

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2021091603

邹长伟, 杨心怡, 黄虹, 等. 南昌前湖区域夏季降水中低分子有机酸的分布与来源[J]. 环境化学, 2023, 42(1): 150-162.

ZOU Changwei, YANG Xinyi, HUANG Hong, et al. Distribution and source of low-molecular-weight organic acids in summer precipitation in Qianhu, Nanchang[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42 (1): 150-162.

## 南昌前湖区域夏季降水中低分子有机酸的分布与来源\*

邹长伟 杨心怡 黄虹\*\* 张艺珂

(南昌大学资源与环境学院, 鄱阳湖环境与资源利用教育部重点实验室, 南昌, 330031)

**摘要** 2020年5—9月, 共采集南昌前湖区域20个降水事件的88个分段降水样品, 测定降水中3种低分子有机酸(甲酸、乙酸、草酸)和4种无机阴离子( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ )浓度, 分析讨论降水有机酸的分布、来源, 定量解析云下冲刷、云水对降水有机酸的贡献. 结果表明, 降水中甲酸、乙酸、草酸占所测定阴离子总量的16%, 降水有机酸与无机酸总量的月变化呈相反趋势; 长降水事件的降水有机酸浓度在降水进程中呈现先逐渐降低, 到降雨末期趋于平稳或稍稍反升的变化特征; 降水进程中, 云下冲刷对降水中3种有机酸的贡献率逐渐减小, 而云水对其贡献率逐渐增大, 降雨前期, 云下冲刷为降水有机酸根的主要来源, 降雨后期, 以云水贡献为主; 前期降水中3种有机酸两两之间的相关性比末期降水中的弱, 降水有机酸与 $\text{SO}_4^{2-}$ 的相关性较甲、乙酸与 $\text{SO}_4^{2-}$ 的相关性强, 反映降水有机酸受二次污染影响大; 基于甲酸/乙酸比值(F/A)分析, 南昌地区5、9月降水有机酸受二次有机物影响较大, 6—8月降水有机酸主要来源于植物直接排放; 因子分析结果表明降水有机酸受酸性气溶胶、燃烧源、植物排放源的影响; PMF分析结果表明燃烧源、二次颗粒的冲刷和植被排放源对降水有机酸的影响.

**关键词** 降水, 低分子有机酸, 云下冲刷, 云水, 来源, 南昌.

## Distribution and source of low-molecular-weight organic acids in summer precipitation in Qianhu, Nanchang

ZOU Changwei YANG Xinyi HUANG Hong\*\* ZHANG Yike

(School of Resources and Environment, Nanchang University, Key Laboratory of Poyang Lake Environment and Resource Utilization, Ministry of Education, Nanchang, 330031, China)

**Abstract** 88 segmented precipitation samples of 20 precipitation events in Qianhu area of Nanchang were collected during the period from May to September in 2020. Through analyzing the concentration of three low-molecular-weight organic acids (formic acid, acetic acid, oxalic acid) and four inorganic anions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) and the distribution of the precipitated organic acids in the segmented samples, the contribution of cloud water and below-cloud scavenging to organic acids in precipitation was quantitatively revealed. The results indicated that formic, acetic and oxalic acids accounted for 16% of the total precipitation anions and the monthly variation of the organic and inorganic acids in precipitation showed an opposite trend. The concentration of organic acids in precipitation from long-term precipitation events first decreased and then stabilized or slightly increased at the end of the precipitation process. During the precipitation, the below-cloud scavenging showed a growing contribution to the three organic acids, contrasting to the case of cloud

2021年9月16日收稿(Received: September 16, 2021).

\* 国家自然科学基金(41765009, 41265009)资助.

Supported by National Natural Science Foundation of China (41765009, 41265009).

\*\* 通信联系人 Corresponding author, Tel: 13755697035, E-mail: honghuang@ncu.edu.cn

water (a decreased contribution). For organic acids in precipitation, below-cloud scavenging was the main source at the beginning of precipitation, while cloud water played an important role at the later stage of precipitation. Meanwhile, the correlations among the three organic acids at the beginning of precipitation were weaker than those derived from the end of precipitation. Compared to formic acid and acetic acid, oxalic acid showed a stronger dependence on  $\text{SO}_4^{2-}$  in precipitation, implying that the presence of oxalic acid in precipitation was significantly influenced by secondary pollution. Based on the formic acid to acetic acid ratio (F/A), it was found that the organic acids in precipitation were primarily caused by secondary organic matter in May and September and by direct plant emissions from June to August in Nanchang City. Finally, factor analysis results demonstrated that the organic acids in precipitation were derived from acid aerosol washed, combustion source and plant emission source. The influence of combustion source, secondary aerosol washed and plant emission source on the organic acids was further verified by PMF analysis results.

**Keywords** precipitation, low-molecular-weight organic acids, below-cloud scavenging, cloud water, source, Nanchang.

酸雨是全球重要环境问题之一,对生态环境和经济发展造成很大不利影响<sup>[1]</sup>.研究指出,除无机酸外,有机酸对雨水酸化的贡献不可忽视<sup>[2-3]</sup>.我国东南部地区降水研究发现,有机酸对降水酸度贡献为5%—66.3%<sup>[4-5]</sup>;在非工业区、远离人类活动区,降水有机酸对降水酸度的贡献甚至高达80%—90%<sup>[6]</sup>.降水中有机酸多为低分子有机酸,主要包括甲酸、乙酸、丙酸、草酸等<sup>[7-8]</sup>,其中甲、乙酸是最重要的两种有机酸,约占有机酸总量的75%;草酸是重要的二元有机酸<sup>[9]</sup>,含量不高,但对降水酸化具有重要影响<sup>[10-11]</sup>.

近年来,研究者们围绕区域降水有机酸的分布与来源开展相关研究并取得一定成果.徐刚等<sup>[12]</sup>研究贵阳地区降水有机酸的季节变化为:春>冬>秋>夏;章炎麟等<sup>[13]</sup>研究指出,安顺市降水有机酸浓度的季节变化特征为:冬>春>夏>秋.降水有机酸被认为直接来源于植被释放和人类活动(生物质燃烧、机动车尾气和烹饪油烟等),或间接来源于气态前体物的光化学反应过程<sup>[7]</sup>.目前对有机酸的来源分析主要采用比值法或统计分析法<sup>[14]</sup>.龙晓娟等<sup>[15]</sup>应用降水中甲酸/乙酸(F/A)比值分析鼎湖山降水有机酸主要来自植物排放,以自然源为主,而秋冬表现出一定人为污染的影响.李一兰等<sup>[16]</sup>采用F/A比值法分析得到天津市降水有机酸主要来源于植物、蚂蚁的直接源排放和不饱和烃、醛类的间接转化.Sun等<sup>[10]</sup>采用F/A比值法得到庐山降水中有机酸以直接来源为主.何晓欢<sup>[17]</sup>采用因子分析法解析淮安和郴州降水来源,发现区域降水中甲酸来源与酸性气溶胶有关.龙晓娟<sup>[15]</sup>采用因子分析法发现鼎湖山降水中甲、乙酸以植物排放源为主.

