

相关分析和主成份分析在有机酸来源分析中的应用

徐刚^{1,2}, 李心清^{1*}, 吕迎春², 黄代宽¹

(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, 贵阳 550002;
2, 中国科学院烟台海岸带可持续发展研究所, 山东 烟台 264003)

摘要: 源解析是大气中低分子有机酸研究的重要内容。收集了贵阳市和尚重镇 2006 年 5 月至 2007 年 4 月降水样品, 测定其中有机酸和主要的无机离子。结果表明, 大气降水有机酸存在显著相关关系, 说明两地区均存在有机酸的共同来源。运用不同来源示踪剂发现, 尚重镇低分子有机酸来源比较单一, 主要是受植物或土壤的直接和间接释放作用的影响; 贵阳市低分子有机酸的来源相对复杂, 尤其是人为活动和大气光化学反应都可能是大气有机酸的重要来源。主成分分析把贵阳市和尚重镇大气降水中主要离子大致分为 3 类, 尚重镇 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 HCOOH 、 CH_3COOH 和 $(\text{COOH})_2$ 是第一主成份, 反映了农业活动、土壤释放和生物质燃烧可能是这类污染物的重要来源, 贵阳市降水中 CH_3COOH 、 HCOOH 和 $(\text{COOH})_2$ 具有较高的因子负荷, 为第三主成份占方差总和的 19.68%。

关键词: 低分子有机酸; 源解析; 相关分析; 主成分分析

中图分类号: X131 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9250(2009)02-0188-06

大气中低分子有机酸的来源一直是有机酸研究的热点和难点问题之一^[1]。有机酸的来源主要有直接来源和间接来源两类。直接来源包括机动车辆尾气排放、生物质燃烧, 还有植物、海洋、土壤、蚂蚁的直接释放。间接来源是不饱和碳氢化合物大气化学反应生成低分子有机酸^[2]。目前, 有机酸来源分析主要采用定性或半定量的方法如比值法和指示剂法等^[3]。比值法(如甲酸/乙酸)是根据不同来源生成有机酸的种类和相对含量不同, 对有机酸来源进行判别, 主要适用于气相中有机酸来源分析^[4]。特征指示剂是以一些特殊来源的化合物作为污染源的标志物(如 Na^+ 与海盐贡献有关, 而 K^+ 则与生物质燃烧有关), 近几年, 随微量或痕量富集技术的发展, 出现了利用碳同位素对有机酸来源进行判别研究, 但是由于雨水中有机酸含量很低, 限制了这一技术的应用^[5]。

统计分析方法是研究客观事物中多个变量之间相互依赖的统计规律性的数理统计方法, 它能够在多个对象和对个指标互相关联的情况下分析它们的

统计规律。SPSS 是目前世界上最优秀的统计分析软件之一, 已经广泛应用于数学、物理、化学和环境分析中。本文用 SPSS 软件中相关分析和主成份分析方法对贵阳市和尚重镇大气降水有机酸来源进行了探讨。

1 实验部分

1.1 采样点概况

贵阳市地处贵州省中部的云贵高原东斜坡地带, 地处东经 $106^{\circ}07'$ 至 $107^{\circ}17'$, 北纬 $26^{\circ}11'$ 至 $27^{\circ}22'$ 之间。采样点位于中科院地化所院内博士楼楼顶(距地面高 20 m), 此点位于贵阳市的中心城区, 周围没有明显的厂矿污染, 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。尚重镇属于贵州省的黔东南州, 距离省会贵阳市 200 km。采样点位于尚重镇中学主教学楼楼顶, 周围 50 km 半径范围内没有大的工厂和污染源, 同贵阳相比, 处于一种高度自然状态之下。

1.2 样品采集、保存与分析

收稿日期: 2008-09-23; 改回日期: 2009-03-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(40573048); 国家重点基础研究发展规划项目(2006CB403205); 中国科学院知识创新工程重要方向项目(kzcx2-yw-306-3)

第一作者简介: 徐刚(1979—), 男, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为环境地球化学。E-mail: gangxu2005@yahoo.com.cn

