

# 安顺大气降水中低分子有机酸的季节变化及其来源

章炎麟<sup>①②\*</sup>, 李心清<sup>②\*</sup>, 曹芳<sup>①</sup>, 黄代宽<sup>②</sup>

① 中国科学院广州地球化学研究所, 有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640;

② 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: dryanlinzhang@gmail.com; xinqinglee@hotmail.com

2010-07-08 收稿, 2010-11-16 接受

国家自然科学基金(40721002, 40573048, 40872212)和中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-306-3)资助

**摘要** 低分子有机酸是对流层大气的重要组成成分, 对大气降水的酸度有重要的贡献. 2007年6月~2008年6月共采集贵州省安顺大气降水 118 次, 采用离子色谱法测定了样品中主要的低分子有机酸成分. 结果表明, 安顺大气降水总体呈酸性, pH 均值为 4.89. 大气降水中最主要的有机酸成分为甲酸、乙酸和草酸, 它们的雨量平均浓度依次为 8.77, 6.90 和 2.84  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . 有机酸含量和沉降通量的季节变化规律显示植物生长释放作用是有机酸的主要来源, 冬季有机酸的浓度高值可能与相对较低的降雨量以及其他大气污染输入途径有关. 甲酸与乙酸具有极显著的相关性 ( $P < 0.01$ ), 相关系数为 0.80, 表明甲酸与乙酸具有相似的来源或者不同来源的相似源强.  $(F/A)_T$  有机酸来源判定曲线显示安顺大气降水中有机酸的主要来源为直接来源, 如植物生长释放、生物质燃烧和汽车尾气排放等. 贵州 4 种不同类型地区的对比结果显示, 在污染较大的大中城市, 无机离子是大气降水致酸的重要因素; 然而在清洁城市或偏僻地区, 低分子有机酸对大气降水的阴离子和总自由酸的贡献较大. 因此, 控制此类地区有机酸的排放对于酸雨的防治工作显得尤为重要.

## 关键词

大气降水  
酸雨  
有机酸  
来源  
贵州

酸雨是当今世界面临的重大环境问题之一. 过去, 酸雨的研究主要集中在无机酸对酸雨的作用上, 近年来国内外大气化学和环境化学学者开始逐步重视有机酸尤其是低分子有机酸对酸雨的影响和贡献<sup>[1-7]</sup>. 尽管有机酸酸性比无机酸弱, 但它们对酸雨的形成、离子平衡以及对大气化学过程都具有重要作用, 这尤其表现在非工业区和远离人类活动地区, 在这类地区, 有机酸对降水酸度的贡献可达 80%~90%<sup>[8]</sup>; 即便在无机酸含量较高的城市和工业污染地区, 有机酸对降水酸度的影响也可达到 25%~65%左右; 而在我国东南部地区, 有机酸对降水酸度的贡献为 5%~66.3%<sup>[6,9,10]</sup>. 由于有机酸对降水酸度的贡献, 使得它们对陆地及其水体的生态系统和环境具有重要的影响<sup>[11]</sup>, 同时也影响着 pH 控制的若干大气化学反应<sup>[11]</sup>. 另外, 低分子有机酸由于有

强极性和较高的吸湿性能, 可以提高云凝结核的吸水性能, 增强了大气气溶胶成云致雨的能力<sup>[12]</sup>. 已有研究表明大气有机酸尤其是甲酸和乙酸是云凝结核 (CCN) 中水溶性有机物 (WSOC) 的主要组成成分<sup>[2,10,13,14]</sup>.

自 20 世纪 80 年代, 中国科学院生态环境中心<sup>[15]</sup>、中国科学院地球化学研究所<sup>[5,7,10]</sup>, 北京大学环境学院<sup>[6,16]</sup>和中国气象科学院研究院<sup>[17]</sup>等单位对大气有机酸进行了研究, 然而这些研究多集中在北京、深圳和贵阳等大中污染城市, 对于偏僻地区的背景区域研究甚少. 西南地区是我国酸雨污染重灾区, 本研究选取污染较少的贵州省安顺地区作为研究区域, 并与贵州省不同类型地区的降水数据进行对比与总结, 探讨了安顺大气降水有机酸的组成、季节变化特征及其来源. 通过此研究可以更好地认识我国

**英文版见:** Zhang Y L, Lee X Q, Cao F, et al. Seasonal variation and sources of low molecular weight organic acids in precipitation in the rural area of Anshun. Chinese Sci Bull, 2011, 56, doi: 10.1007/s11434-011-4411-5

重酸雨地区(以贵州省为例)大气降水的化学组成及其来源,并为与有机酸有关的大气化学和全球变化研究提供基础数据.