当前,降水有机酸的相关研究多是对整场降雨中有机酸的分布研究,而鲜有对同场降水事件的不同段降水样品中有机酸的分布研究;其次,关于降水样品中有机酸的来源解析,现有研究尚未定量分析云下冲刷过程和云水对降水样品中有机酸的贡献;此外,在不同的区域,降水有机酸的分布受局地或区域源的影响,因此对不同区域降水有机酸的分布与来源进行解析追踪十分有必要.

南昌是长江中下游中心城市之一,属亚热带湿润季风气候区,气候湿润温和,降水量大,太阳辐射强烈,大气光化学反应活跃,酸雨频率高.本研究针对南昌前湖区域的降水,对同一降水事件不同时段降水样品分段采集,研究分段降水样品中低分子有机酸的浓度分布;基于分段降水样品中有机酸的分布,计算云下冲刷大气污染物和云水对降水样品中有机酸的贡献度;利用有机酸与其他水溶性离子的相关性分析,结合不同有机酸根的比值分析,解析降水有机酸的来源.本研究有助于丰富降水有机酸的分布与来源的研究方法和成果,对于区域大气污染成因分析和污染控制具有重要意义.

## 1 实验部分(Experimental section)

### 1.1 采样点

采样点位于南昌大学前湖校区环境楼的楼顶平台(离地面高约25 m, E115°47'33"、N28°39'47"),

附近无典型工业污染源, 500 m 范围内无高于采样点的自然或人工物体, 是一个混合受体点, 受道路交通源、生活排放源、建筑扬尘和城市其他源的混合影响。

## 1.2 降水样品的采集

2020 年 5—9 月, 利用 APS-3A 降水采样器(长沙湘兰科学仪器有限公司)采集了 20 个降水事件的 88 个分段降水样品。图 1 是 APS-3A 降水采集器示意图。同一降水事件的分段降水样品根据预设条件(每 4 mm 降水量为一段)通过仪器自动采集。同一降水事件中, 分段降水样品的最大数量为 8, 降水量 0—4 mm 的降水收集为第 1 段降水样品, 降水量 4—8 mm 的降水为第 2 段样品, 依次类推第 3—7 段降水样品。若整场降水的降水量大于 28 mm, 则所有大于 28 mm 以上的降水为第 8 段降水样品。仪器内配套有 8 个 1000 mL 的聚乙烯瓶为降水样品收集瓶。聚乙烯瓶放置于仪器自带的冰箱内。每场降水事件后, 从仪器内置的冰箱中取出装有降水样品的聚乙烯瓶, 带回实验室, 将每段降水样品从聚乙烯瓶中倒出, 分别转置到实验室干净的储存瓶, 冰箱保存至待测。腾空的聚乙烯瓶用去离子水洗净后放回降水采样器, 复位等待下一个降水事件。

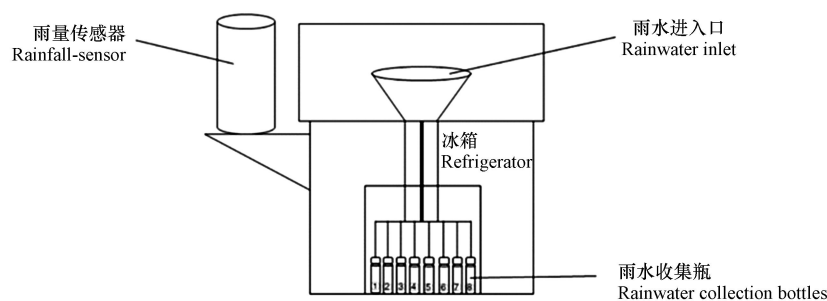


图 1 APS-3A 降水采样器示意图

Fig.1 APS-3A precipitation sampler

## 1.3 降水中有有机酸等组分的测定

### 1.3.1 测定方法

降水中 3 种低分子有机酸(甲酸  $\text{HCOO}^-$ 、乙酸  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 、草酸  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ )采用 ICS-5000<sup>+</sup> SP(Dionex Inc., USA)离子色谱仪进行检测, 色谱柱为 AS18, 保护柱为 AG18, 抑制器为 AERS\_4 mm 型, 淋洗液为  $40 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  氢氧化钠, 梯度淋洗程序见表 1。离子色谱仪配置自动进样器。降水中有有机酸、无机酸同时存在, 因此 4 种无机阴离子( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ )与 3 种有机酸同时检测。

表 1 淋洗液梯度淋洗程序

Table 1 Gradient eluting procedure of eluent

时间/min Time	流速/( $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) Velocity of flow	淋洗液 NaOH 浓度/( $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) Eluent concentration of NaOH
0	1	2
0—1	1	2
1—35	1	13
35—45	1	35
45—45.1	1	12
45.1—48	1	2

### 1.3.2 质量控制

样品测定前, 对 5 个浓度梯度的有机酸标准溶液进行测定, 做出标准工作曲线; 每次更换淋洗液后, 重新测标样, 做标准曲线。各组标标准曲线的线性相关系数( $r$ )大于 0.999, 再进行样品的测定。样品检测前进行灌注、走基线、测量纯水、检查仪器压力等操作, 确保仪器运行正常。已知浓度样品的回标检测, 误差小于 5%。

## 2 结果与讨论(Results and discussion)

### 2.1 降水中有机酸与无机阴离子浓度的对比

本研究 20 个降水事件的 88 个分段降水样品中有机酸和无机酸根组分的测定结果见表 2。本课题组前期研究<sup>[18]</sup>发现南昌前湖区域降水的 pH 值小于 6, 为酸性降雨; 龚娴等<sup>[19]</sup>对南昌地区降水 pH 值的研究也表明区域降水 pH 值小于 6。由表 2, 采样期间南昌前湖区域降水中有机酸和无机酸的浓度差别较大, 南昌各月份有机酸浓度的差异大, 可能与各月的降雨量、降雨强度和气温的差异有关<sup>[20-21]</sup>。3 种有机酸的总平均浓度为  $3.12 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 占所测有机酸、无机阴离子总量的 16%, 其中, 甲酸、乙酸、草酸的平均浓度分别为 3.81、4.56、1.13  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 4 种无机阴离子总平均浓度为  $10.84 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 占所测阴离子含量的 84%, 其中,  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  的平均浓度分别为 5.78、2.58、24.10、10.88  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。无机酸是降水酸度及离子平衡的重要成分, 但有机酸 (16% 的相对比例) 也绝对不能忽视。甲酸、乙酸是南昌前湖区域降水中主要的有机酸, 这与雷萍<sup>[22]</sup>、朱丹丹<sup>[23]</sup>等在长沙、南京地区降水有机酸的研究结果相似。

表 2 本研究降水中有机酸和无机阴离子的月均浓度水平 ( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )

Table 2 Monthly average concentrations of organic acids and inorganic anions in precipitation in this study ( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )

项目 Project	$\text{HCOO}^-$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_2^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$
5月	2.85	2.02	1.17	8.32	2.39	30.68	33.59
6月	2.13	6.16	0.88	6.07	2.45	9.48	17.41
7月	3.56	6.07	1.51	5.34	3.18	24.53	1.42
8月	3.26	6.94	1.09	6.53	3.04	42.26	1.02
9月	7.27	1.62	1.01	2.62	1.87	13.57	0.95
平均	3.81	4.56	1.13	5.78	2.58	24.10	10.88