*通讯作者: 李心清, 研究员, 环境地球化学专业。E-mail: xinqinglee@hotmail.com

贵阳市的雨水采用 $1.5\text{ m} \times 2\text{ m}$ 的聚乙烯薄膜自制采样器进行收集。该装置在使用前, 聚乙烯薄膜首先用 2 mol/L 的 HNO_3 溶液漂洗 7 天, 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一个木制架子上于开阔处支好支架。聚乙烯薄膜下雨时才能打开, 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 HNO_3 溶液漂洗 1 周, 然后用去离子水反复冲洗至中性, 晾干备用。样品收集后立即冷冻直到样品分析^[6]。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。有机酸和无机阴离子采用戴安公司的 ICS-90 型离子色谱于 2 月内测定, 该方法的测定的精密度 $\text{RSD}\% \leq 5\%$, 样品的加标回收率在 $80 \sim 120\%$ 之间^[7]。阳离子采用火焰原子吸收法测定, 该方法的测试精密度分别为 2.18% (Ca^{2+})、 1.27% (Mg^{2+})、 4.05% (K^{+}) 和 2.25%

(Na^{+})。 NH_4^{+} 采用紫外分光光度法测定 (GB13580.11-92)。

2 结果与讨论

2.1 相关性分析

2.1.1 不同有机酸相关性分析

如图 1 所示, 贵阳市和尚重镇雨水中有机酸间存在显著相关关系。其中甲酸和乙酸的相关关系最为显著。贵阳市甲酸和乙酸的相关系数 $r = 0.85$ ($n = 142$), 线性回归斜率为 1.8, 在 y 轴上的截距为 1.1。尚重镇大气降水中甲酸和乙酸的相关系数 $r = 0.97$ ($n = 46$), 回归斜率为 3.7, 在 y 轴上的截距为 0.4。甲酸和乙酸的这种相关关系甚至可以扩展贵阳市和尚重镇所有数据的总和, 把贵阳市和尚重镇数据合并, 做甲酸和乙酸散点分布图, 甲酸和乙酸的相关系数为 0.85 ($n = 188$)。甲酸和乙酸的这种显著相关性暗示它们在贵阳市和尚重镇之间存在类似来源或反应。