## 1 实验

(i) 采样地点. 本研究采样点地理位置如图 1 所示,该处位于贵州省西南方向著名旅游城市安顺境内. 采样器安放在西秀区猫猫洞生态保护区内水库工作站楼顶(北纬 26°17'50.9", 东经 105°51'51.5", 海拔 1446 m, 距离地面 10 m). 该处远离市中心,周围无明显局地污染源,植被覆盖良好,300~400 m 处有冠木林地间短草地分布,其东面有公路,车流量较小,附近有村民居住. 采样时间为 2007 年 6 月 15 日~2008 年 6 月 14 日.

(ii) 样品采集和分析. 降水由长沙湘蓝科学仪器有限公司生产的 ASP-2A 型自动降水降尘采样器进行收集,采样容器,漏斗和样品保存瓶在采样前按实验室标准严格清洗,经空白试验证明未受到人为污染后才进行采样工作. 样品收集后立即冷冻(-18℃)以降低微生物活动<sup>[18,19]</sup>. pH 采用上海精密科学有限仪器生产的 PHS-3CT 型 pH 计进行测定. 阴离子采用戴安公司 ICS-90 型离子色谱仪结合 RFC-30 淋洗液自动发生器进行测定(AS11-HC 分离柱、AG11-HC 保护柱、ASRS 自动再生抑制器、进样量 300 μL),具体方法见文献[10]. 该方法可以在 30 min

内检测出: F<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>, HCOO<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COCOO<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, (COO)<sub>2</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. 阴离子分析精密度相对标准偏差 <5%,回收率在 80%~120%之间.

## 2 结果与讨论

### 2.1 低分子有机酸的浓度分布及其对阴离子和酸度的贡献

安顺大气降水总体呈酸性, pH 为 3.57~7.09, 雨量平均值为 4.89, 酸雨(pH<5.6)频率为 57.0%. 离子色谱共检测出 6 种低分子有机酸,分别是甲酸、乙酸、草酸、丙酮酸、丙酸和甲烷磺酸. 其中草酸为二元有机酸,丙酮酸为一元有机酸衍生物,其余 4 种均为简单的一元有机羧酸. 表 1 为降水中有有机酸的测定结果,从表中可以看出,安顺地区大气降水中,甲酸、乙酸和草酸是含量最高的有机酸,雨量加权平均浓度(VWA)分别为 8.77, 6.93 和 2.84 μmol L<sup>-1</sup>, 分别占所测总有机酸的 46.2%, 36.5%和 14.9%.

经计算,所测有机酸对阴离子总和(包括无机阴离子和有机阴离子)的贡献为 12.6%. 利用总自由酸度法<sup>[2,20,21]</sup>计算了此地区降水中有有机酸(甲酸、乙酸和草酸)对大气降水自由酸的贡献,具体算法见文献[22]. 由计算结果可知,甲酸、乙酸和草酸对自由酸度的平均贡献值(按最大贡献率法计算)分别为 19.2%, 5.9%和 7.8%, 贡献范围分别为 0.2%~48.8%, 0.10%~37.7%和 0.5%~33.9%, 总有机酸(三者之和)对自由酸度的平均贡献值为 32.9%, 范围为 0.9%~98.9%. 3 种有机酸对自由酸度的贡献大小符合它们的化学性质和浓度水平. 以上观测结果表明,低分子有机酸是大气降水的重要组成成分,对降水酸度和阴离子组成具有重要的贡献.