图 2 为本研究降水中 3 种有机酸和 4 种无机酸含量的月变化情况。根据图 2, 5—9 月间, 降水中有机酸含量与无机酸含量的月变化有相反的趋势。5—6 月降水有机酸浓度先上升, 到 7—8 月维持较高浓度, 9 月浓度下降, 分析原因: 南昌地区在 5 月开始增温, 极高温度一般出现在每年的 7、8 月, 7—8 月气温高、辐射强, 大气光化学反应有助于二次有机物的生成, 间接导致 7—8 月降水中有机酸浓度偏高; 另外, 植物在 6—8 月份处于生长旺盛期, 直接释放有机酸较多, 经雨水冲刷进入降水样品中<sup>[24]</sup>, 使降水有机酸在温度较高的月份出现浓度的高值, 与深圳<sup>[4]</sup>等、鼎湖山<sup>[15]</sup>等地的研究结论相似。5—7 月降水无机酸浓度先下降, 8 月上升, 9 月下降, 分析原因: 7 月气温高, 大气颗粒物中硝酸盐不稳定易分解, 间接导致降水中硝酸盐浓度低。

### 2.2 分段降水中有机酸在降水进程中的分布特征

从 20 个降水事件中选择降水量大于 24 mm (分段降水样品超过 6 段) 的长降水事件, 对长降水事件的分段降水样品中 3 种低分子有机酸随降水进程的变化进行分析。图 3 为长降水事件的分段降水有机酸随降水进程的浓度分布图。

分段降水样品中甲酸、乙酸、草酸的浓度范围分别为 0.15—6.83、0.12—22.67、0.07—1.97  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 同一降水事件的分段降水样品中组分浓度具有较大的范围跨度, 分段收集降水样品比整场降水单一样品的研究方法更能科学准确地反映降水有机酸的分布特征。

由图 3, 长降水事件的分段降水样品中甲酸、乙酸、草酸在降水进程中的变化特征相似: 先逐渐降低, 到降水进程末期 (6—8 段) 趋于平稳或稍稍反升。降水初期, 大气环境中污染物 (颗粒相和气相) 浓度较高, 雨滴在下落过程中对大气污染物的冲刷较多, 含有机酸组分的气溶胶颗粒和气相有机酸被雨滴冲刷而进入降水样品中, 因此初期降水样品中有机酸浓度最高。随着降水进程的持续, 大气污染物逐渐被冲刷到降水样品中, 在大气环境中的量逐渐减少, 因此降水进程的中后期, 降水对大气污染物的冲刷作用有限, 中后期降水样品中有机酸浓度逐渐降低并趋于平稳。但有时, 降水进程的末期, 长降水事件中倒数 1—3 段的分段降水样品中有机酸浓度会出现稍稍反升的情况。研究表明, 粒径较大且吸湿性强的颗粒比粒径较小吸湿性弱的颗粒具有更低的临界过饱和度, 饱和率和颗粒尺寸的关系可由传统

的 Köhler 理论解释,即临界饱和度大则临界半径大,水溶性也越强<sup>[25]</sup>.当降水即将结束时,大气相对湿度比降水前、降水初期(100%)稍低,约为 90%,此时,大气中残余的积聚模态(0.1—1 μm)颗粒可凝结成粗颗粒,这些粗颗粒在降水进程末期被冲刷到降水样品中,导致降水末期分段降水样品中有机酸浓度的稍稍反升.

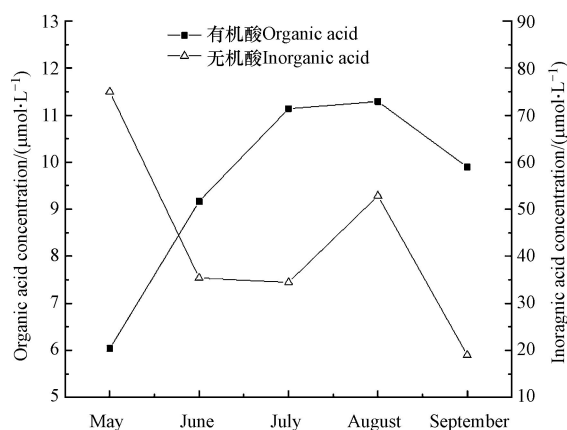


图 2 采样期间降水有机酸、无机酸含量的月变化

Fig.2 Monthly variation of organic and inorganic acid concentrations in precipitation during sampling period

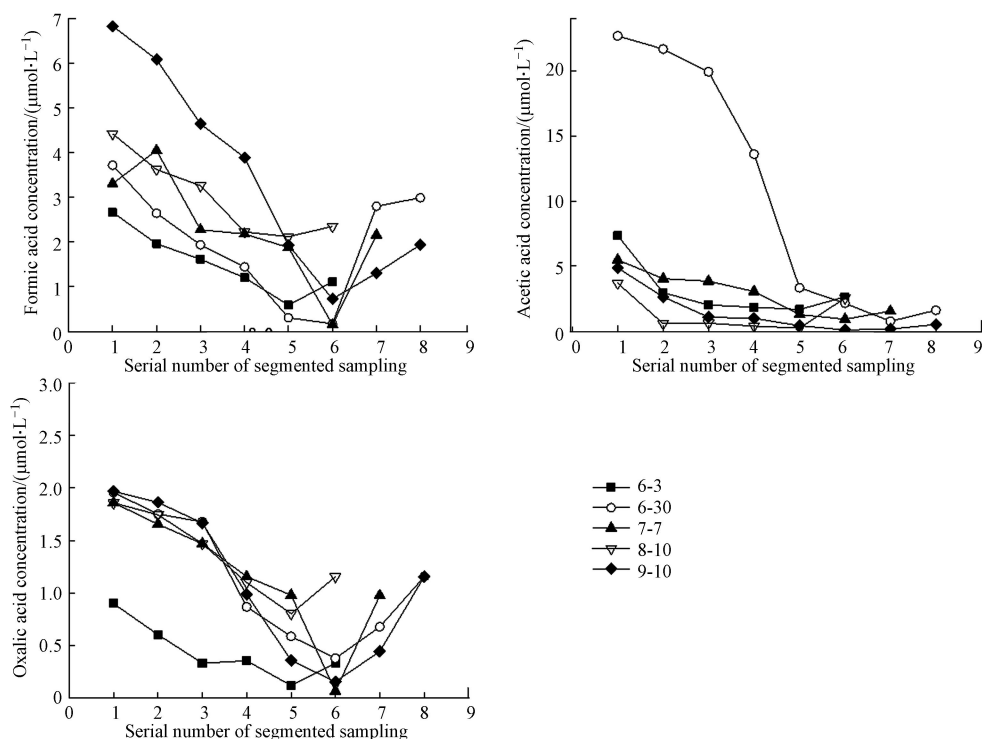


图 3 长降水事件的分段降水有机酸随降水进程的浓度分布图

Fig.3 Concentration distribution of organic acids with precipitation process in segmented precipitation of long precipitation events

图 3 中长降水事件进程中 3 种有机酸的变化趋势表现为:不同的降水事件中,分段降水样品中同种有机酸浓度的分布趋势高度相似.稍有特殊的是,6 月 30 日的降水事件中,降水前中期样品中乙酸浓度异常高,间接反映 6 月 30 日降水事件之前的大气环境中颗粒相和气相污染物中乙酸浓度高.不同降水事件中分段降水样品中甲酸和草酸的分布趋势相似,大气环境中乙酸组分的分布变化大,而甲酸和草酸组分的分布相对稳定.

