

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第7期

Vol.38 No.7

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

基于船载走航气溶胶质谱技术的海洋气溶胶研究	颜金培, 陈立奇, 林奇, 赵淑惠, 李磊, 朱大勇 (2629)
利用 MODIS C6 数据分析中国西北地区气溶胶光学厚度时空变化特征	赵仕伟, 高晓清 (2637)
秋冬季节华北背景地区 PM ₁ 污染特征及来源	张周祥, 张养梅, 张小曳, 王亚强, 沈小静, 孙俊英, 周怀刚 (2647)
杭州市 PM _{2.5} 中水溶性离子的污染特征及其消光贡献	吴丹, 蔺少龙, 杨焕强, 杜荣光, 夏俊荣, 齐冰, 刘刚, 李凤英, 杨孟, 盖鑫磊 (2656)
青岛不同强度霾天气溶胶中二次无机离子的生成及粒径分布	谢丹丹, 祁建华, 张瑞峰 (2667)
西安市重污染与清洁天 PM _{2.5} 组分及其活性氧物质对比	王堃, 韩永明, 何世恒, 张婷, 刘随心, 曹军骥 (2679)
黄山 PM ₁₀ 中二元羧酸类化合物的季节变化特征及其来源	孟静静, 侯战方, 张二勋, 董杰, 刘晓迪, 邢继钊, 刘加珍 (2688)
泉州市大气 PM _{2.5} 铜系元素组成特征及来源解析	张云峰, 于瑞莲, 胡恭任, 孙境蔚, 许文质, 张棕巍 (2698)
西北石化区周围毒害类空气污染物污染特征及健康风险评价	许亚宣, 李小敏, 于华通, 董林艳, 赵玉婷, 姚懿函, 邹广迅, 张新民 (2707)
G20 峰会期间宜兴市大气 VOCs 特征及来源分析	张璘, 张祥志, 秦玮, 茅晶晶, 秦艳红, 谢卫平, 史文科, 陈文泰 (2718)
四川省 2005 ~ 2014 年农业源氨排放清单及分布特征	冯小琼, 陈军辉, 姜涛, 钱骏, 叶宏 (2728)
长三角地区典型城市非道路移动机械大气污染物排放清单	鲁君, 黄成, 胡馨遥, 杨强, 井宝莉, 夏阳, 卢滨, 唐伟, 楼晨荣, 陶士康, 李莉 (2738)
我国城市饮用水中 N-亚硝基二甲胺的健康风险评估及水质标准制定	张秋秋, 潘申龄, 张昱, 杨敏, 安伟 (2747)
地下水污染风险评价中污染源荷载量化方法的对比分析	赵鹏, 何江涛, 王曼丽, 崔亚丰 (2754)
胶州湾表层海水中的正构烷烃及其来源解析	张倩, 宋金明, 彭全材, 李学刚, 袁华茂, 李宁, 段雨琴, 曲宝晓, 王启栋 (2763)
桂江流域夏季水-气界面 CO ₂ 脱气的空间变化及其影响因素	张陶, 李建鸿, 蒲俊兵, 吴飞红, 李丽, 袁道先 (2773)
都柳江水系沉积物锑等重金属空间分布特征及生态风险	宁增平, 肖青相, 蓝小龙, 刘意章, 肖唐付, 赵彦龙, 吴世良 (2784)
太湖表层水体及沉积物中双酚 A 类似物的分布特征及潜在风险	陈政宏, 郭敏, 徐怀洲, 刘丹, 程杰, 李江, 张圣虎, 石利利 (2793)
洱海沉积物水提取态有机氮特征及与其他来源溶解性有机氮的差异	李文章, 张莉, 王圣瑞, 肖尚斌, 钱伟斌, 席银, 许可宸, 史玲珑 (2801)
阿哈水库沉积物-水界面磷、铁、硫高分辨率空间分布特征	孙清清, 陈敬安, 王敬富, 杨海全, 计永雪, 兰晨, 王箫 (2810)
北京市水环境中精神活性物质污染特征	张艳, 张婷婷, 陈卫平, 郭昌胜, 花镇东, 张远, 徐建 (2819)
降雨特征及污染物赋存类型对路面径流污染排放的影响	陈莹, 王昭, 吴亚刚, 赵剑强, 杨文娟 (2828)
CaO ₂ 不同投加方式对黑臭河道底泥内源磷释放抑制作用	徐焱, 李大鹏, 韩菲尔, 宋小君, 李鑫, 周婧, 黄勇 (2836)
坡耕地薄层紫色土-岩石系统中氮磷的迁移特征	鲜青松, 唐翔宇, 朱波 (2843)
微生物强化组合浮床净化微盐碱水体的效果	陈友媛, 吴亚东, 孙萍, 吴丹 (2850)
氧化镁基生物炭高效去除水体中磷的特性	王彬斌, 林景东, 万顺利, 何锋 (2859)
Pd/Fe ⁰ 双金属复合催化纤维降解水中痕量亚硝基二甲胺	张环, 傅敏, 魏俊富, 王一冰, 安慧颖, 沈书怡 (2868)
针铁矿、磁铁矿和石膏对 2,4-二氯苯酚厌氧降解的影响	孔殿超, 周跃飞, 陈天虎, 王进, 李碧 (2875)
污水再生过程中消毒副产物前体物转化规律	韩慧慧, 缪恒峰, 张雅晶, 陆敏峰, 黄振兴, 阮文权 (2883)
微生物燃料电池改性阳极处理 PTA 废水	孙靖云, 范梦婕, 陈英文, 祝社民, 沈树宝 (2893)
水稻秸秆浸泡液对蓝藻和绿藻生长选择性抑制作用	苏文, 陈洁, 张胜鹏, 孔繁翔 (2901)
沼液 SBR 处理出水养殖螺旋藻	蔡小波, 郁强强, 刘锐, 赵远, 陈吕军 (2910)
K ⁺ 强化高盐环境下厌氧氨氧化脱氮效能	吴国栋, 于德爽, 李津, 周同, 王晓静 (2917)
包埋氨氧化细菌短程硝化的高效稳定运行	于濛雨, 刘毅, 田玉斌, 石欢, 徐富, 杨宏 (2925)
ANAMMOX 的快速启动及 EPS 在 ANAMMOX 颗粒污泥中的空间分布	李惠娟, 彭聪聪, 陈国燕, 姚倩, 卓杨, 王彬斌 (2931)
厌氧氨氧化污泥中氨氧化的潜在电子受体	李祥, 林兴, 王凡, 袁砚, 黄勇, 袁怡, 毕贞, 刘忻, 杨朋兵 (2941)
基于厌氧氨氧化的含氨废气原位处理	林兴, 王凡, 袁砚, 李祥, 黄勇, 袁澄伟 (2947)
基于污泥资源化利用的粗放型绿色屋顶生长基质的组成	沈庆然, 李田, 曹熠, 潘奥 (2953)
罗红霉素短期冲击对活性污泥中氨氧化微生物丰度和多样性的影响	高景峰, 孙丽欣, 樊晓燕, 潘凯玲, 李定昌 (2961)
不同盐度下活性污泥中微生物群落变化规律及其处理模拟染料废水	周贵忠, 许硕, 姚倩, 银钗 (2972)
CO ₂ -咸水-砂岩相互作用过程中微生物群落结构动态变化特征	王博强, 李晨阳, 卢伟, 樊昊, 张冬至, 汪治, 吕聪, 沈福东 (2978)
油菜/玉米轮作农田土壤呼吸和异养呼吸对秸秆与生物炭还田的响应	田冬, 高明, 黄容, 吕盛, 徐畅 (2988)
模拟气候升温对湿地土壤微生物群落及磷素形态的影响	腾昌运, 沈建国, 王忠, 王行, 李鸿毅, 张志剑 (3000)
秦岭红桦林土壤细菌群落剖面分布特征及其影响因素	杜璨, 许晨阳, 王强, 张帆, 马武功, 和文祥, 侯琳, 耿增超 (3010)
微生物对汞矿区农田土壤汞甲基化的影响	贾钦, 朱雪梅, 王琪, 傅海辉, 郝亚琼, 何洁, 杨子良 (3020)
施用海泡石对铅、镉在土壤-水稻系统中迁移与再分配的影响	方至萍, 廖敏, 张楠, 吕婷, 黄小斌 (3028)
BS + CTMAB 复配修饰在黄棕壤吸附苯酚上的应用	刘伟, 孟昭福, 任爽, 李文斌 (3036)
1999 年与 2014 年贡嘎山峨眉冷杉枝和叶中常见重金属的生物富集特征对比	李芬, 王训, 罗辑, 袁巍, 喻子恒, 商立海 (3045)
铅锌尾矿污染区 3 种菊科植物体内重金属的亚细胞分布和化学形态特征	朱光旭, 肖化云, 郭庆军, 张忠义, 杨曦, 孔静 (3054)
膨润土调质对污泥堆肥的脱毒及重金属钝化和雌酮消除作用	周莉娜, 蔡函臻, 李荣华, 王美净, 赵军超, 王权, 张增强 (3061)
餐厨垃圾与秸秆混合中温和高温厌氧消化对比	郭香麟, 左剑恶, 史绪川, 王凯军, 李静 (3070)
我国村镇生活垃圾可燃组分基本特征及其时空差异	晏卓逸, 岳波, 高红, 李志龙, 黄启飞, 聂小琴, 汪群慧 (3078)
甲烷催化还原 NO _x 中 Co 基/分子筛催化剂的助剂和载体优化	潘华, 建艳飞, 陈宁娜, 刘红霞, 何焱, 贺亚飞 (3085)
《环境科学》征稿简则 (2737) 《环境科学》征订启事 (2809) 信息 (2867, 2971, 3027)	