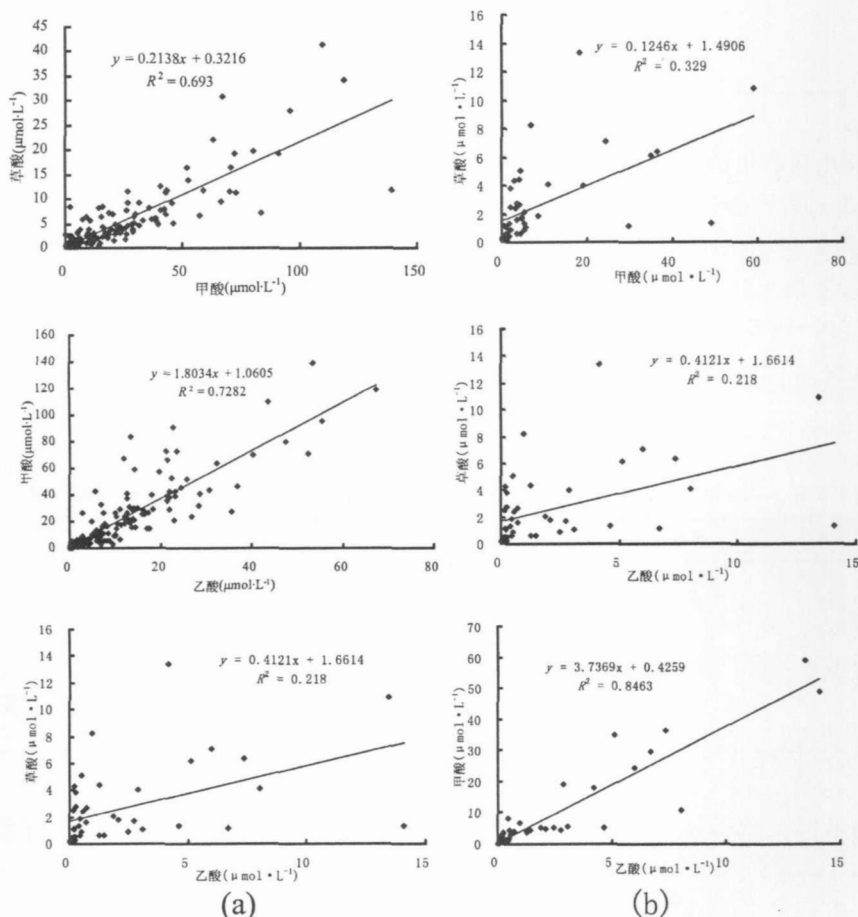


图 1 贵阳市 (a) 和尚重镇 (b) 大气降水中有机酸相关性分析

Fig. 1 Correlation analysis of rainwater carboxylic acids in Guiyang City (a) and Shangzhong Town (b)

除甲酸和乙酸存在较好的相关关系外,雨水甲酸和草酸、乙酸和草酸、甲酸和丙酸之间也存在很好的相关关系,但是贵阳市有机酸的相关性更为显著,有机酸的显著相关关系说明雨水中有机酸可能受共同来源或反应所控制。如表1所示,无论是大陆,还是海洋,是边远地区还是城市中心区,不同地区大气降水中甲酸和乙酸都是显著相关的,大多数地区降水甲酸和乙酸的相关系数大于0.8。甚至 Keene *et al.*^[8] 收集全球14块陆地和海洋上的465个降水样品,这些样品中甲酸和乙酸也是显著相关的,其曲线斜率为 2.44 ± 0.07 ,这种相关关系说明在大范围内

存在甲酸和乙酸的共同的来源或反应。Keene *et al.*^[8] 和 Talbot *et al.*^[4] 认为全球范围内植物的直接或间接释放可能是大气中甲酸和乙酸的最主要的来源。最近, Glasius *et al.*^[5] 利用碳同位素示踪技术研究欧洲北部的城市和乡村地区大气和降水中有机酸来源,结果表明55~100%甲酸和乙酸为生物来源,人为贡献占很少部分,只有在城市或城市郊区人为贡献才会略高于20%。该研究表明自然源是欧洲地区大气有机酸的主导来源,同时指出在欧洲地区植物等直接释放有机酸只占大气有机酸的很少部分,大气光化学氧化是有机酸的最主要的来源^[5]。

表1 不同地区大气降水中甲酸和乙酸的相关关系

Table 1 Correlation analysis of rainwater carboxylic acids at different sites around the world

地点	回归斜率	截距	相关系数(<i>r</i>)	样本量(N)	资料来源
North Carolina	2.90	—	0.92	88	Avery, <i>et al.</i> , 1991
Basque Spain	0.79	2.54	0.56	56	Durana, <i>et al.</i> , 1991
Dayalbagh Agra India	1.64	-3.75	0.96	17	Khare, <i>et al.</i> , 1997
Challottesville Virginia	2.62	0.24	0.95	37	Keene, <i>et al.</i> , 1986
香港	—	—	0.67	55	Tanner, <i>et al.</i> , 2002
贵阳	1.80	1.06	0.85	142	本文
尚重镇	3.74	0.43	0.97	46	本文

2.1.2 有机酸同来源指示组分的相关性分析

通过相关性分析可以了解不同来源离子之间内在相互关系。为更好了解低分子有机酸的来源及生成途径,选取不同来源指示剂用SPSS13.0软件作相关分析如表2所示。其中选取 K^+ 和 NH_4^+ 一般与生物质燃烧有关; NO_2^- 是机动车辆排放尾气的重

要组成成分,可作机动车两排放的指示剂; $nss-SO_4^{2-}$ 或 MSA 为间接来源的指示剂^[9]; Na^+ 为是典型的海盐离子,是污染物海盐源的指示剂^[8]; Ca^{2+} 或 Mg^{2+} 一种壳源成分,一般土壤释放作用有关^[10]。

表2 低分子有机酸同其它化学成分的相关性分析

Table 2 Correlation analysis of rainwater carboxylic acids with other trace species