### 2.2 低分子有机酸的季节变化

图 2 显示了安顺大气降水中主要有机酸浓度的季

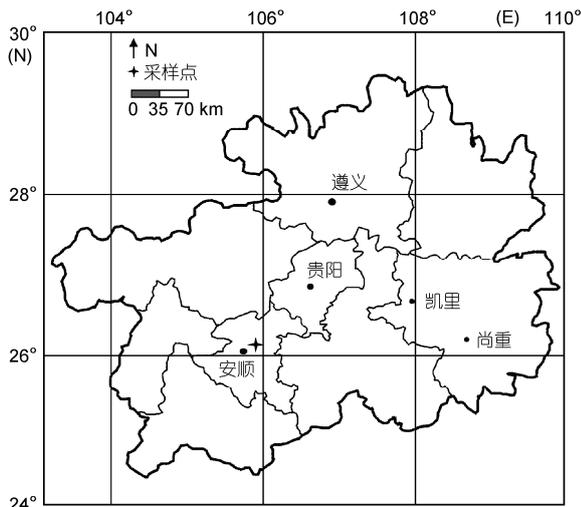


图 1 采样位置图

表 1 降水中主要有机酸的浓度水平(μmol L<sup>-1</sup>)及检出率

	平均值	最小值	最大值	检出率
乙酸	6.93	0.53	69.69	82%
丙酸	0.19	0.030	79.65	13%
甲酸	8.77	0.018	115.96	91%
甲烷磺酸	0.038	0.0030	0.49	69%
丙酮酸	0.23	0.0060	4.19	57%
草酸	2.84	0.144	10.14	96%

节变化. 总体来看, 有机酸浓度的季节变化顺序为: 冬季>春季>夏季>秋季. 徐刚<sup>[19]</sup>在研究贵阳地区酸沉降时发现大气有机酸的浓度与植物生长季节波动和气象条件(温度、降雨量、日照)等因素有关. 春夏季的强降雨(降雨强度高, 降雨量大)过程对大气低分子有机酸起到了稀释作用, 大气中的有机酸有了明显的降低. 显然, 这和该地区降雨量和有机酸呈显著负相关关系( $P=0.05$ )的计算结果相一致. 秋季树叶开始逐渐脱落, 常绿植物生长也会减缓, 植物直接释放和间接来源的有机酸明显较少, 因此该季度的有机酸浓度出现低值. 笔者认为冬季该地区降水中有有机酸达到最高值, 原因是: (1) 该季度降雨发生的频率和雨量明显低于其他季节, 大气中的有机酸很难以湿沉降的方式被清除; (2) 冬季容易发生土壤扬尘, 使大气中颗粒物浓度增加, 而这些颗粒物检测到存在有机酸, 雨水冲刷后会增大雨水中有有机酸的浓度<sup>[23]</sup>; (3) 冬季出现的其他水汽来源可能是此时有机酸浓度上升的原因. 利用大气后推轨迹模型(HYSPLIT 4.8), 发现该地区的冬季降水的水汽来源主要来自东北方向, 途径污染较为严重的遵义和重庆地区; 而夏季降水主要受控于印度洋季风气候, 气团途径印度洋、云南、贵州南部到达观测点. 此外, Tanner 和 Law<sup>[3]</sup>在香港地区的观测中, 同样也发现冬季有机酸的浓度要明显高于夏季.

图 3 显示了该地区有机酸湿沉降通量的季节变化. 有机酸四季的湿沉降量顺序由高到低依次为: 夏季>春季>冬季>秋季, 这是有机酸浓度和降雨量共同作用的结果. 笔者认为由于降水中有有机酸的含量受到了降水量和降水强度的影响, 沉降通量应该可以更真实地反映一个地区的大气有机酸总体的排放