黄山 PM₁₀ 中二元羧酸类化合物的季节变化特征及其来源

孟静静^{1,2}, 侯战方^{1,2}, 张二勋¹, 董杰¹, 刘晓迪¹, 邢继钊¹, 刘加珍¹

(1. 聊城大学环境与规划学院, 聊城 252000; 2. 中国科学院地球环境研究所, 黄土与第四纪地质国家重点实验室, 西安 710061)

摘要: 为研究黄山大气 PM₁₀ 中二元羧酸类化合物的季节变化特征, 分别于 2015 年夏季、冬季在黄山山顶采集 PM₁₀ 样品, 并分析二元羧酸、酮羧酸和 α -二羰基化合物。结果表明, 无论在夏季还是冬季, 草酸(HOOC—COOH, C₂)均是浓度最高的二元羧酸, 其次是丙二酸(HOOC—CH₂—COOH, C₃)、丁二酸[HOOC—(CH₂)₂—COOH, C₄], 这与其它高海拔地区的分子组成是相似的。大部分二元羧酸的浓度呈冬低夏高的季节变化特征, 但是冬季己二酸(C₆)和邻苯二甲酸(Ph)的浓度约高于夏季的 2 倍, 表明冬季黄山大气受周边地区所排放的人为污染物的影响更大。作为二元羧酸的重要前体物, 乙二醛(Gly)与甲基乙二醛(mGly)的浓度呈冬高夏低的季节变化特征, 表明夏季黄山气溶胶的氧化性比冬季强。主成分分析(PCA)结果表明, 黄山冬季 SOA 主要来自人为源的长距离传输, 而夏季 SOA 主要是当地生物源经二次氧化形成。气溶胶无机模型(AIM)的计算结果表明, 黄山夏季的 C₂ 主要是经酸催化反应二次形成的。

关键词: 草酸; 二元羧酸; PM₁₀; 季节变化; 黄山

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)07-2688-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.201612182

Seasonal Variation and Sources of Dicarboxylic Acids and Related Compounds in PM₁₀ from Mt. Huangshan

MENG Jing-jing^{1,2}, HOU Zhan-fang^{1,2}, ZHANG Er-xun¹, DONG Jie¹, LIU Xiao-di¹, XING Ji-zhao¹, LIU Jia-zhen¹

(1. School of Environment and Planning, Liaocheng University, Liaocheng 252000, China; 2. State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710061, China)

Abstract: To identify the seasonal variation of dicarboxylic acids and related compounds in PM₁₀ from Mt. Huangshan. PM₁₀ samples were collected during the summer and winter of 2015, which were then analyzed for dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids, and α -dicarbonyls. The results showed that oxalic acid(HOOC—COOH, C₂) was the dominant species in the summer and winter months, followed by malonic acid(HOOC—CH₂—COOH, C₃), and succinic acid[HOOC—(CH₂)₂—COOH, C₄], being consistent with that in other high-altitude regions. Most of the diacids were more abundant in the summer months than in the winter months, while adipic acid(C₆) and phthalic acid(Ph) were twice lower in the summer months, suggesting significant impact of anthropogenic pollution on the wintertime alpine atmosphere. Moreover, as major precursors of C₂, glyoxal(Gly) and methylglyoxal(mGly) were also lower in the summer months than in the winter months, which were opposite to those of the diacids, indicating that the mountain troposphere was more oxidative in the summer months than in the winter months. Principal component analysis(PCA) further revealed that the wintertime SOA in the Mt. Huangshan troposphere mostly originated from the anthropogenic pollutants from long-distance transport. Conversely, the summertime SOA mostly originated from the further oxidation of the mountainous biogenic sources. The AIM (Aerosol Inorganic Model) calculation results showed that the aqueous-phase C₂ production was the primary mechanism of C₂ formation in ambient aerosol and was driven by acid-catalyzed oxidation in summer.

Key words: oxalic acid; dicarboxylic acids; PM₁₀; seasonal variation; Mt. Huangshan

有机气溶胶(organic aerosol, OA)是对流层尤其是近地面边界层中一类重要污染物,在 2.5 μm 以下细颗粒物上^[1],OA 可达颗粒物总质量的 20%~90%,并在霾形成过程中起着十分重要的作用^[2]。其中,二次有机气溶胶(secondary organic aerosol, SOA)是 OA 的重要组分,相对含量高达 97%^[3]。二元羧酸及其前体物(酮羧酸、 α -二羰基

化合物)是水溶性二次有机气溶胶(water-soluble secondary organic aerosol, WSOA)的重要成分之

收稿日期: 2016-12-20; 修订日期: 2017-02-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(41505112); 山东省自然科学基金项目(BS2015HZ002); 黄土与第四纪地质国家重点实验室开放基金项目(SKLLQG1504)

作者简介: 孟静静(1987~),女,博士,讲师,主要研究方向为大气环境化学,E-mail: mengjingjing@lcu.edu.cn

—^[4],在气相、雨水、雾、云滴、冰雪及气溶胶颗粒物^[5-8]中均可发现。

有研究表明,二元羧酸类化合物可通过吸收或散射太阳光的直接效应或改变云凝结核 (cloud condensation nuclei, CCN) 表面张力的间接效应影响大气辐射强迫,进行影响区域甚至全球气候变化^[9,10]。另外,高浓度的二元羧酸类化合物的排放还可以提高气溶胶的酸度,促使 CCN 的形成,降低大气能见度,进而导致大气霾现象^[11,12]。因此,大气中二元羧酸类化合物的来源与形成机制的探讨已备受国内外学者的广泛关注。相对于一次排放源,二元羧酸类化合物主要是由植物、微生物等排放的生物源挥发性有机化合物 (volatile organic compound, VOCs) 和燃煤、机动车、秸秆燃烧等排放的人为源 VOCs 经光化学氧化反应产生的^[10, 13-15]。从全球尺度来看,生物源的排放贡献约占 VOCs 的三分之二^[16]。模式模拟及烟雾箱实验查明高达 79% 的草酸 (C₂, 含量最高的二元羧酸) 来源于生物源排放,而来源于人为源排放的 C₂ 仅占 21%^[17]。