地区	成分	NO_2^-	$nss-SO_4^{2-}$	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+	NH_4^+
贵阳市	乙酸	0.526 *	0.437 *	0.435 *	0.290 *	0.504 *	0.265 *	0.470 *
	甲酸	0.702 *	0.597 *	0.604 *	0.467 *	0.652 *	0.446 *	0.605 *
	草酸	0.739 *	0.679 *	0.668 *	0.439 *	0.711 *	0.459 *	0.562 *
尚重镇	乙酸	0.262	0.448 *	0.004	-0.09	-0.106	-0.154	0.236
	甲酸	0.212	0.306	-0.015	-0.12	-0.083	-0.133	0.2
	草酸	0.099	0.158	-0.17	-0.109	0.031	-0.082	0.076

注: *显著性水平小于0.01

从表2看出贵阳市大气降水中有机酸同 K^+ 、 NO_2^- 、 $nss-SO_4^{2-}$ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 之间都存在显著的相关关系($p < 0.01$),这反映了贵阳市大气降水中的有机酸来源复杂,如贵阳市生产或生活燃煤、机动车辆尾气排放、土壤中微生物释放、海盐贡献和大

气中不饱和有机酸的光化学反应都可能向大气排放有机酸。贵阳市雨水或大气有机酸很可能是多种因素共同作用的结果。这种影响可能不仅仅局限在直接释放低分子有机酸,也可能通过向大气释放低分子有机酸的前体化合物影响大气或降水低分子有机

酸的浓度。

同贵阳市相比较, 尚重镇大气有机酸影响因素相对单一。尚重镇大气降水中有有机酸同 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 没有明显的相关关系, 乙酸同 $nss-SO_4^{2-}$ ($p < 0.01$) 之间存在相关关系。这说明了尚重镇生物质燃烧、土壤释放、海盐贡献不是大气有机酸的主要来源, 而主要是受大气光化学反应和植物释放作用的影响。Wang 等^[3] 用 K^+ 、 NO_2^- 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 $nss-SO_4^{2-}$ 或 MSA 为参考物质研究北京市大气气溶胶中有机酸的形成途径, 通过相关性分析, 作者认为大气甲酸主要是大气二次光化学反应形成的, 而乙酸主要来源于机动车尾气、生物质燃烧的直接释放, 草酸可能是生物质燃烧或机动车尾气直接释放, 或者大气中的二次光化学反应^[3,9]。

2.2 主成份分析

因子分析是从多个实测的原变量中提取较少的、互不相关的、抽象的综合指标, 每个原变量可用这些提取的公共因子的线性组合表示。根据各个因子对原变量的影响大小, 亦可将原变量划分为等同于因子数目的类数, 从而达到降低变量维数, 又可以对变量进行分类的目的。表 3 和表 4 是贵阳市和尚重镇降水离子成分通过最大方差旋转法得到的主成分分析统计结果。在 95% 置信水平提取贵阳市 3 个主成分(因子负荷 > 1), 其方差总和为 82.27%; 尚重镇 4 个主成分的方差总和为 75.52%。

贵阳市第一主成分主要包括 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 K^+ 和 NH_4^+ , 可以将这类归结为酸性和碱性污染物, 这类污染物主要受到人为活动的影响。一般来说, 农业和工业活动是其重要来源。 NO_2^- 和 NO_3^- 主要来自汽车排放、化工排放、农业或生物过程等人为活动^[11-13]。 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 K^+ 和 NH_4^+ 主要来自生物质燃烧、工业排放粉尘或烟尘等^[13]。贵阳市最为典型的喀斯特地区土壤、岩石风化, 大气浮尘等自然源也是的一个重要来源。从因子负荷来看这类成分占方差总和 42.75%。第二主成分中具有较高因子负荷的是 H^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Na^+ , 这类主成分占方差总和的 19.84%, 可以看作是影响降水酸度的因子。说明影响贵阳市降水酸度的主要因素是碱性离子, 主要的酸性气体如 NO_x 和 SO_2 溶于降水后形成酸性降雨然后被碱性的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 所中和从而最终控制降水的酸度。第三主成分中 CH_3COOH 、 $HCOOH$ 和 $(COOH)_2$ 具有较高的因子负荷, 占方差总和的 19.68%, 这类主成分可以归