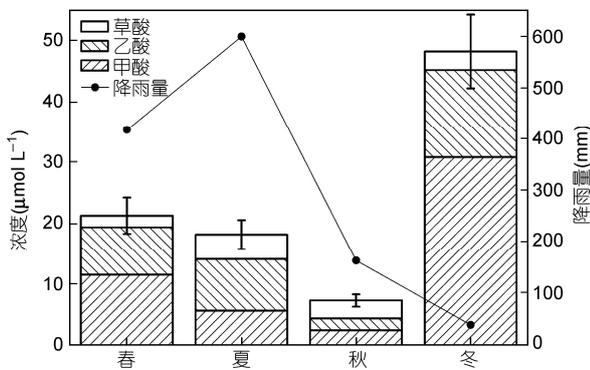


图 2 安顺大气降水中主要有机酸和降雨量的季节分布

水平. 安顺地区的植被覆盖率达到 40.5%, 植物生长释放的季节波动很可能是该地区大气有机酸沉降通量季节变化的重要原因. 按植物生长周期将监测时段划分为 2 个阶段: 3~9 月为生长季节, 而 10~2 月为非生长季节. 计算结果表明生长季节的沉降通量要明显高于非生长季节, 这与美国北加利福尼亚地区<sup>[20]</sup>和西班牙西北部城市<sup>[2]</sup>等世界其他地区的观测结果一致, 这从一定程度上说明植物生长释放是该地区大气有机酸的重要来源. 另外, 在研究区域发现植物活动和生物质燃烧强度相对较高的秋季, 湿沉降通量要反而低于冬季, 笔者认为一方面, 这是因为该地区秋冬季节降雨量非常小, 有机酸清除过程是以干沉降为主, 秋冬季节有机酸的湿沉降通量并非真实地反映了该季节有机酸的总体情况. 因此在今后的研究中, 有必要增加有机酸的气相观察.

### 2.3 有机酸之间的相关关系

表 2 计算的是安顺降水中 3 种主要有机酸之间的相关系数, 可以看到甲酸与乙酸具有非常好的相关性, 相关系数为 0.80, 这种强烈的正相关表明甲酸和乙酸具有相同的排放源或者排放源不同但有相似的排放强度. 这种情况与世界各地降水中的情况类似, 通常情况下, 甲酸和乙酸存在着高度相关性(相关系数在 0.41~0.98 之间)<sup>[6,13,19,20,23]</sup>. 甲酸和乙酸在

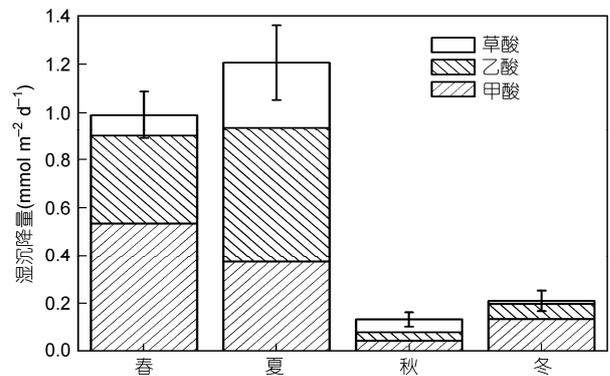


图 3 安顺大气有机酸湿沉降通量季节分布

表 2 安顺降水中 3 种主要有机酸的相关关系<sup>a)</sup>

	乙酸	甲酸	草酸
乙酸	1		
甲酸	0.80(**)	1	
草酸	0.21(*)	0.44(**)	1

a) \*\*,  $P<0.01$ ; \*,  $P<0.05$ , 显著相关

全球范围内的这种普遍相关性可以推断它们在全球范围内可能具有相同的来源或者受控于类似的化学反应。

除甲酸与乙酸存在很好的相关关系外,草酸与甲酸和乙酸也具有显著相关关系.这种相关性在深圳<sup>[6]</sup>和贵阳<sup>[19]</sup>降水中也观测到,这可能是因为草酸与甲酸和乙酸具有相同的排放源或者是草酸的前体物如甲醛与甲酸、乙酸具有相似的排放源;同时它们的这种相关关系要弱于甲酸和乙酸的相关性,这是因为草酸的来源较甲酸和乙酸更为复杂,如其间接来源的大气光化学氧化过程和汽车尾气排放都与甲酸和乙酸的排放特征不同。