目前,关于气溶胶中二元羧酸类化合物的研究主要集中在近地面地区,如城市^[18]、郊区^[19]、森林^[20]和海洋^[12]等,而关于自由对流层大气的研究较少,尤其关于高山森林背景地区二元羧酸类化合物的形成机制及影响因素等问题国内外还很少报道。高山地区具有海拔高、太阳辐射强的特征,与近地面大气相比,高山地区的气温与相对湿度昼夜变化较大,气溶胶更容易进入云层并形成 CCN,因此,高山地区的大气气溶胶比近地面气溶胶对气候的影响更大。其次,由于到达山顶的大气气溶胶经过了长时间的传输,充足的反应时间使山顶大气气溶胶较地面更加老化^[21]。因此,高山地区自身独特的环境条件决定了二元羧酸类化合物的化学组成、来源与近地面相比存在着显著的差异。黄山是安徽省的最高峰,森林覆盖率高达 85%。关于黄山地区气溶胶的研究,主要侧重于气溶胶的无机组分、碳质组分及物理性质等方面^[22-25],而关于 SOA 的来源及形成机制的研究还鲜见报道。因此,本文于 2015 年夏季、冬季分别在黄山的光明顶气象观测站进行采样,并分析 PM₁₀ 样品中二元羧酸类化合物的化学组成及浓度水平,阐明黄山地区大气气溶胶在分子组成、来源及形成机制的季节变化特征,以期为我国霾形成机制的研究提供新的数据,同时为全球 SOA 模式研究提供重要的理论基础及数据资料。

1 材料与方法

1.1 样品采集

采样地点位于黄山的光明顶气象观测站 (海拔 1 840 m; 30.08°N, 118.09°E), 由于游客稀少,受人为活动影响较小。为探究黄山大气中二元羧酸类化合物的季节变化特征,分别于夏季、冬季采用青岛崂山电子仪器有限公司生产的 KC-120H 型中流量采样器采集 PM₁₀ 样品,流量范围为 80 ~ 110 L·min⁻¹ (平均为 100 L·min⁻¹),所采用的石英滤膜直径为 90 mm。为了在滤膜上获得足够的有机物,样品采集累积时间约为 24 h (当日 07:30 ~ 次日 07:30)。夏季采样时间为 2015 年 7 ~ 8 月 (31 个样品),冬季采样时间为 2015 年 12 月 (31 个样品)。

1.2 草酸类有机化合物分析

取 1/4 滤膜剪碎并置于 15 mL 样品瓶中,加入 10 mL 超纯水 (Mili Q, $R > 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$),超声萃取 3 次,每次 15 min,然后用 0.45 μm 的水系过滤器过滤,以去除过滤碎屑和残留颗粒物,合并过滤液至 15 mL 梨形瓶中。在 55℃ 水温条件下,用旋转蒸发仪蒸发至近干,加入 0.3 mL 的 BF₃ (14%) / 正丁醇溶液于 100℃ 反应 1h。冷却后,依次加入 5 mL 正己烷、0.3 mL 乙腈和 5 mL 超纯水,萃取衍生化产物,重复 4 次。最后合并正己烷萃取液、旋转蒸发、氮吹定容至 100 μL ,待上机检测^[7]。衍生化后的样品使用气相色谱-质谱联用仪 (GC/MS)、气相色谱分析仪 (GC-FID) 分别进行定性、定量分析,采用 DB-5MS, 30 m × 1.25 mm × 0.25 μm GC 色谱柱。升温程序:起始温度 50℃,保持 2min,以 15 °C·min⁻¹ 升温至 120℃,然后以 5 °C·min⁻¹ 升至 300℃,保持 10 min。根据样品化合物的峰面积,采用内标法定量计算其环境浓度^[10, 20]。

1.3 气溶胶无机模型 (AIM)

气溶胶的实际酸度 (pH_{IS}) 和液相水含量 (LWC) 不能直接通过实验的方式获得,但可以通过气溶胶模型计算得出。本研究中气溶胶的 pH_{IS} 和 LWC 通过气溶胶无机模型 (aerosol inorganic model, AIM) (<http://www.aim.env.uea.ac.uk/aim/aim.php>) 获得^[26]。其中 pH_{IS} 的计算公式为:

$$\text{pH}_{\text{IS}} = -\lg \alpha_{\text{H}^+} = -\lg (\gamma_{\text{H}^+} \times n_{\text{H}^+} \times 1000 / V_a)$$

式中, α_{H^+} 为颗粒物液相表面 H⁺ 的活性,单位为 mol·L⁻¹; γ_{H^+} 为 H⁺ 的活性系数; n_{H^+} 为单位体积空气中自由 H⁺ 的浓度,单位为 mol·m⁻³; V_a 为单位体积环境大气中气溶胶液相表面的体积,单位为

$\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-3}$. 其中 γ_{H^+} 、 n_{H^+} 、 V_a 和 LWC 可通过 AIM-II 模型直接获得. AIM-II 模型考虑的是 SO_4^{2-} - NO_3 - NH_4^+ - H^+ 体系, 且允许温度与湿度的变化.

2 结果与讨论

2.1 冬、夏季草酸类 SOA 的浓度水平与分子组成

黄山 PM_{10} 中二元羧酸类化合物[二元羧酸、酮羧酸和 α -二羰基化合物]浓度的季节变化特征如表 1 所示, 其分子组成的季节变化特征如图 1 所示. 黄山 PM_{10} 中夏季、冬季二元羧酸的总浓度分别为 $(345 \pm 147) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $(280 \pm 129) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 仅为城市地区的 40%, 例如中国 14 个大城市[夏季: $(892 \pm 457) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$; 冬季: $(904 \pm 480) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$]^[19], 且低于亚洲其它高海拔地区, 例如华山[夏季: $(744 \pm 340) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 冬季: $(638 \pm 377) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$; PM_{10}]^[21] 和位于印度奈妮塔尔的喜马拉雅山[夏季: $430 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 冬季: $437 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$; TSP]^[27], 但高于中国大陆背景点——青海湖[夏季: $(231 \pm 119) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$; $\text{PM}_{2.5}$]^[28].

如图 1 所知, 无论是夏季还是冬季, 草酸 (C_2) 均是含量最高的二元羧酸, 分别占总二元羧酸浓度的 $(69 \pm 8)\%$ 、 $(62 \pm 6)\%$, 其次为丙二酸 (C_3) 和丁二酸 (C_4). 黄山夏季 PM_{10} 中草酸 (C_2) [$(522 \pm 261) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$] 的浓度比太平洋上空自由对流层大气中的浓度高一个数量级^[29], 表明在中国内陆地区自

由对流层中 C_2 的浓度很高. 黄山夏季 PM_{10} 中的二元羧酸浓度位于第四位的是壬二酸 (C_9), 此值是黄山冬季 C_9 浓度的 1.5 倍. C_9 是由植物排放的在 C-9 位置上含有双键的不饱和脂肪酸经光化学氧化形成的^[30], 因此本研究可得在夏季由高等植物排放的生物不饱和脂肪酸(例如 $\text{C}_{18:1}$) 的浓度较冬季显著增高. 然而, 黄山冬季二元羧酸中浓度位于第四位的是邻苯二甲酸 (Ph), 是夏季 Ph 浓度的 3 倍. Ph 是来自煤炭燃烧所产生的芳香族碳氢化合物(例如萘)经光化学氧化反应形成的^[31], 由于冬季黄山周边地区居民为了取暖燃煤量显著增加, 致使冬季 Ph 显著高于夏季. 己二酸 (C_6) 是由人为源排放的环烯烃与 O_3 经光化学氧化反应而形成的^[10], 冬季 C_6 的浓度是夏季 2.5 倍, 再次证明冬季人为污染源的排放量比夏季高.

黄山夏季、冬季 PM_{10} 中总酮羧酸的浓度分别为 $(27 \pm 11) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $(19 \pm 13) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 其中乙醛酸 (ωC_2) 的浓度均最高, 分别占酮羧酸总浓度的 $45\% \pm 9.3\%$ (夏季)、 $58\% \pm 5.3\%$ (冬季), 夏季酮羧酸的浓度处于第二位的是为丙酮酸 (Pyr: $41\% \pm 6.6\%$), 而冬季为 4-氧代丁酸 (ωC_4 : $17\% \pm 3.7\%$).

