [12] Moschonas N, Glavas S. Weak organic acidity a wet-only precipitation study at a Mediterranean coastal site, Patras, Greece[J]. *Atmospheric Research*, 2002, 63: 147-157
- [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] 何晓欢, 徐晓斌, 于晓岚, 等. 我国 14 个站点降水中甲酸和乙酸浓度及对酸性的贡献[J]. *环境科学*, 2010, 31(4): 858-864
- [15] 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(D2): 1638-1652
- [16] 郑君瑜, 郑卓云, 王兆礼, 等. 珠江三角洲天然源 VOCs 排放量估算及时空分布特征[J]. *中国环境科学*, 2009, 19(4): 345-350
- [17] 司徒淑婷, 王雪梅, Alex Guenther, 等. 典型夏季珠江三角洲地区植被的异戊二烯排放[J]. *环境科学学报*, 2009, 29(4): 822-829
- [18] 何晓欢. 降水中甲酸乙酸的观测研究[D]. 中国气象科学研究院硕士学位论文, 2005
- [19] Galloway J N, Likens G E, Keene W C. The composition of precipitation in remote areas of the world[J]. *J Geophys Res*, 1982, 87(21): 8771-8786
- [20] Avila A, Alarcon M. Relationship between precipitation chemistry and meteorological situations at a rural site in NE Spain [J]. *Atmospheric Environment*, 1999, 33: 1663-1677

- [21] Harrison R M, Grenfell J L, Peak J D, et al. Influence of air mass back trajectory upon nitrogen compound composition[J]. *Atmospheric Environment*, 2000, 34(10):1519-1527
- [22] 王茜, 王雪梅, 钟流举, 等. 珠江口无机氮湿沉降及大气传输的研究[J]. *环境科学学报*, 2009, 29(6):1156-1163
- [23] 王艳, 葛福玲, 刘晓环, 等. 泰山降水化学及大气传输的研究[J]. *环境科学学报*, 2006, 26(7):1187-1194
- [24] 王跃思, 李雪, 姚利, 等. 2007年北京夏季降水分段采样酸度和化学成分分析[J]. *环境科学*, 2009, 30(9):2715-2721
- [25] 吴兑, 邓雪娇, 叶燕翔, 等. 岭南山地气溶胶物理化学特征研究[J]. *高原气象*, 2006, 25(5):877-885
- [26] Hillary S, Ronald S, Connie M, et al. Influence of air mass origin on the wet deposition of nitrogen to Tampa Bay, Florida an eight-year study[J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41(20):4310-4322

VARIATION AND SOURCE ANALYSIS OF ATMOSPHERIC ORGANIC ACIDS FROM PRECIPITATION AT DINGHU MOUNTAIN

LONG Xiaojuan¹ WANG Xuemei¹ ZHU Shengjie¹ WANG Yuesi² DONG Hanying¹
HUANG Zhongliang³ CHEN Yinjie³ BAO Ruoyu¹ WU Zhiyong¹

(1. School of Environmental Science and Engineering Sun Yat-sen University, Guangzhou, 510275, China;

2. State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100029, China;

3. Dinghu Shan Arboreium, South China Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Zhaoqing, 526070, China)

ABSTRACT

Precipitation samples obtained from March 2009 to February 2010 at the Dinghu Mountain station, Guangdong Province, were analyzed to study wet deposition of organic acids and their origins. The results showed that the average concentrations of formic acid, acetic acid and oxalic acid were $4.12 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$, $3.39 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$, and $2.51 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively, which contributed to 41.1%, 33.9% and 25.0% of total organic acids. The contribution of organic acids to the total free acidity of precipitation was 12.3%. Wet deposition flux of organic acids in wet seasons was higher than dry season, and contributed to 70.8% of total annual wet-deposition amount. Correlation coefficients among formic acid, acetic acid and oxalic acid were high, while the correlation coefficients with inorganic components were low. The results from back-trajectory analysis indicated that continental precipitation was the primary factor influencing organic acids in wet deposition at Dinghu Mountain. The average concentration of formic acid, acetic acid and oxalic acid from continental precipitation were $4.47 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$, $3.44 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$, $2.79 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$, which were 1.2, 1.0 and 1.2 times more than those in ocean precipitation, respectively. Deposition fluxes of formic acid, acetic acid and oxalic acid in ocean precipitation were 1.6, 1.6 and 2.1 times higher than those in continental precipitation, respectively.

Keywords: organic acids, deposition flux, back trajectory, Dinghu Mountain.