### 2.4 甲酸和乙酸的浓度比值

不同来源的有机酸,甲酸和乙酸( $F/A$ )的比值各不相同,因此  $F/A$  可能记录了有机酸来源的信息,通过对  $F/A$  的考察可以对有机酸的主要来源进行判定.大量的研究证明控制气相或液相中  $F/A$  比值变化的主要因素是有机酸的直接来源和大气光化学反应生成有机酸的相对贡献大小.当有机酸主要来源于植物、土壤、机动车等直接释放时,  $F/A$  比值一般较小 ( $<1$ ); 而当有机酸主要来源于不饱和碳烃化合物的大气光化学氧化等间接来源时,  $F/A$  比值较大 ( $>1$ )<sup>[3,12,24-26]</sup>. 假设有有机酸处于气液平衡状态,根据亨利定律和理想气体方程,便可计算得到有机酸分析浓度的判定方程:

$$[F/A]_T = \frac{K_{H1}([H^+] + K_a)}{K_{H2}([H^+] + K_b)} [F/A]$$

其中,  $[F/A]_T$  表示甲酸、乙酸分析浓度的比值,  $[H^+]$  为由 pH 计算得到的氢离子浓度,  $K_{H1} = 5.6 \times 10^3 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ ,  $K_{H2} = 8.8 \times 10^3 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ ,  $K_a = 1.77 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $K_b = 1.77 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  ( $T = 298.15 \text{ K}$ , 见文献[25]),  $[F/A] = 1$ .

将  $[F/A]_T$  的判定方程的曲线绘制到图上(Sigma-Plot 10.0 for Windows, 图 4), 然后将各个月份的  $[F/A]_T$  值的散点图投到该图上, 若该点位于判定方程曲线的下端 ( $F/A < 1$ ), 则有机酸主要来源于植物、土壤、机动车等的直接释放; 相反, 若该点位于判定方程曲线的上端 ( $F/A > 1$ ), 则有机酸主要来源于不饱和碳烃和醛类化合物的大气光化学氧化. 从图中可以看出, 所有月份的降水无一例外位于该判定曲线

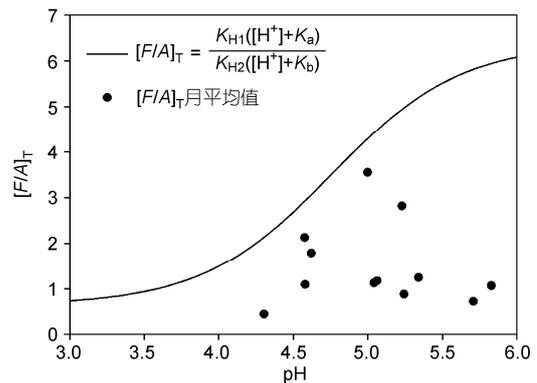


图 4  $[F/A]_T$  法有机酸来源判定曲线及各月份  $[F/A]_T$  散点图

的下方, 表明安顺市有机酸的主要来源是直接来源, 间接来源如不饱和碳烃化合物(如烯烃和异戊二烯)和醛类物质(如甲醛)的光化学氧化不是该地区有机酸的主要来源。

### 2.5 与贵州其他城市对比

为探究我国西南地区(以贵州省为例)降水中低分子有机酸的组成、对降水酸度的贡献以及空间分布等问题, 整个课题选择了 4 类降水监测点位, 分别是遵义<sup>[5]</sup>、贵阳<sup>[7]</sup>、安顺(本研究)和尚重<sup>[7]</sup>, 依次代表严重污染城市、中度污染城市、相对清洁城市和边远地区(图 1). 图 5 显示了以上监测站大气降水的 pH、有机酸组成及其对阴离子和自由酸的贡献. 显然, 4 个监测点位降水酸化程度的顺序为遵义、贵阳、安顺和尚重, 符合采样点的地理位置和污染状况, 贵阳和遵义是贵州省最大的两个城市, 工业、交通、人口等因素导致城市污染极为严重, 山地为主的地形导致它们成为中国大气污染最严重的城市之一. 安顺作为旅游城市, 工业相对较少, 因此酸雨现象不是很严重; 而尚重镇人口稀少, 50 km 范围内没有大的工厂和其他污染源, 因此降水没有出现酸化现象. 从以上事实可以推测, 贵州地区的酸雨主要发生在人口密集和工业发达的城市中, 酸雨可能源于当地的大气污染物(如  $SO_2$ ,  $NO_x$  等). 这些污染物一旦发生在以山地为主的城市时, 污染物难以扩散, 加剧城市大气污染程度, 严重危害人类健康. 另外, 从有机酸的含量和组成来看, 贵阳的有机酸含量要明显高于其他 3 个城市, 安顺和遵义的含量比较接近, 而尚重的含量最小. 与其他城区相比, 尚重镇处于