α -二羰基化合物与二元羧酸、酮羧酸呈相反的季节变化特征, 冬季的浓度是夏季的 2 倍. 无论在夏季还是冬季, 甲基乙二醛 (mGly) 的浓度均高于乙二醛 (Gly), 这是因为 mGly 的来源比 Gly 更多, 且 Gly

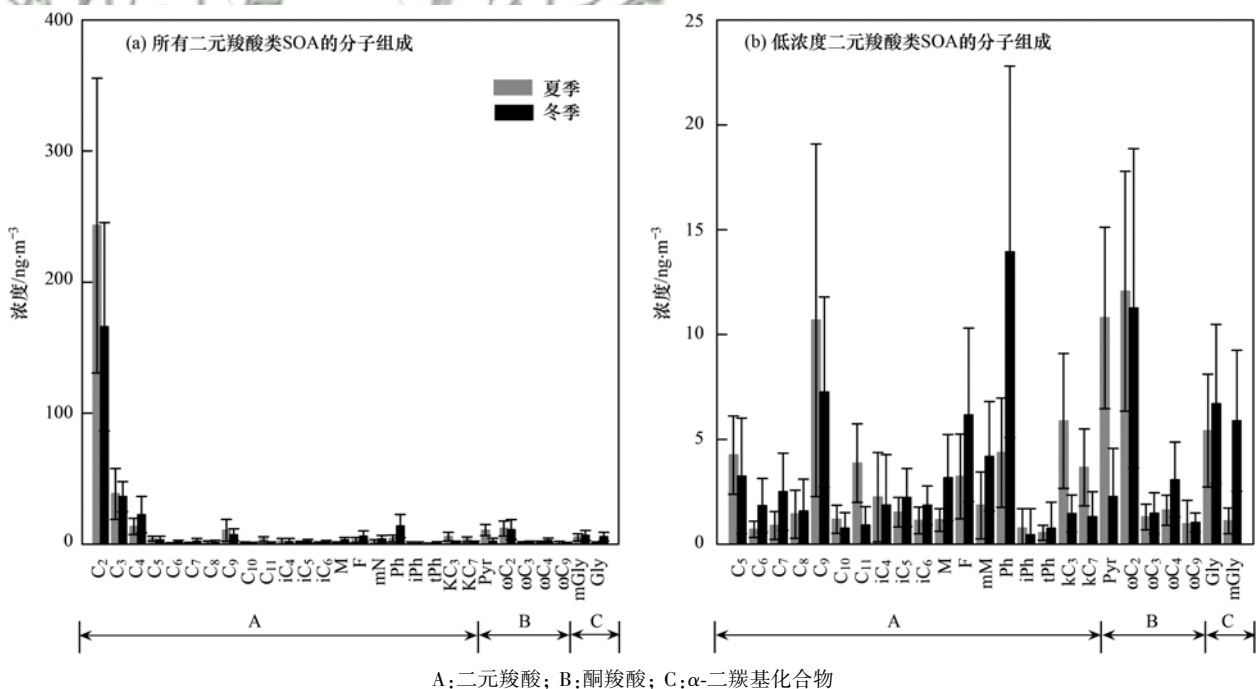


图 1 黄山地区 2015 年夏季、冬季 PM_{10} 中二元羧酸类化合物分子组成的季节变化

Fig. 1 Seasonal variations of dicarboxylic acids and related SOA in PM_{10} collected in Mt. Huangshan during the summer and winter of 2015

表 1 黄山 2015 年夏季、冬季 PM₁₀ 中二元羧酸类化合物的浓度
Table 1 Concentrations of dicarboxylic acids and related compounds in PM₁₀ aerosols collected at Mt. Huangshan during the summer and winter in 2015

项目	化学组分	化学分子式	夏季(<i>n</i> = 31)	冬季(<i>n</i> = 31)
二元羧酸/ng·m ⁻³	草酸, C ₂	HOOC—COOH	243 ± 113 (73 ~ 484)	166 ± 80 (39 ~ 415)
	丙二酸, C ₃	HOOC—CH ₂ —COOH	39 ± 19 (9.7 ~ 85)	36 ± 12 (12 ~ 63)
	丁二酸, C ₄	HOOC—(CH ₂) ₂ —COOH	14 ± 6.1 (4.0 ~ 24)	23 ± 14 (2.5 ~ 61)
	戊二酸, C ₅	HOOC—(CH ₂) ₃ —COOH	4.3 ± 1.9 (1.2 ~ 7.8)	3.3 ± 2.8 (0 ~ 11)
	己二酸, C ₆	HOOC—(CH ₂) ₄ —COOH	0.7 ± 0.4 (0.1 ~ 1.6)	1.8 ± 1.3 (0.3 ~ 4.5)
	庚二酸, C ₇	HOOC—(CH ₂) ₅ —COOH	0.9 ± 0.7 (0 ~ 2.3)	2.5 ± 1.8 (0.2 ~ 7.9)
	辛二酸, C ₈	HOOC—(CH ₂) ₆ —COOH	1.4 ± 1.1 (0.1 ~ 6.1)	1.6 ± 1.5 (0.2 ~ 5.9)
	壬二酸, C ₉	HOOC—(CH ₂) ₇ —COOH	11 ± 8.4 (1.1 ~ 37)	7.3 ± 4.5 (0.2 ~ 19)
	癸二酸, C ₁₀	HOOC—(CH ₂) ₈ —COOH	1.2 ± 0.7 (0.1 ~ 2.3)	0.8 ± 0.7 (0.0 ~ 2.9)
	十一烷二酸, C ₁₁	HOOC—(CH ₂) ₉ —COOH	3.9 ± 1.9 (0.5 ~ 8.6)	0.9 ± 0.9 (0.1 ~ 4.6)
	甲基丙二酸, iC ₄	HOOC—CH(CH ₃)—COOH	2.2 ± 2.1 (0.0 ~ 7.7)	1.9 ± 2.4 (0.1 ~ 9.1)
	甲基丁二酸, iC ₅	HOOC—CH(CH ₃)—CH ₂ —COOH	1.5 ± 0.7 (0.4 ~ 2.8)	2.2 ± 1.4 (0.3 ~ 6.3)
	2-甲基戊二酸, iC ₆	HOOC—CH(CH ₃)—(CH ₂) ₂ —COOH	1.1 ± 0.6 (0.0 ~ 3.0)	1.9 ± 0.9 (0.4 ~ 4.1)
	马来酸, M	HOOC—CH=CH—COOH (cis)	1.2 ± 0.5 (0.3 ~ 2.4)	3.2 ± 2.1 (0.4 ~ 8.4)
	富马酸, F	HOOC—CH=CH—COOH (trans)	3.2 ± 2.0 (0.5 ~ 10)	6.2 ± 4.1 (0.6 ~ 16)
	甲基马来酸, mM	HOOC—C(CH ₃)=CH—COOH (cis)	1.9 ± 1.6 (0.0 ~ 7.1)	4.2 ± 2.6 (1.2 ~ 12)
	邻苯二甲酸, Ph	HOOC—C ₆ H ₄ —COOH (ortho)	4.4 ± 2.6 (0.3 ~ 13)	14 ± 9.0 (0.4 ~ 34)
	间苯二甲酸, iPh	HOOC—C ₆ H ₄ —COOH (meta)	0.8 ± 0.9 (0.1 ~ 4.5)	0.4 ± 1.2 (0.0 ~ 7.1)
	对苯二甲酸, tPh	HOOC—C ₆ H ₄ —COOH (para)	0.5 ± 0.4 (0.0 ~ 1.2)	0.8 ± 1.2 (0.0 ~ 7.1)
	2-氧代丙二酸, kC ₃	HOOC—CO—COOH	5.9 ± 3.2 (0.3 ~ 14)	1.5 ± 0.9 (0.0 ~ 3.3)
	4-氧代庚二酸, kC ₇	HOOC—(CH ₂) ₂ —CO—(CH ₂) ₂ —COOH	3.7 ± 1.8 (0.7 ~ 7.9)	1.3 ± 1.2 (0.2 ~ 5.2)
	总二元羧酸		345 ± 147 (109 ~ 678)	280 ± 129 (66 ~ 636)
酮羧酸/ng·m ⁻³	丙酮酸, Pyr	CH ₃ —(O)C—COOH	11 ± 4.3 (3.0 ~ 22)	2.3 ± 2.3 (0.1 ~ 10)
	乙醛酸, ωC ₂	OHC—COOH	12 ± 5.7 (3.3 ~ 26)	11 ± 7.6 (1.4 ~ 37)
	3-氧代丙酸, ωC ₃	OHC—CH ₂ —COOH	1.3 ± 0.6 (0.4 ~ 2.7)	1.5 ± 1.0 (0.0 ~ 4.3)
	4-氧代丁酸, ωC ₄	OHC—(CH ₂) ₂ —COOH	1.6 ± 0.7 (0.3 ~ 3.1)	3.1 ± 1.8 (0.6 ~ 7.5)
	9-氧代壬酸, ωC ₉	OHC—(CH ₂) ₇ —COOH	1.0 ± 1.1 (0.0 ~ 3.5)	10 ± 0.5 (0.5 ~ 2.6)
	总酮羧酸		27 ± 11 (7.0 ~ 49)	19 ± 13 (3.0 ~ 61)
	乙二醛, Gly	OHC—CHO	1.1 ± 0.6 (0.4 ~ 3.6)	5.9 ± 3.4 (0.2 ~ 15)
α-二羧基化合物 /ng·m ⁻³	甲基乙二醛, mGly	CH ₃ —(O)C—CHO	5.4 ± 2.7 (2.4 ~ 12)	6.7 ± 3.8 (1.7 ~ 15)
	总 α-二羧基化合物		6.5 ± 2.9 (2.9 ~ 13)	13 ± 6.9 (2.1 ~ 30)
	总和(二元羧酸、酮羧酸与 α-二羧基化合物)		378 ± 158 (121 ~ 1740)	312 ± 145 (72 ~ 692)
	WSOC/μg·m ⁻³		1.0 ± 0.4 (0.2 ~ 1.8)	1.1 ± 0.4 (0.4 ~ 1.6)
	PM ₁₀ /μg·m ⁻³		20 ± 8.4 (5.4 ~ 39)	28 ± 13 (5.3 ~ 550)