为有机酸主成分, 说明有机酸存在相同的来源或反应, 这同相关性分析分析的结果是一致的。

表 3 贵阳市降水化学组成的主成分分析

Table 3 Principal component analysis of rainwater constituents in Guiyang

变量	主成分负荷, $n=131$			共同度
	1	2	3	
H^+	0.15	-0.67	-0.48	0.70
CH_3COOH	0.33	0.07	0.87	0.87
$HCOOH$	0.51	0.21	0.78	0.91
Cl^-	0.84	0.18	0.21	0.79
NO_2^-	0.81	0.22	0.32	0.81
NO_3^-	0.83	0.17	0.45	0.91
SO_4^{2-}	0.88	0.27	0.17	0.88
$(COOH)_2$	0.64	0.16	0.62	0.82
Ca^{2+}	0.72	0.54	0.17	0.84
Mg^{2+}	0.41	0.84	0.06	0.88
K^+	0.76	0.43	0.25	0.82
Na^+	0.40	0.82	0.02	0.84
NH_4^+	0.71	0.12	0.33	0.63
特征值	5.56	2.58	2.56	
方差%	42.75	19.84	19.68	
累积方差%	42.75	62.59	82.27	

表 4 尚重镇降水化学组成的主成分分析

Table 4 Principal component analysis of rainwater constituents at Shangzhong

变量	主成分负荷, $n=40$				共同度
	1	2	3	4	
H^+	0.08	-0.27	0.17	0.69	0.59
CH_3COOH	0.85	0.00	-0.38	-0.06	0.88
$HCOOH$	0.82	-0.03	-0.32	0.03	0.78
Cl^-	0.51	0.01	0.61	0.31	0.72
NO_3^-	0.81	0.21	-0.16	-0.01	0.73
SO_4^{2-}	0.63	0.37	-0.25	-0.05	0.60
$(COOH)_2$	0.51	-0.05	0.29	0.46	0.56
Ca^{2+}	0.09	0.91	0.23	-0.05	0.90
Mg^{2+}	-0.01	0.84	0.32	-0.18	0.84
K^+	-0.18	0.83	-0.16	0.37	0.88
Na^+	-0.40	0.74	-0.28	0.20	0.82
NH_4^+	0.45	0.06	0.52	-0.52	0.76
特征值	3.41	3.03	1.35	1.28	
方差%	28.40	25.21	11.28	10.64	
累积方差%	28.40	53.61	64.89	75.52	

同贵阳市相比较, 尚重镇的主成分分析略有不同。第一主成分主要包括 CH_3COOH 、 $HCOOH$ 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 $(COOH)_2$, 这类主成分占方差总和的 27.4%, 可以看作是阴离子组分, 有机酸在该组分中具有较高的因子负荷, 这说明农业活动、土壤释放和生物质燃烧等活动可能是尚重镇大气有机酸的

重要来源。第二主成分主要包括 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^{+} 和 Na^{+} , 这类主成分占方差总和的 25.21%, 可以看作是主要阳离子的主成分, 同第一主成分构成了降水中主要的离子成分。 Cl^{-} 和 NH_4^{+} 构成了第三主成分, 占方差总和 11.28%。

3 结论

源解析是大气低分子有机酸的重要研究内容之一。相关性分析表明, 贵阳市和尚重镇大气降水有机酸存在显著相关关系, 如甲酸和乙酸的相关系数为 0.85 ($n=188$), 说明两地区存在有机酸的共同来源。运用不同来源示踪剂发现, 尚重镇低分子有机酸来源比较单一, 主要是受植物或土壤的直接和间接释放作用的影响; 贵阳市低分子有机酸的来源比

较复杂, 尤其是人为活动和大气光化学反应都可能是大气有机酸的重要来源。主成分分析把贵阳市和尚重镇大气降水中主要离子大致分为 3 类, 尚重镇 SO_4^{2-} 、 NO_3^{-} 、 HCOOH 、 CH_3COOH 和 $(\text{COOH})_2$ 是第一主成份, 反映了农业活动、土壤释放和生物质燃烧可能是这类污染物的重要来源, 贵阳市降水中 CH_3COOH 、 HCOOH 和 $(\text{COOH})_2$ 具有较高的因子负荷, 为第三主成份占方差总和的 19.68%。通过统计分析, 贵阳市和尚重镇大气降水有机酸可能存在类似来源或反应。已有证据表明, 大气光化学反应可能是大气低分子有机酸的重要来源^[5], 但是对有机酸来源的准确判别还缺乏定量化研究, 因此用碳同位素对有机酸进行来源辨析成了当务之急。