### 2.3 与其它地区降水中有机酸浓度的对比

据文献调研, 尚未见其它地区分段降水样品中有机酸分布的报道, 因此取本研究 2.1 节降水有机酸平均浓度与其它地区降水有机酸浓度进行对比分析(见表 3)

表 3 本研究与其它地区降水中有机酸浓度的对比( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )

Table 3 Comparison of organic acid concentration in precipitation between this study and other areas( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )

地区/区域 Region	对象 Object	甲酸 Formic acid	乙酸 Acetic acid	草酸 Oxalic acid	3种有机酸总含量 Total concentration	参考文献 Reference
南昌	雨水	3.81	4.56	1.13	9.48	本研究
临安	雨水	9.58	3.89	—	13.47	Niu <sup>[11]</sup>
安顺	雨水	8.77	6.90	2.84	18.51	章炎麟 <sup>[13]</sup>
鼎湖山	雨水	4.12	3.39	2.51	10.02	龙晓娟 <sup>[15]</sup>
天津	雨水	12.53	3.45	0.64	16.62	李一兰 <sup>[16]</sup>
庐山	云水	10.83	9.29	9.90	30.02	Sun <sup>[10]</sup>
	雨水	10.21	11.20	5.07	26.48	
厦门	雨水	0.15	0.18	0.14	0.47	Du <sup>[8]</sup>
上海城区	雨水	0.81	1.34	0.86	3.01	马琳 <sup>[26]</sup>
崇明东滩	雨水	0.87	2.48	0.29	3.64	
郑州		42.82	8.13	1.67	52.62	
杭州		23.91	—	2.00	25.91	
武汉	雪水	10.43	12.78	6.67	29.88	殷美雪 <sup>[27]</sup>
石家庄		15.87	0.33	2.56	18.76	
南京		0.11	0.12	0.33	0.56	
成都龙泉驿区	雨水	0.7826	2.123	0.3	3.2056	蒋贤栋 <sup>[28]</sup>
济南	雨水	5.32	3.80	1.19	10.31	王秀秀 <sup>[29]</sup>
北京	雨水	4.62	4.60	1.17	10.39	Xu <sup>[30]</sup>
泰山	雨水	4.98	3.85	1.65	10.48	Wang <sup>[31]</sup>
贵阳	雨水	14.24	9.35	5.58	29.17	Xu <sup>[32]</sup>
衡山	雨水	14.30	16.46	3.31	34.07	Wang <sup>[33]</sup>
圣保罗	雨水	17.00	8.90	—	25.90	Fornaro <sup>[34]</sup>
巴西郊区	雨水	10.20	29.87	—	40.07	
洛杉矶	雨水	6.50	5.60	7.80	19.90	Kawamura <sup>[35]</sup>
西班牙	雨水	0.5474	0.8816	0.5016	1.9306	PEñA <sup>[36]</sup>

根据表 3, 南昌前湖区域降水有机酸浓度低于临安、安顺、鼎湖山、天津、庐山、郑州、杭州、武汉、石家庄、济南、北京、泰山、贵阳、衡山等地区的报道结果, 但高于厦门、上海、成都等地区的报道结果, 说明南昌地区大气中有机酸排放源有限, 间接反映南昌地区的大气环境质量中等偏优, 但仍有优化的潜力. 南昌地区降水中不同有机酸浓度的高低顺序(乙酸>甲酸>草酸)与国内大部分其它城市区域降水的基本一致.

与国外圣保罗、巴西、洛杉矶以及西班牙等城市区域的降水相比, 南昌前湖区域降水中总有机酸浓度更低, 说明南昌地区大气中有机酸的排放源有限, 对降水有机酸贡献较小. 圣保罗、巴西、洛杉矶以及西班牙等城市区域降水中有机酸与当地的植物生长释放和汽车尾气排放密切相关. 国外城市降水有机酸浓度的高低顺序与南昌地区相比也略有不同, 如洛杉矶降水有机酸浓度排序为草酸>乙酸>甲酸. 草酸是一种二元羧酸, 反映该区域大气中二次有机物的贡献明显. 不同地区降水有机酸浓度的差异反映有机酸与各地的排放源有着密切的联系.

### 2.4 云下冲刷和云水对降水有机酸的贡献

雨滴离开云层落到地面的过程中, 会因多种机制与大气颗粒物和气体分子发生碰撞, 被碰撞的颗

粒和气体分子大部分会被雨滴捕集,降水样品组分不仅包括云水本身组分,还包括被冲刷的颗粒组分和气态污染物<sup>[37]</sup>.

一般认为前期降水组分受云下冲刷和云水的共同影响,同场降水事件的分段降水样品组分浓度最小值表示云水对降水组分贡献,前期降水样品中组分浓度与云水组分浓度的差值表示云下冲刷对降水组分的贡献.本研究云下冲刷对降水组分贡献的计算采用式 1,云水对降水组分的贡献等于 1 减云下冲刷贡献的差值<sup>[38]</sup>.

$$F_i = (C_{i-rw+ro} - C_{i-min}) / C_{i-rw+ro} \times 100\% \quad (1)$$

式中,  $F_i$  表示云下冲刷对降水组分  $i$  的贡献,%;  $C_{i-rw+ro}$  是前期降水中组分  $i$  的浓度,表示云下冲刷、云水加和贡献给降水组分  $i$  的浓度;  $C_{i-min}$  是组分  $i$  在同场降水的分段降水样品中的最低浓度,表示云水中组分  $i$  的浓度.

选择分段降水样品超过 5 段的降水事件,基于分段降水样品中有机酸的浓度分布采用式 1 计算得到云下冲刷和云水对降水中甲酸、乙酸、草酸的贡献率,见图 4.