与羟基自由基(·OH)的氧化速度比 mGly 快^[32]。大量研究证明 Gly 和 mGly 都是 C₂ 最主要的前体物^[4,5,7], α-二羧基化合物呈冬高夏低的季节变化特征, 表明黄山夏季气溶胶的氧化程度比冬季更深。

2.2 特征性比值的季节变化特征

作为分子量最小、浓度最高的二元羧酸, C₂ 虽然可来自煤炭燃烧、生物质燃烧、机动车尾气等一次排放源, 但 C₂ 主要是由气体前体物及长链的二元羧酸(如 C₃、C₄)经光化学氧化产生的, 因此 C₂ 与二元羧酸总浓度的比值(C₂/DCAs)可用来表征大气气溶胶的老化程度^[13]。C₂/DCAs 的比值越高, 气溶胶的老化程度越深^[21]。由图 2(c)可知, 夏季 C₂/

DCAs 的比值高于冬季, 表明黄山夏季大气气溶胶比冬季老化程度更深。研究表明, 在二元羧酸经光化学氧化反应形成的过程中, 大气中二元羧酸的总含碳量(DCAs-C)与水溶性有机碳(WSOC)或质量浓度(mass)的比值是不断升高的^[21]。在太阳辐射强及温度高的大气条件下, 大量的 C₂ 可由有机前体物经气-固相分配及非均相氧化反应形成, 致使 DCAs-C/Mass 及 DCAs-C/WSOC 的比值升高^[33]。黄山地区夏季 DCAs-C/Mass 及 DCAs-C/WSOC 的比值均高于冬季[图 2(a)、图 2(b)], 表明黄山地区夏季大气较冬季具有较强的光化学氧化性。

马来酸(M)经水合作用及 C₄ 经羟基化反应可

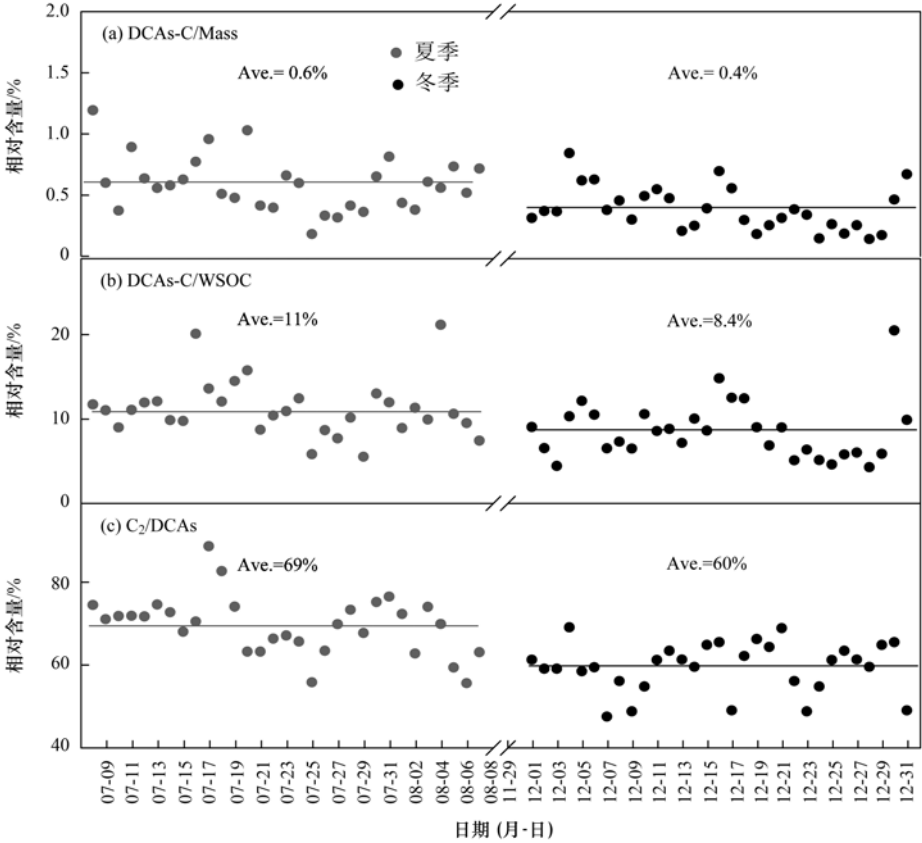


图2 黄山 PM_{10} 中二元羧酸总碳量 (DCAs-C) 占 PM_{10} 颗粒物质量 (mass)、二元羧酸总碳量 (DCAs-C) 占水溶性有机碳 (WSOC) 及草酸 (C_2) 占二元羧酸总浓度 (DCAs) 的相对含量的变化趋势
Fig. 2 Seasonal variation of the ratios of carbon content in total diacids (DCAs-C) to PM_{10} (mass), carbon content in total diacids (DCAs-C) to water-soluble organic carbon (WSOC), oxalic acid (C_2) to total diacids (DCAs) at Mt. Huangshan during the summer and winter in 2015

形成羟基丁二酸 (hC_4), 又可进一步形成 C_2 和 C_3 [4]. 由于 C_3 在 $\alpha\text{-C}$ 上存在能被相邻的两个羧基激活的活性氢原子, 所以 C_3 在高温条件下具有不稳定性, 可经羟基丙二酸或氧代丙二酸 (kC_3) 等中间体氧化生成 C_2 [7]. 因此, C_2/C_4 和 C_3/C_4 这两个比值可用来表征气溶胶的老化程度 [27]. 黄山大气中夏季 C_2/C_4 和 C_3/C_4 的比值均高于冬季 (图 3), 再次表明夏季气溶胶的老化程度比冬季更深. Pavuluri 等 [34] 认为当二元羧酸类化合物主要来自本地源时, C_3/C_4 的比值与环境温度相关性较强, 否则, 长距离传输的贡献较大. 由图 4 可知, 黄山冬季 C_3/C_4 的比值与温度间的相关性很弱 ($R^2 = 0.19$), 这与主要受长距离传输影响的青海湖夏季气溶胶是相似的, 说明黄山冬季二元羧酸类化合物主要来自远源输入. 而夏季 C_3/C_4 的比值与温度间的相关性较强 ($R^2 = 0.63$), 说明黄山夏季二元羧酸类化合物主要受本地源的影响. 实验研究证明 M 主要来自芳香烃碳氢化合物 (例如苯和甲苯) 的光化学氧化