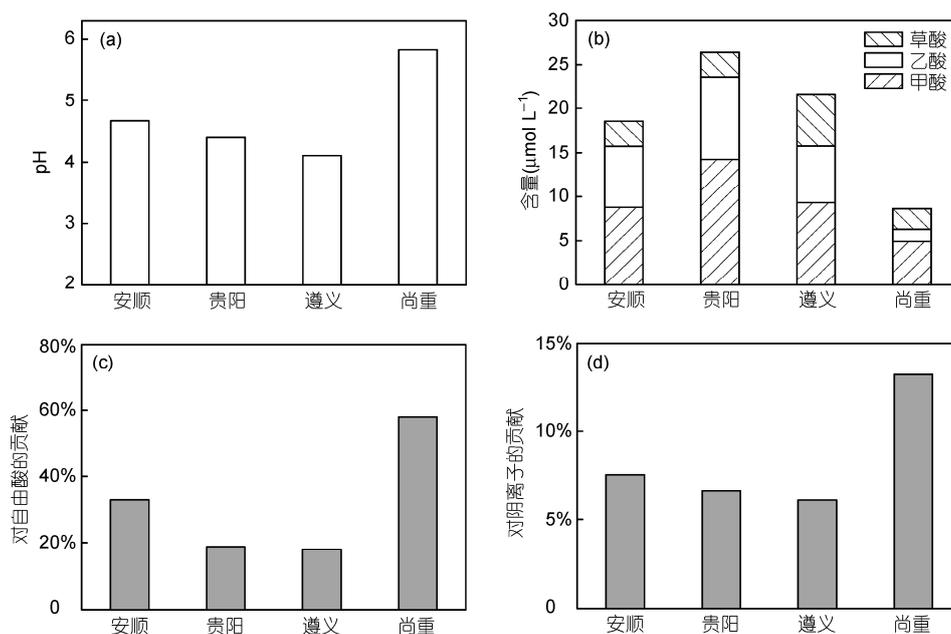


图5 大气降水 pH(a)、低分子有机酸组成(b)及其对自由酸(c)和阴离子(d)的贡献

远离人为活动的地区,主要经济形式是以农业为主,徐刚<sup>[19]</sup>认为尚重市有机酸的来源主要是自然来源。基于以上事实可以判断,其他3个城市人为来源的有机酸不容忽视。从有机酸对阴离子和总自由酸度的贡献来看,在污染严重的城市(贵阳和遵义),大气降水的酸性成分还是以无机离子为主,二氧化硫和氮氧化物依旧是贵州酸雨发生的主要原因。在污染较轻的城市(安顺)和偏僻地区(尚重镇)有机酸对降水的自由酸的贡献较大,分别是32.9%和58%。这类地区大气降水的pH同时受制于有机酸和无机离子。

### 3 结论

(1) 安顺大气降水中最主要的有机酸组成是甲酸、乙酸和草酸,雨量加权平均浓度分别为8.77, 6.90和2.84  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ;有机酸浓度和湿沉降通量的季节变

化顺序分别为:冬季>春季>夏季>秋季,夏季>春季>冬季>秋季。

(2) 相关关系分析显示了安顺地区与世界绝大多数的研究结果一致,即甲酸与乙酸具有相同的来源,如植物生长释放,或者受控于类似的化学反应。为了进一步解释有机酸的来源,我们建立了 $[F/A]_T$ 的方程曲线判定法,结果表明安顺市有机酸主要来源是直接来源,如植物生长释放、生物质燃烧和汽车尾气排放等。

(3) 贵州省酸雨现象主要出现在人口密集和工业发达的大中城市,这些地区酸雨的成因依旧以二氧化硫和氮氧化物等大气污染物为主;在清洁城市和偏僻地区,大气降水中有有机酸对阴离子和总自由酸的贡献相对较大。在这类地区,应当警惕并控制有机酸排放,以减小有机酸对酸雨的贡献。