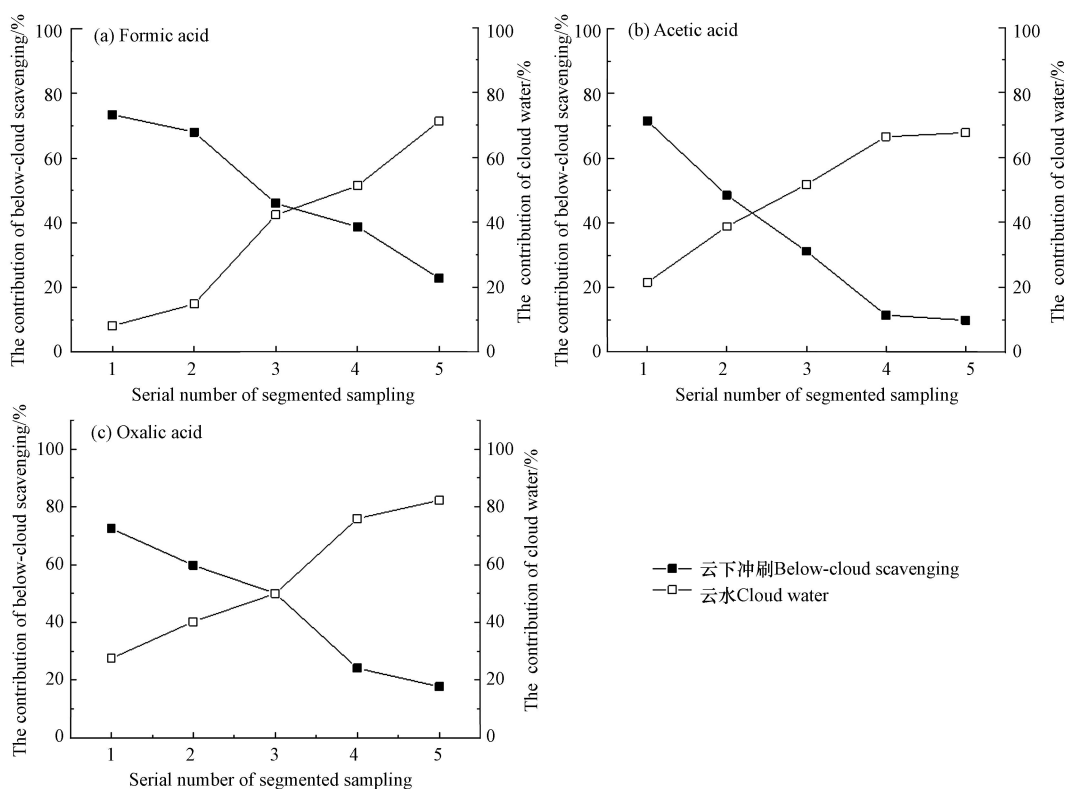


图 4 云下冲刷、云水对分段降水样品中有机酸的贡献率

Fig.4 Contribution of below-cloud scavenging and cloud water to organic acids in segmented precipitation samples

云下冲刷对第 1—5 段分段降水样品中甲酸的贡献率分别为 73.5%、68.1%、46.0%、38.8%、22.8%,对分段降水中乙酸的贡献率分别为 78.5%、61.3%、48.3%、33.6%、32.4%,对分段降水中草酸的贡献率分别为 72.5%、59.8%、50.0%、24.1%、17.7%.云水对第 1—5 段分段降水样品中甲酸的贡献率分别为 26.5%、31.9%、54.0%、61.2%、77.2%,对分段降水中乙酸的贡献率分别为 21.5%、38.7%、51.7%、66.4%、67.6%,对分段降水中草酸的贡献率分别为 27.6%、40.2%、50.0%、75.9%、82.3%.随着降水进程的持续,云下冲刷对降水中 3 种有机酸(甲酸、乙酸、草酸)的贡献率逐渐减小,而云水对降水有机酸的贡献率逐渐增大,降雨前期云下冲刷为降水中有机酸根的主要来源,随着降雨的持续进行,大气中的污染物逐渐被清洁,降雨后期,降水中有机酸以云水来源为主.

## 2.5 降水中有机酸的来源分析

大气中有机酸的来源较为广泛,主要包括:植物直接释放、机动车尾气排放、生物质燃烧和大气中

醛类和烯烃等不饱和有机物的氧化等。

### 2.5.1 降水中有有机酸来源初步分析

大气中甲、乙酸的比值(F/A)<sub>g</sub>常用于判断大气中有机酸的来源<sup>[34]</sup>,结合气液平衡亨利定律可采用液相(F/A)<sub>aq</sub>来判断降水有机酸的来源。一般来说,低 F/A 比值反映一次排放源,而高 F/A 比值反映光化学反应二次源<sup>[39]</sup>; (F/A)<sub>aq</sub><1 用于判断降水有机酸主要来源于人类活动直接排放或生物质燃烧, (F/A)<sub>aq</sub>>1 用于判断降水有机酸主要来源于不饱和碳氢化合物的光化学氧化<sup>[40]</sup>,文献报道不同源的 F/A 比值见表 4。表 5 为本研究分段降水样品中 F/A 比值的月均值。

表 4 不同源的 F/A 比值  
Table 4 F/A ratio of different sources

来源种类 Sources	甲酸/乙酸比 Formic acid / Acetic acid	源文献 Literature
一次源	<1	
生物质燃烧	0.1—0.5	Talbot <sup>[41]</sup>
	0.2—0.4	Hartmann <sup>[42]</sup>
机动车排放	0.4—0.6	Talbot <sup>[41]</sup>
	0.3—0.5	Grosjean <sup>[43]</sup>
植被(热带雨林)	0.6	Talbot <sup>[44]</sup>
一般植被排放	0.4	Servant <sup>[45]</sup>
二次源	>1	Talbot <sup>[41]</sup>

表 5 本研究分段降水样品中 F/A 比值的月均值  
Table 5 The monthly mean value of F/A ratio in segmented precipitation samples in this study

月份 Month	F/A
5月	1.0817
6月	0.2652
7月	0.4498
8月	0.3606
9月	3.4454
平均	1.1205

根据表 5,本研究采样期间降水样品中 F/A 比值平均 1.1205,大于 1,这与济南<sup>[29]</sup>、北京<sup>[30]</sup>、泰山<sup>[31]</sup>等北方观测点和南方观测站点贵阳<sup>[32]</sup>的研究结果相似,但与南方清洁站点衡山<sup>[33]</sup>的研究结果(0.8688)不同。南昌前湖区域 6 月的 F/A 比值在 0.2—0.4 的范围内,说明 6 月降水中的有机酸主要来源于生物质燃烧,7 月的 F/A 比值为 0.4498,说明 7 月降水中的有机酸主要来源于生物质燃烧、机动车排放和植被排放,8 月的 F/A 比值为 0.3606,说明 8 月降水中的有机酸也主要来源于生物质燃烧和机动车排放。5、9 月降水中 F/A 比值大于 1,而 6、7、8 月的 F/A 比值小于 1,说明 5、9 月降水有机酸受不饱和碳氢化合物的氧化的影响较大,5 月(毕业季)和 9 月(开学季)校园及周边的人流和车流量较大,人为活动和机动车尾气排放增多,经过光化学反应后产生碳氢化合物,进而导致二次有机物的生成;6、7、8 月植物生长旺盛,直接排放有机酸对降水组分带来影响。

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,本研究降水中有有机酸与无机阴离子的相关性见表 6、表 7 和表 8。

根据表 6 和表 7,前期降水样品中有有机酸与无机离子的相关性弱,后期降水样品中,甲酸与 NO<sub>2</sub>、NO<sub>3</sub>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>明显相关,乙酸与 Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>明显相关,相关性显著提升;前期降水样品中 3 种有机酸两两之间的相关性差,但后期降水样品中甲酸与乙酸的相关性显著增加;这与前期降水组分来源于云下冲刷和云水的共同贡献,而后期降水主要来源于云水贡献密切相关。



表 6 前两段分段降水样品中有机酸与无机阴离子的相关系数

Table 6 Correlation coefficients of organic acids and inorganic anions in the first two segmented precipitation samples

组分 Components	HCOO <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
HCOO <sup>-</sup>	1.000						
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	-0.015	1.000					
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0.032	-0.101	1.000				
Cl <sup>-</sup>	0.156	0.128	-0.024	1.000			
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.129	0.088	0.093	-0.035	1.000		
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.080	0.035	0.042	0.628**	-0.029	1.000	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.229	0.221	0.145	0.418*	-0.009	0.515**	1.000

注: \*\*, 在0.01级别(双尾), 相关性显著; \*, 在0.05级别(双尾), 相关性显著.