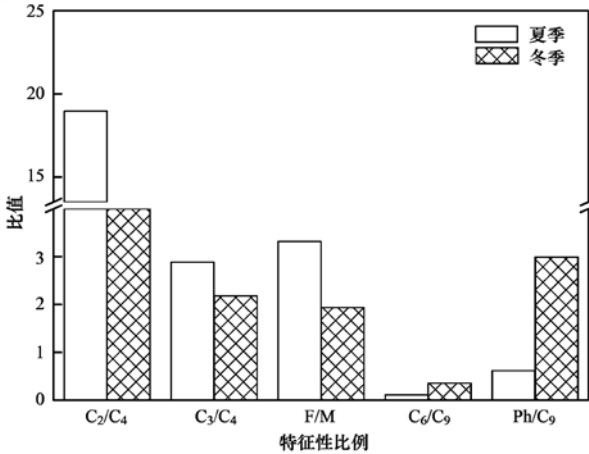


图3 黄山 PM_{10} 中夏季、冬季 C_2/C_4 、 C_3/C_4 、 F/M 、 C_6/C_9 与 Ph/C_9 比值的季节变化特征

Fig. 3 Seasons variation of the ratios of C_2/C_4 , C_3/C_4 , F/M , C_6/C_9 and Ph/C_9 of PM_{10} at Mt. Huangshan during the summer and winter in 2015

反应. 在太阳辐射强烈的条件下, M 可被异构成反丁烯二酸 (F) [20, 34]. 然而, 在霾天气中, 由于光照较

弱这种异构化反应受到抑制. 黄山夏季大气中 F/M 的比值显著高于冬季(图 3), 证实了在太阳辐射较强的夏季, M 异构成 F 这一反应也被加强.

C₉ 是由植物排放的不饱和脂肪酸经化学氧化形成的, 而 Ph 和 C₆ 是由人为源排放的芳香烃化合物(例如萘)和环烯烃氧化生成. 因此, C₆/C₉ 和

Ph/C₉ 这两个比值均可用来区分人为源与植物源^[30]. 由图 3 所示, 黄山冬季 C₆/C₉ 和 Ph/C₉ 的比值均高于夏季, 且 C₉ 占二元羧酸总浓度的相对含量呈冬低夏高的季节变化特征, 表明黄山冬季 SOA 主要受人为源的影响, 而夏季受生物源的影响较显著.

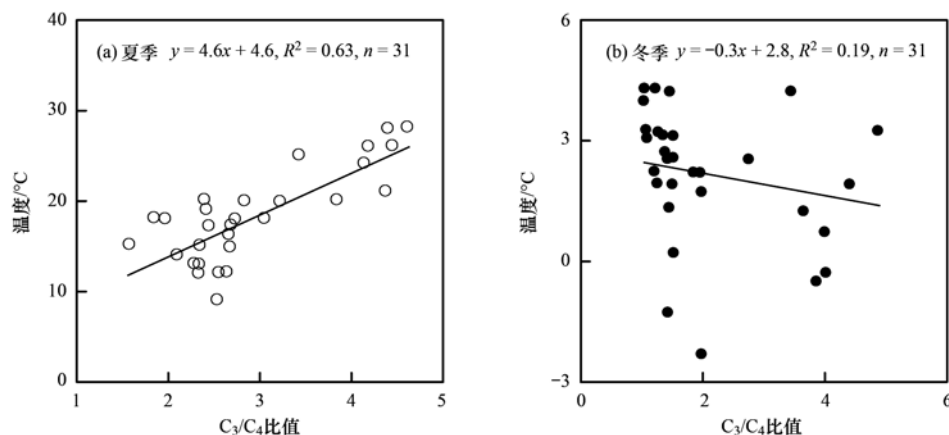


图 4 温度 (T) 与 C₃/C₄ 比值的线性回归分析

Fig. 4 Linear regression for temperature (T) with mass ratio of C₃/C₄

2.3 源解析

为探究黄山 PM₁₀ 中冬、夏季二元羧酸类化合物的来源, 利用 PCA 方法并结合 WSOC、SO₄²⁻、NO₃⁻ 及植物蜡源正构烷烃、多环芳烃 (PAHs)、左旋葡萄糖苷等有机物的数据 (尚未发表) 进行分析. 如表 2 所示, 经过筛选测试, 黄山冬、夏季各提取前 4 个主成分. 每个主成分在夏季占总变量的 66%、16%、8% 和 6%, 而在冬季占总变量的 64%、18%、6% 和 2%. 在冬季, 二元羧酸 (C₂ ~ C₅)、醛酮酸、α-二羰基化合物、左旋葡萄糖苷、SO₄²⁻、NO₃⁻ 及 WSOC 在第 1 主因子具有较高的载荷值 (>0.50). 因为左旋葡萄糖苷是生物质燃烧的示踪物^[35], 且 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 是经氧化反应形成的二次性无机离子^[23], 所以第 1 主成分表征黄山地区的 SOA 是由来自周边地区由生物燃烧排放的前体物经光化学氧化形成的. 在中国, 化石燃料源正构烷烃和 PAHs 主要来自煤炭、石油等化石燃料的燃烧^[35]. 化石燃料源正构烷烃和 PAHs 与第 2 主成分呈较强的相关性, 表明化石燃料的燃烧是黄山冬季二元羧酸类化合物的一个重要污染源. 由于对邻苯二甲酸 (tPh) 主要来自市政固体废弃物和塑料聚合物的燃烧^[31], Gly 和 tPh 在第 3 主成分中具有较高的载荷值, 表明市政废弃物燃烧排放的污染物是黄山冬季二元羧酸类化合物的另一重要来源. 另外, 对二甲苯是增塑剂的主要原料, 并可经光化学氧化反应形成 Gly, 因

此 tPh 和 Gly 与第 3 主成分都有很强的相关性^[36]. 植物蜡是高分子正构烷烃的最主要来源^[37], 而 C₉ 与植物蜡源正构烷烃在第 4 主成分中的负载值最高, 说明植物排放也对冬季 SOA 有一定的影响, 但这种影响很微小.

如表 2 所示, 黄山夏季 PM₁₀ 中二元羧酸 (C₂ ~ C₆、C₉)、醛酮酸、α-二羰基化合物、异戊二烯的氧化产物、植物蜡源正构烷烃及 WSOC 与第 1 主成分都呈现出很强的相关性. 此外, C₂、C₇ 植物蜡源正构烷烃与 NO₃⁻ 在第 2 主成分中均有很高的载荷值. 因此, 第 1、2 主成分均表示黄山夏季 SOA 主要来自由植物排放的前体物经光化学氧化产生的, 且其贡献率占 82%. tPh、左旋葡萄糖苷和 SO₄²⁻ 是由人为污染物 (如煤炭、生物质及固体废弃物) 经燃烧产生的, 而这些物质与第 3、4 主成分间具有很强的相关性, 占总变量的 14%, 表明人类活动对黄山夏季 SOA 的影响不显著.

2.4 温度与湿度对夏季 SOA 的影响

如上所述, 黄山冬季 SOA 主要来自远源输入而非当地源, 因此本研究仅讨论气象因素 (温度、湿度) 对夏季二元羧酸类化合物的影响. 另外, 本研究选择夏季 PM₁₀ 中 3 个主要化合物 (C₂、Gly 和 mGly) 来讨论温度、湿度对 SOA 的影响.

如图 5 (a) 所示, 黄山夏季 PM₁₀ 中 Gly ($R^2 = 0.09$) 和 mGly ($R^2 = 0.24$) 与温度间没有相关性. Li

等^[37]发现华山夏季 PM₁₀ 中生物源二次有机气溶胶 (BSOA) 的示踪物均与温度呈较强的相关性, 由于温度的升高有利于植物排放异戊二烯、 α -/ β -蒎烯及 β -石竹烯, 并能提高其氧化生成 BSOA 的反应速率进而使 BSOA 含量升高. 然而, 温度的升高并不

利于气相产物 (例如 Gly 和 mGly) 进入液相中参与氧化反应, 而气固相分配系数是由亨利常数控制的^[38]. 由图 5(b) 所示, C₂ 与温度呈较强的线性关系, 因为温度的升高有利于提高前体物生成 C₂ 的氧化速率.