参 考 文 献

- [1] 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.
- [2] Chebbi A, Carlier P. Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources and sinks: a review.[J]. *Atmospheric Environment*, 1996, 30(24): 4233—4249.
- [3] Wang Y, Zhuang G, Chen S, *et al.* Characteristics and sources of formic, acetic and oxalic acids in PM_{2.5} and PM₁₀ aerosols in Beijing, China[J]. *Atmospheric Research*, 2007, 84(2): 169—181.
- [4] 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* 1988, 93: 1638—1652.
- [5] Glasius M, Boel C, Bruun N, *et al.* The relative contribution of biogenic and anthropogenic sources to formic and acetic acids in the boundary layer[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2001, 106(D7): 7415—7426.
- [6] Fornaro A, Gutzberg 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.
- [7] 徐刚, 李心清, 黄荣生. 贵阳市区大气降水有机酸的研究[J]. *地球与环境*, 2007(1): 46—50.
- [8] Keene W C, Galloway J N. Considerations regarding sources for formic and acetic acids in the troposphere[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1986, 91(D13): 14466—14474.
- [9] Huang X F, Hu M, He L Y, *et al.* Chemical characterization of water-soluble organic acids in PM_{2.5} in Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39: 2819—2827.
- [10] Taylor S R. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1964, 28: 1273—1285.
- [11] Moulou P C, Mohan S V, Reddy S J. Rainwater chemistry at a regional representative urban site: influence of terrestrial sources on ionic composition[J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39(6): 999—1008.
- [12] Moschonas N, Glavas S. Weak organic acidity in a wet-only precipitation study at a Mediterranean coastal site, Patras, Greece[J]. *Atmospheric Research*, 2002, 63: 147—157.
- [13] Mphopya J N, Pienaar J J, Galy L C, *et al.* Precipitation Chemistry in Semi-Arid Areas of Southern Africa: A Case Study of a Rural and an Industrial Site[J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2004, 47(1): 1—24.

Application of Correlation Analysis and Principal Component Analysis in the Study of Origin of Low-Weight-Molecular Carboxylic Acids in Rainwater

XU Gang^{1,2}, LEE Xin-qing¹, LÜ Ying-chun², HUANG Dai-kuan¹

(1. The State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Yantai Institute of Coastal Zone Research for Sustainable Development, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China)

Abstract The sources of carboxylic acids in precipitation are scarcely investigated. Rainwater in Guiyang and Shangzhong from May 2006 to April 2007 were collected, and low-molecular-weight carboxylic acids and major anions/cations were determined. A statistically significant ($p=0.001$) correlation between CH_3COOH and HCOOH at both sites indicates that they either have common or different sources having fairly constant strengths or products of the same reaction. It was suggested that the LMW carboxylic acids in Shangzhong Town were mainly derived from direct emissions from vegetations or soils. However, human activities provided a large amount of unsaturated hydrocarbons, which could be the precursor of carboxylic acids through atmospheric oxidation in Guiyang. Principal component analysis indicated that the conducted principal components account for 82.3% and 75.5% of the total variability for Guiyang and Shangzhong, respectively. Principal component analysis was conducted to constrain the sources of carboxylic acids. The variables with higher loadings in the first eigenvector (representing 28.4% of total variability) were SO_4^{2-} , NO_3^- , HCOOH , CH_3COOH and $(\text{COOH})_2$ for Shangzhong, and this factor can be an indicator of biomass burning, soil emission or agricultural activity. CH_3COOH , HCOOH and $(\text{COOH})_2$ in rainwater of Guiyang are the chemical variables strongly associated with the principal component 3, which accounts for 19.7% of total variance. This factor can be related to organic compounds present in rainwater and their oxidation.

Key words: carboxylic acid; origin analysis; correlation analysis; principal component analysis