表 7 末两段分段降水样品中有机酸与无机阴离子的相关系数

Table 7 Correlation coefficients of organic acids and inorganic anions in the last two segmented precipitation samples

组分 Components	HCOO <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
HCOO <sup>-</sup>	1.000						
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0.562**	1.000					
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.033	0.123	1.000				
Cl <sup>-</sup>	0.220	0.666**	0.361	1.000			
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.524**	0.420*	0.351	0.308	1.000		
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.570**	0.524**	0.046	0.434*	0.257	1.000	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.571**	0.513**	0.202	0.581**	0.475*	0.691**	1.000

注: \*\*, 在0.01级别(双尾), 相关性显著; \*, 在0.05级别(双尾), 相关性显著.

表 8 所有分段降水样品中有机酸与无机阴离子的相关系数

Table 8 Correlation coefficients of organic acids and inorganic anions in all segmented precipitation samples

组分 Components	HCOO <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
HCOO <sup>-</sup>	1.000						
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0.266*	1.000					
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.046	0.021	1.000				
Cl <sup>-</sup>	0.157	0.321**	0.213*	1.000			
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.118	0.080	0.156	0.095	1.000		
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.163	0.206	0.171	0.541**	0.129	1.000	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.234*	0.458**	0.300**	0.526**	0.151	0.577**	1.000

注: \*\*, 在0.01级别(双尾), 相关性显著; \*, 在0.05级别(双尾), 相关性显著.

根据表 8, 所有分段降水样品中甲酸与乙酸的相关性强于甲酸与草酸的相关性和乙酸与草酸的相关性, 表明南昌前湖区域降水中的甲酸和乙酸更具有相似源, 草酸的来源较甲、乙酸更为复杂, 草酸主要来源于大气光化学氧化过程和汽车尾气. 降水中草酸与SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的相关性较甲、乙酸与SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的相关性更强, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>主要反映人为活动及二次污染的影响, 由此推测降水中草酸受人为活动、二次污染影响大.

### 2.5.2 降水有机酸来源的因子分析

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<sup>[46-47]</sup>, 表 9 是南昌前湖区域降水中有机酸和无机阴离子组分的因子分析载荷矩阵.

根据因子分析, 筛选出 3 个特征因子, 第 1 个因子中 CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> 载荷(0.921) 高, 反映降水对酸性气

溶胶颗粒的冲刷;第2个因子中  $\text{Cl}^-$  载荷(0.702)高,反映燃烧源的影响;第3个因子中  $\text{HCOO}^-$  载荷(0.911)高,反映植被排放源的影响.因此,因子分析表明区域降水中有机酸等组分的主要来源是酸性颗粒的冲刷、燃烧源和植被排放源.

表9 南昌前湖区域降水组分因子分析载荷矩阵

Table 9 The factor loading matrix of precipitation components in Qianhu area of Nanchang

变量 Variables	因子1 Factor 1	因子2 Factor 2	因子3 Factor 3
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	0.921	0.100	0.028
$\text{HCOO}^-$	0.051	0.027	0.911
$\text{Cl}^-$	-0.313	0.702	0.085
$\text{NO}_2^-$	-0.378	-0.839	0.046
$\text{NO}_3^-$	-0.001	0.226	0.143
$\text{SO}_4^{2-}$	0.273	0.025	0.008
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0.290	0.114	-0.427
累计贡献率/%	59.396	70.330	80.260

### 2.5.3 降水中有有机酸来源的 PMF 分析

基于 PMF 模型对南昌前湖区域降水样品进行源解析,图5为降水中有有机酸和无机阴离子的 PMF 分析结果.

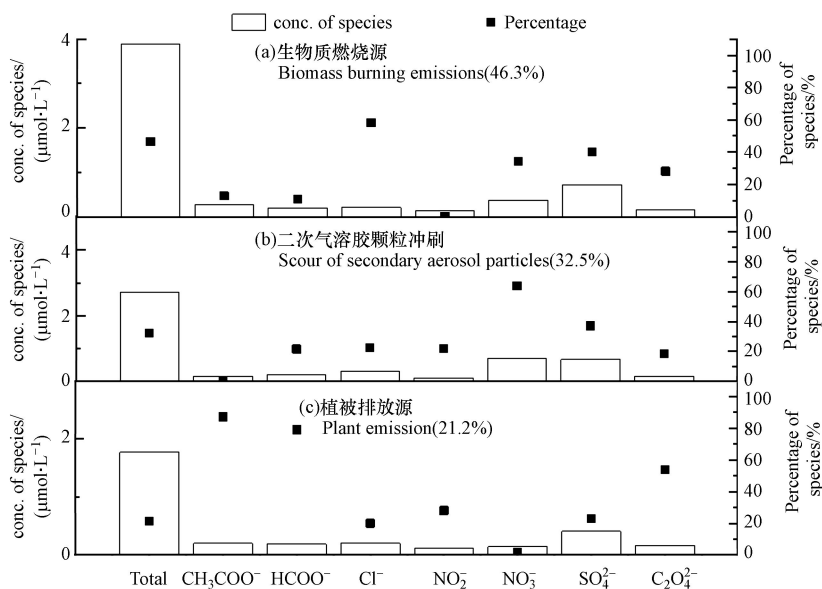


图5 南昌前湖区域降水中有有机酸、无机阴离子的 PMF 分析结果

Fig.5 PMF analysis results of organic acids and inorganic anions in precipitation of Qianhu area of Nanchang

根据图5, PMF 分析得到南昌前湖区域降水中有有机酸、无机阴离子组分的3个贡献因子,因子1(贡献率46.3%)中  $\text{Cl}^-$  载荷值高(图5a),反映生物质燃烧源<sup>[48]</sup>的贡献;因子2(贡献率32.5%)中  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  载荷值高(图5b),反映二次气溶胶颗粒<sup>[7]</sup>的贡献;因子3(贡献率21.2%)中乙酸、甲酸、草酸载荷值高(图5c),反映植被排放源<sup>[49]</sup>的贡献.由此,PMF 分析表明区域降水中有有机酸等组分的主要来源是燃烧源、二次颗粒的冲刷和植被排放源,与因子分析结果相似.