表 2 黄山夏季、冬季 PM₁₀ 中主要化合物的主成分分析 (PCA) 结果¹⁾

Table 2 Principal component analysis(PCA) for major species detected in the PM₁₀ samples from Mt. Huangshan in the summer and winter and winter of 2015

夏季 (n = 31)					冬季 (n = 31)				
化合物	主成分 1	主成分 2	主成分 3	主成分 4	化合物	主成分 1	主成分 2	主成分 3	主成分 4
C ₂	0.97	0.71	-0.22	0.10	C ₂	0.80	0.60	0.04	-0.03
C ₃	0.91	0.18	0.13	0.18	C ₃	0.78	0.64	0.09	0.01
C ₄	0.78	0.21	0.27	0.09	C ₄	0.91	0.21	0.12	-0.05
C ₅	0.64	0.22	0.19	0.15	C ₅	0.98	0.17	0.14	-0.12
C ₆	0.45	0.04	0.16	0.28	C ₆	0.09	0.89	-0.05	0.01
C ₇	0.23	0.94	0.14	0.15	C ₇	0.90	0.15	-0.12	-0.13
C ₉	0.88	0.21	-0.11	0.09	C ₉	0.22	0.68	0.01	0.88
M	0.11	0.17	0.81	0.07	M	0.33	0.91	-0.13	0.01
F	0.23	0.21	0.64	0.83	F	0.42	0.92	0.23	0.92
Ph	0.32	0.10	0.59	0.22	Ph	0.17	0.83	-0.03	0.04
tPh	0.14	0.06	0.83	0.25	tPh	-0.33	0.21	0.88	0.22
ω C ₂	0.85	0.12	0.19	0.14	ω C ₂	0.92	0.13	0.02	0.08
Pyr	0.92	-0.12	0.15	0.09	Pyr	0.83	0.38	-0.07	0.11
Gly	0.79	0.18	-0.09	-0.08	Gly	0.76	0.26	0.64	0.07
mGly	0.90	-0.16	-0.18	0.03	mGly	0.79	0.02	0.06	0.33
异戊二烯的氧化产物 ^a	0.89	0.19	0.21	0.27	植物蜡源正构烷烃 ^a	0.04	0.21	-0.13	0.86
植物蜡源正构烷烃 ^a	0.82	0.66	0.09	0.15	化石燃料源正构烷烃 ^a	0.23	0.69	0.13	0.09
化石燃料源正构烷烃 ^a	0.16	0.09	0.88	-0.03	PAHs ^a	0.02	0.92	-0.04	0.15
左旋葡萄糖苷 ^a	0.11	0.21	0.07	0.85	左旋葡萄糖苷 ^a	0.88	0.41	-0.04	0.13
SO ₄ ^{2-a}	0.22	0.39	0.19	0.69	SO ₄ ^{2-a}	0.95	0.23	-0.13	-0.08
NO ₃ ^{-a}	0.31	0.68	0.09	0.11	NO ₃ ^{-a}	0.66	0.72	0.13	0.30
WSOC	0.88	0.11	0.13	0.19	WSOC	0.58	0.56	-0.04	0.22
贡献率/%	66	16	8	6	贡献率/%	64	18	6	2
来源	生物源	生物源	化石燃料源	生物质燃烧源	来源	生物质燃烧源	煤炭燃烧源	固体废弃物燃烧源	生物源

1) 绝对值大于 0.5 的用黑体字表示; a 表示数据尚未发表

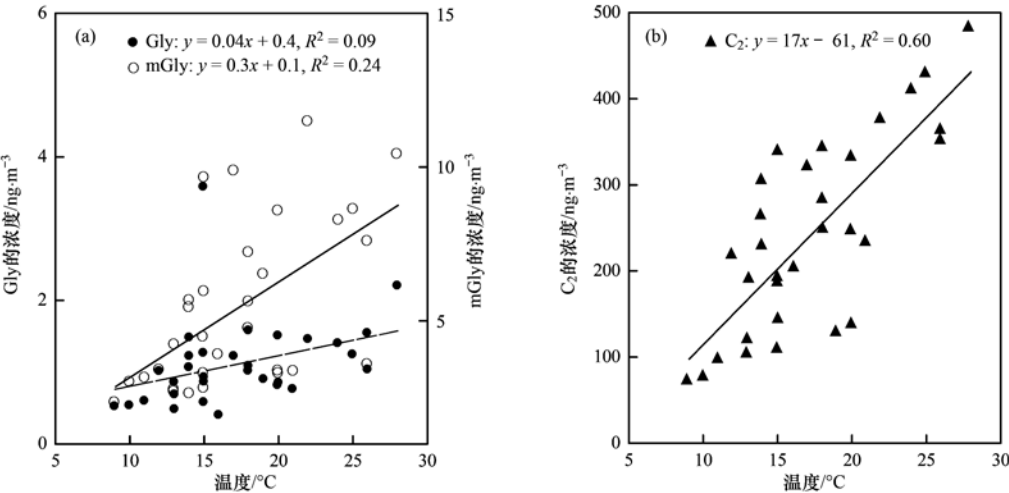


图 5 温度 (T) 与乙二醛 (Gly) 和甲基乙二醛 (mGly) 及草酸 (C₂) 浓度的线性回归分析

Fig. 5 Linear regression for temperature (T) with the concentrations of Glyoxal (Gly) and Methylglyoxal (mGly), the concentration of oxalic acid (C₂)

烟雾箱实验^[39]已证明气溶胶的酸性能促进 SOA 的生成. pH_{IS} 与 LWC 不但影响有机前体物的气相-颗粒相的分配, 而且影响气溶胶液相中的非均相反应进而影响 SOA 的形成. 基于 AIM 模型计算, 发现黄山大气湿度与 LWC 间呈较强

的非线性关系 ($R = 0.91$, $P < 0.05$), 同时与 pH_{IS} 呈显著的线性相关性 ($R = 0.88$, $P < 0.05$). 如图 6(a) 所示, C₂ 与 pH_{IS} 间有很强的负相关性 ($R^2 = 0.74$), 证实了酸性条件能促进有机酸的生成.

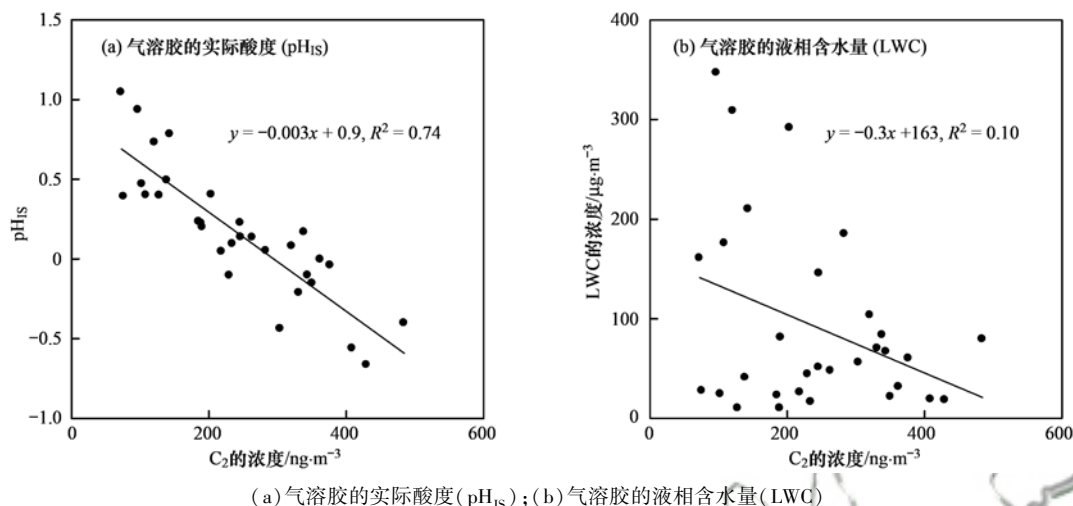


图 6 草酸(C₂)与气溶胶的实际酸度(pH_{IS})和气溶胶的液相含水量(LWC)间的相关性分析

Fig. 6 Correlations between oxalic acid(C₂) concentration and in-situ acidity of particles(pH_{IS}), liquid water content(LWC)