### 参考文献

- Keene W C, Galloway J N. The biogeochemical cycling of formic and acetic acids through the troposphere: An overview of current understanding. *Tell*, 1988, 40: 322-334
- Peña R M, García S, Herrero C, et al. Organic acids and aldehydes in rainwater in a northwest region of Spain. *Atmos Environ*, 2002, 36: 5277-5288
- Tanner P A, Law P T. Organic acids in the atmosphere and bulk deposition of Hong Kong. *Water Air Soil Pollut*, 2003, 142: 279-297
- Wang H, Shoote D. Low molecular weight dicarboxylic acids in PM<sub>10</sub> in a city with intensive solid fuel burning. *Chemosphere*, 2004, 56:

725-733

- 5 江伟. 贵州省遵义市大气降水中有机和无机地球化学特征研究. 博士学位论文. 北京: 中国科学院研究生院, 2007. 50-178
- 6 刘辰, 何凌燕, 牛彘文, 等. 深圳降水中低分子量有机酸对降雨酸性的贡献. 环境科学研究, 2007, 20: 20-25
- 7 徐刚, 李心清, 吕迎春, 等. 大气降水中低分子量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
- 8 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
- 9 Yu S, Gao C, Cheng Z. et al. An analysis of chemical composition of different rain types in Minnan Golden Triangle' region in the southeastern coast of China. *Atmos Res*, 1998, 47: 245-269
- 10 徐刚, 李心清, 黄荣生, 等. 贵阳市区大气降水中有机的研究. 地球与环境, 2007, 35: 46-50
- 11 Sabbioni C, Ghedini N, Bonazza A. Organic anions in damage layers on monuments and buildings. *Atmos Environ*, 2003, 37: 1261-1269
- 12 Kumar N, Kulshrestha U C, Khare P, et al. Measurements of formic and acetic acid levels in the vapour phase at Dayalbagh, Agra, India. *Atmos Environ*, 1996, 30: 3545-3550
- 13 Keene W C, Galloway J N. Considerations regarding sources for formic and acetic acids in the troposphere. *J Geophys Res*, 1986, 91: 14466-14474
- 14 Kawamura K, Kasukabe H, Barrie L A. Source and reaction pathways of dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in arctic aerosols: One year of observations. *Atmos Environ*, 1996, 30: 1709-1722
- 15 陈宗良, 王玉保. 大气有机物在酸雨形成中的作用. 环境化学, 1991, 10: 1-13
- 16 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. 中国科学 B 辑: 化学, 2005, 35: 169-176
- 17 何晓欢. 降水中甲酸、乙酸的观测研究. 硕士学位论文. 北京: 中国气象科学院研究院, 2008
- 18 Fornaro A, Ivano 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
- 19 徐刚. 中国西南地区大气降水中低分子量有机酸研究(以贵阳市和尚重镇为例). 博士学位论文. 北京: 中国科学院研究生院, 2006. 70-124
- 20 Avery G B, Willey J D, Kieber R J. Diurnal variations in major rainwater components at a coastal site in North Carolina: North America. *Atmos Environ*, 2001, 35: 3927-3933
- 21 Sakugawa H, Kaplan I R, Shepard L S. Measurements of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Aldehydes and organic acids in Los Angeles rainwater: Their sources and deposition rates. *Atmos Environ B: Urban Atmosphere*, 1993, 27: 203-219
- 22 Zhang Y L, Lee X Q, Cao F, et al. Chemical characteristics and sources of organic acids in precipitation at a semi-urban site in Southwest China. *Atmos Environ*, 2011, 45: 413-419
- 23 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
- 24 Souza S R, Vasconcellos P C, Carvalho L R. Low molecular weight carboxylic acids in an urban atmosphere: Winter measurements in Sao Paulo City, Brazil. *Atmos Environ*, 1999, 33: 2563-2574
- 25 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
- 26 Millet M, Wortham H, Sanusi A, et al. Low molecular weight organic acids in fogwater in an urban area: Strasbourg (France). *Sci Total Environ*, 1997, 206: 57-65