## 3 结论(Conclusion)

(1) 采样期间,南昌前湖区域降水中甲酸、乙酸和草酸的平均浓度分别  $3.81 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $4.56 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $1.13 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 占所测有机酸、无机阴离子总量的16%;降水有机酸浓度月变化特征为:5—6月上升,

到7—8月维持较高浓度,9月下降。

(2)长降水事件中,降水有机酸浓度在降水进程中呈现先逐渐降低,到降水进程末期趋于平稳或稍稍反升的变化特征,表明随着降雨进程的持续进行,降水对大气污染物的冲刷作用逐渐减弱。

(3)国内外不同地区降水有机酸浓度呈现差异,南昌地区降水有机酸浓度反映区域大气环境质量中等偏优。

(4)随着降水进程的持续,云下冲刷对降水中甲酸、乙酸、草酸的贡献率逐渐减小,云水贡献逐渐增大,降雨前期云下冲刷为降水中有机酸根的主要来源,降雨后期,降水中有机酸以云水来源为主。

(5)前期降水中3种有机酸两两之间的相关性比末期降水中的弱,降水中3种有机酸两两之间的相关性随降雨进程增强,草酸与 $\text{SO}_4^{2-}$ 的相关性较甲、乙酸与 $\text{SO}_4^{2-}$ 的相关性强,反映降水中草酸受二次污染影响大;基于甲酸/乙酸比值(F/A)分析,南昌地区5、9月降水有机酸受二次有机物影响较大,6—8月降水有机酸主要来源于植物直接排放。基于因子分析,解析得到降水有机酸等组分受到酸性气溶胶的冲刷、燃烧源、植物排放源的影响;基于PMF分析,发现降水有机酸等组分受燃烧源、二次颗粒的冲刷和植被排放源的影响。

### 参考文献 (References)

- [1] 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.  
HE X H, XU X B, YU X L, et al. Concentrations and acidity contributions of acetate and formate in precipitation at 14 stations of China [J]. Environmental Science, 2010, 31(4): 858-864(in Chinese).
- [2] 王晓燕.上海中心城区降水中低分子有机酸的特征分析[J].广东化工,2014,41(6):135-138.  
WANG X Y. Analysis of characteristics of low molecular weight carboxylic acids in precipitation in central city zone of Shanghai [J]. Guangdong Chemical Industry, 2014, 41(6): 135-138(in Chinese).
- [3] KHARE P, KUMAR N, KUMARI K M, et al. Atmospheric formic and acetic acids: An overview [J]. Reviews of Geophysics, 1999, 37(2): 227-248.
- [4] 刘辰,何凌燕,牛彧文,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.  
LIU C, HE L Y, NIU Y W, et al. Wet deposition of low molecular weight carboxylic acids in Shenzhen [J]. Research of Environmental Sciences, 2007, 20(5): 20-25(in Chinese).
- [5] 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.  
XU G, LI X Q, HUANG R S, et al. Low molecular carboxylic acids in precipitation of Guiyang, southwest China [J]. Earth and Environment, 2007, 35(1): 46-50(in Chinese).
- [6] 牛彧文,顾骏强,俞向明,等.有机酸对长江三角洲大气背景区降水酸化的影响[J].中国环境科学,2010,30(2):150-154.  
NIU Y W, GU J Q, YU X M, et al. Impact of organic acids on rainwater acidification in the background air of the Yangtze River Delta [J]. China Environmental Science, 2010, 30(2): 150-154(in Chinese).
- [7] 杨笑影,曹芳,林煜棋,等.南京北郊降水无机离子和有机酸的化学特征及来源分析[J].环境科学,2020,41(6):2519-2527.  
YANG X Y, CAO F, LIN Y Q, et al. Chemical characteristics and source analysis of inorganic ions and organic acids in precipitation in the northern suburbs of Nanjing [J]. Environmental Science, 2020, 41(6): 2519-2527(in Chinese).
- [8] DU W J, HONG Z Y, CHEN Y T, et al. Spatiotemporal distribution and source apportionment of low molecular weight organic acids in wet precipitation at a coastal city, China [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, 24(9): 8399-8410.
- [9] 张静,程温莹,石友香.成都市区降水中主要低分子有机酸及来源分析[J].四川环境,2013,32(2):12-15.  
ZHANG J, CHENG W Y, SHI Y X. Study of low-molecular-weight carboxylic acids and their resources in precipitation in Chengdu [J]. Sichuan Environment, 2013, 32(2): 12-15(in Chinese).
- [10] SUN X, WANG Y, LI H Y, et al. Organic acids in cloud water and rainwater at a mountain site in acid rain areas of South China [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(10): 9529-9539.
- [11] NIU Y W, LI X L, PU J J, et al. Organic acids contribute to rainwater acidity at a rural site in Eastern China [J]. Air Quality, Atmosphere & Health, 2018, 11(4): 459-469.
- [12] 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)[J].科学通报,2009,54(17):2568-2573.  
XU G, LI X Q, LYU 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 [J]. Chinese Science Bulletin, 2009, 54(17): 2568-2573(in Chinese).
- [13] 章炎麟,李心清,曹芳,等.安顺大气降水中低分子有机酸的季节变化及其来源[J].科学通报,2011,56(增刊1):327-332.  
ZHANG Y L, LI X Q, CAO F, et al. Seasonal variation and source of low molecular organic acids in atmospheric precipitation in

- Anshun [J]. Chinese Science Bulletin, 2011, 56(Sup 1): 327-332(in Chinese).
- [14] 石友香. 成都市城东区降雨中主要低分子有机酸的研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2012.  
SHI Y X. The study on mainly low molecular weight organic acids in rainfall of Chengdong district in Chengdu city[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2012(in Chinese).
- [15] 龙晓娟, 王雪梅, 朱圣洁, 等. 鼎湖山降水有机酸的变化特征及影响因素分析 [J]. 环境化学, 2011, 30(9): 1611-1619.  
LONG X J, WANG X M, ZHU S J, et al. Variation and source analysis of atmospheric organic acids from precipitation at dinghu mountain [J]. Environmental Chemistry, 2011, 30(9): 1611-1619(in Chinese).
- [16] 李一兰, 朱兆洲, 尚云涛, 等. 天津夏季大气降水中低分子有机酸研究[J]. 环境科学与技术, 2018, 41(增刊2): 69-74.  
LI Y L, ZHU Z Z, SHANG Y T, et al. Low molecular weight carboxylic acids in summer precipitation in Tianjin[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 41(Sup 2): 69-74(in Chinese).
- [17] 何晓欢. 降水中甲酸乙酸的观测研究[D]. 北京: 中国气象科学研究院, 2008.  
HE X H. Observational research of acetate and formate in precipitation[D]. Beijing: Chinese Academy of Meteorological Sciences, 2008(in Chinese).
- [18] 魏宸, 黄虹, 邹长伟, 等. 南昌市新城区大气降水化学特征与主要成分来源解析 [J]. 环境科学研究, 2016, 29(11): 1582-1589.  
WEI C, HUANG H, ZOU C W, et al. Chemical characteristics and main sources of atmospheric precipitation in new urban district of Nanchang city [J]. Research of Environmental Sciences, 2016, 29(11): 1582-1589(in Chinese).
- [19] 龚娴, 陈芬, 左嘉. 2010—2015年南昌市大气降水特征及化学成分分析 [J]. 绿色科技, 2017(20): 65-67.  
GONG X, CHEN F, ZUO J. Analysis of characteristics and chemical constituents of atmospheric precipitation in Nanchang from 2010 to 2015 [J]. Journal of Green Science and Technology, 2017(20): 65-67(in Chinese).
- [20] 孙启斌, 肖红伟, 肖化云, 等. 南昌市大气降水化学特征及来源分析 [J]. 环境科学研究, 2017, 30(12): 1841-1848.  
SUN Q B, XIAO H W, XIAO H Y, et al. Chemical characteristics and source apportionment of atmospheric precipitation in Nanchang city [J]. Research of Environmental Sciences, 2017, 30(12): 1841-1848(in Chinese).
- [21] 黄德银. 广州大气降水中几类典型污染物的化学组成、沉降能量及物质来源分析[D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2007.  
HUANG D Y. Analysis of chemical composition, sedimentation energy and material source of several typical pollutants in atmospheric precipitation in Guangzhou [D]. Guangzhou: Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2007(in Chinese).
- [22] 雷萍, 瞿白露. 碱稳定样品法测定降水中3种有机酸 [J]. 广州化学, 2020, 45(3): 19-28.  
LEI P, QU B L. Determination of three organic acid anions in the rainfall samples based on alkali stabilization method [J]. Guangzhou Chemistry, 2020, 45(3): 19-28(in Chinese).
- [23] 朱丹丹. 南京冬季三级分档雾水有机酸和无机离子化学特征研究[D]. 南京: 南京信息工程大学, 2020.  
ZHU D D. Study on chemical characteristics of organic acids and inorganic ions in three-stage fog water in Nanjing in winter [D]. Nanjing University of Information Science & Technology, 2020(in Chinese).
- [24] 王琦. 高浓度CO<sub>2</sub>对水稻幼苗内源激素及有机酸含量影响研究[D]. 沈阳: 沈阳师范大学, 2019.  
WANG Q. Effects of high concentration CO<sub>2</sub> on endogenous hormones and organic acids in rice seedlings[D]. Shenyang: Shenyang Normal University, 2019(in Chinese).
- [25] 陶俊, 刘兰玉, 陈克军. 有机酸对云凝结核形成的影响 [J]. 四川环境, 2003, 22(6): 17-19,29.  
TAO J, LIU L Y, CHEN K J. Effects of organic acids on the formation of cloud condensation nuclei(CCN) [J]. Sichuan Environment, 2003, 22(6): 17-19,29(in Chinese).
- [26] 马琳. 上海市降水中水溶性离子组成特征及源解析研究[D]. 上海: 复旦大学, 2011.  
MA L. Characteristics and source apportionment of water-soluble ions in precipitation over Shanghai, China[D]. Shanghai: Fudan University, 2011(in Chinese).
- [27] 殷美雪. 中国中东部地区大气湿沉降中的离子化学特征[D]. 上海: 上海师范大学, 2015.  
YIN M X. Ion chemical characteristics and elements of morphological characteristics in China's central[D]. Shanghai: Shanghai Normal University, 2015(in Chinese).
- [28] 蒋贤栋. 成都市龙泉驿区降水有机酸研究[D]. 成都: 四川师范大学, 2017.  
JIANG X D. Organic acid study of precipitation in Chengdu Longquanyi district[D]. Chengdu: Sichuan Normal University, 2017(in Chinese).
- [29] 王秀秀, 孙明虎. 济南市大气降水化学特征分析 [J]. 中国环境管理干部学院学报, 2017, 27(1): 53-56.  
WANG X X, SUN M H. Chemical characteristics analysis on precipitation in Jinan [J]. Journal of Environmental Management College of China, 2017, 27(1): 53-56(in Chinese).
- [30] XU Z F, HAN G L. Chemical and strontium isotope characterization of rainwater in Beijing, China [J]. Atmospheric Environment, 2009, 43(12): 1954-1961.
- [31] WANG Y, WAI K M, GAO J, et al. The impacts of anthropogenic emissions on the precipitation chemistry at an elevated site in North-

- eastern China [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(13): 2959-2970.
- [32] XU G, LEE X, LÜ Y, et al. Seasonal variations of carboxylic acids and their contributions to the rainwater acidity: A case study of Guiyang and Shangzhong, China [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2010, 55(16): 1667-1673.
- [33] WANG Y, SUN M H, LI P H, et al. Variation of low molecular weight organic acids in precipitation and cloudwater at high elevation in South China [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, 45(36): 6518-6525.
- [34] FORNARO A, GUTZ I G R. Wet deposition and related atmospheric chemistry in the São Paulo metropolis, Brazil: Part 2—contribution of formic and acetic acids [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37(1): 117-128.
- [35] KAWAMURA K, STEINBERG S, NG L, et al. Wet deposition of low molecular weight mono- and di-carboxylic acids, aldehydes and inorganic species in Los Angeles [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35(23): 3917-3926.
- [36] PEÑA R M, GARCÍA 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.
- [37] RAO P S P, TIWARI S, MATWALE J L, et al. Sources of chemical species in rainwater during monsoon and non-monsoonal periods over two mega cities in India and dominant source region of secondary aerosols [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, 146: 90-99.
- [38] 谢鹏, 霍铭群, 孙倩, 等. 云下颗粒物清除作用对雨水离子组成影响研究 [J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2009, 45(4): 707-712.
- XIE P, HUO M Q, SUN Q, et al. Contributions of washout process of particles to ion concentrations in rainwater [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2009, 45(4): 707-712 (in Chinese).
- [39] ANDREAE M O, BROWELL E V, GARSTANG M, et al. Biomass-burning emissions and associated haze layers over Amazonia [J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 1988, 93(D2): 1509.
- [40] 江伟, 李心清, 曾勇, 等. 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 W, LI X Q, ZENG Y, et al. Low-molecular-weight organic acids in precipitation in Zunyi city, Guizhou Province [J]. *Environmental Science*, 2008, 29(9): 2425-2431 (in Chinese).
- [41] 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]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 1988, 93(D2): 1638.
- [42] 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]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1991, 13(1): 63-72.
- [43] GROSJEAN D. Formic acid and acetic acid: Emissions, atmospheric formation and dry deposition at two southern California locations [J]. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 1992, 26(18): 3279-3286.
- [44] TALBOT R W, ANDREAE M O, BERRESHEIM H, et al. Sources and sinks of formic, acetic, and pyruvic acids over central Amazonia: 2. Wet season [J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 1990, 95(D10): 16799.
- [45] SERVANT J, KOUADIO G, CROS B, et al. Carboxylic monoacids in the air of mayombe forest (Congo): Role of the forest as a source or sink [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1991, 12(4): 367-380.
- [46] 孙明虎. 衡山云雾及雨水的化学研究[D]. 济南: 山东大学, 2011.
- SUN M H. Chemical characteristics of cloud and precipitation at mount Heng[D]. Jinan: Shandong University, 2011(in Chinese).
- [47] 杨学巧. 庐山云雾水的离子组成及来源分析[D]. 济南: 山东大学, 2013.
- YANG X Q. Analysis of ionic composition and sources in cloudwater at mount Lu[D]. Jinan: Shandong University, 2013(in Chinese).
- [48] LI X H, WANG S X, DUAN L, et al. Particulate and trace gas emissions from open burning of wheat straw and corn stover in China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(17): 6052-6058.
- [49] 孙潇. 庐山大气沉降中有机酸的特征及来源研究[D]. 济南: 山东大学, 2016.
- SUN X. Characteristics and sources of organic acids in atmospheric deposition at mount Lu[D]. Jinan: Shandong University, 2016(in Chinese).