已有研究证明 pH_{IS} 与相对湿度(RH)、铵根和硫酸根的浓度比值($[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}]$, R_{NS})有着密切的关系^[40]. 对于黄山夏季 PM₁₀ 样品, 通过多变量线性回归分析得出 pH_{IS} 是由 R_{NS} 与 RH 共同决定的:

$$\text{pH}_{\text{IS}} = 4.9\text{RH} + 0.05 R_{\text{NS}} - 4.2 \quad (1)$$

式(1)表明较高的环境湿度有利于 pH_{IS} 的升高, 从而不利于气溶胶液相中 C₂ 经酸催化反应而生成. 基于 AIM 模型计算, 发现黄山大气湿度与 pH_{IS} 间呈显著的线性相关性 ($R = 0.97$, $P < 0.05$). Lim 等^[41]发现当 LWC 的浓度范围为 (0.25 ~ 1.0) ng·m⁻³ 时, 有机酸的浓度是随着 LWC 含量升高而升高的. 然而, 在黄山夏季气溶胶中 C₂ 与 LWC 并未呈现出显著的相关性 ($R^2 = 0.10$) [图 6(b)]. 虽然 LWC 的升高有利于 C₂ 的气相前体物进入液相参与氧化反应, 但同时也会降低 pH_{IS}, 抑制了 C₂ 类 SOA 经酸催化氧化反应形成. 如果要进一步了解湿度对 SOA 生成机制的影响, 还需要烟雾箱实验及观测实验进一步进行分析.

3 结论

(1) 夏季大气气溶胶中 C₂/DCAs、DCAs-C/WSOC 及 DCAs-C/Mass 的比值均高于冬季, 表明黄山地区夏季大气气溶胶的氧化性比冬季强. 另外,

夏季大气中 C₂/C₄ 和 C₃/C₄ 的比值也均高于冬季, 表明夏季气溶胶的老化程度较冬季更深.

(2) 相关性分析及主成分分析 (PCA) 结果表明, 夏季 PM₁₀ 中二元羧酸类化合物是由生物源排放的前体物经光化学氧化产生的, 而冬季 PM₁₀ 中二元羧酸类化合物是由地表人为污染源经长距离传输氧化产生的.

(3) AIM 模型的计算结果表明, 黄山夏季 PM₁₀ 中的 C₂ 是在液相中经酸催化氧化反应形成的. 然而, LWC 与 C₂ 间的相关性很弱, 因为 LWC 的升高虽然可以促进 C₂ 的气相前体物进入液相参与氧化反应, 但同时也会降低 pH_{IS} 而抑制 C₂ 经酸催化反应形成.

参考文献:

- [1] Jimenez J L, Canagaratna M R, Donahue N M, *et al.* Evolution of organic aerosols in the atmosphere [J]. *Science*, 2009, **326** (5959): 1525-1529.
- [2] Huang R J, Zhang Y L, Bozzetti C, *et al.* High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China [J]. *Nature*, 2014, **514** (7521): 218-222.
- [3] Fu P Q, Aggarwal S G, Chen J, *et al.* Molecular markers of secondary organic aerosol in Mumbai, India [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50** (9): 4659-4667.
- [4] Kawamura K, Bikkina S. A review of dicarboxylic acids and related compounds in atmospheric aerosols: molecular distributions, sources and transformation [J]. *Atmospheric Research*, 2016, **170**: 140-160.

- [5] Kawamura K, Okuzawa K, Aggarwal S G, *et al.* Determination of gaseous and particulate carbonyls (glycolaldehyde, hydroxyacetone, glyoxal, methylglyoxal, nonanal and decanal) in the atmosphere at Mt. Tai[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**(10): 5369-5380.
- [6] Na K, Song C, Switzer C, *et al.* Effect of ammonia on secondary organic aerosol formation from α -Pinene Ozonolysis in dry and humid conditions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(17): 6096-6102.
- [7] Zhang Y L, Kawamura K, Cao F, *et al.* Stable carbon isotopic compositions of low-molecular-weight dicarboxylic acids, oxocarboxylic acids, α -dicarbonyls, and fatty acids: implications for atmospheric processing of organic aerosols[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2016, **121**(7): 3707-3717.
- [8] Legrand M, De Angelis M. Origins and variations of light carboxylic acids in polar precipitation[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1995, **100**(D1): 1445-1462.
- [9] Gierlus K M, Laskina O, Abernathy T L, *et al.* Laboratory study of the effect of oxalic acid on the cloud condensation nuclei activity of mineral dust aerosol[J]. *Atmospheric Environment*, 2012, **46**: 125-130.
- [10] Kawamura K, Tachibana E, Okuzawa K, *et al.* High abundances of water-soluble dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and α -dicarbonyls in the mountaintop aerosols over the North China Plain during wheat burning season[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**(16): 8285-8302.
- [11] Zhang Y L, Kawamura K, Fu P Q, *et al.* Aircraft observations of water-soluble dicarboxylic acids in the aerosols over China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, **16**(10): 6407-6419.
- [12] Hoque M M M, Kawamura K. Longitudinal distributions of dicarboxylic acids, ω -oxoacids, pyruvic acid, α -dicarbonyls, and fatty acids in the marine aerosols from the central Pacific including equatorial upwelling [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2016, **30**(3): 534-548.
- [13] Carlton A G, Turpin B J, Altieri K E, *et al.* Atmospheric oxalic acid and SOA production from glyoxal: Results of aqueous photooxidation experiments [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(35): 7588-7602.
- [14] Carlton A G, Turpin B J, Lim H J, *et al.* Link between isoprene and secondary organic aerosol (SOA): Pyruvic acid oxidation yields low volatility organic acids in clouds[J]. *Geophysical Research Letters*, 2006, **33**(6): L06822.
- [15] Wang G H, Kawamura K, Cheng C L, *et al.* Molecular distribution and stable carbon isotopic composition of dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids, and α -Dicarbonyls in size-resolved atmospheric particles from Xi'an City, China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(9): 4783-4791.
- [16] Guenther A, Karl T, Harley P, *et al.* Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature)[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006, **6**(11): 3181-3210.
- [17] Myriokefalitakis S, Tsigaridis K, Mihalopoulos N, *et al.* In-cloud oxalate formation in the global troposphere: a 3-D modeling study [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, **11**(12): 5761-5782.
- [18] Cheng C L, Wang G H, Meng J J, *et al.* Size-resolved airborne particulate oxalic and related secondary organic aerosol species in the urban atmosphere of Chengdu, China [J]. *Atmospheric Research*, 2015, **161-162**: 134-142.
- [19] Ho K F, Cao J J, Lee S C, *et al.* Dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids, and dicarbonyls in the urban atmosphere of China [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2007, **112**(D22): D22S27.
- [20] 孟静静, 侯战方, 刘晓迪, 等. 泰山夏季 PM_{2.5} 中二元羧酸类 SOA 的分子组成及来源[J]. *环境科学*, 2017, **38**(2): 445-452.
- Meng J J, Hou Z F, Liu X D, *et al.* Compositions and sources of summertime dicarboxylic acids and related SOA in PM_{2.5} from Mt. Taishan[J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(2): 445-452.
- [21] Meng J J, Wang G H, Li J J, *et al.* Seasonal characteristics of oxalic acid and related SOA in the free troposphere of Mt. Hua, central China: implications for sources and formation mechanisms [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **493**: 1088-1097.
- [22] 陈卉, 杨素英, 李艳伟, 等. 黄山夏季气溶胶吸湿性及与化学组分闭合[J]. *环境科学*, 2016, **37**(6): 2008-2016.
- Chen H, Yang S Y, Li Y W, *et al.* Hygroscopic properties and closure of aerosol chemical composition in Mt. Huang in summer [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(6): 2008-2016.
- [23] Li L, Yin Y, Kong S F, *et al.* Altitudinal effect to the size distribution of water soluble inorganic ions in PM at Huangshan, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **98**: 242-252.
- [24] Chen K, Yin Y, Kong S F, *et al.* Size-resolved chemical composition of atmospheric particles during a straw burning period at Mt. Huang (the Yellow Mountain) of China[J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **84**: 380-389.
- [25] 文彬, 银燕, 秦彦硕, 等. 夏季黄山不同高度大气气溶胶水溶性离子特征分析[J]. *环境科学*, 2013, **34**(5): 1973-1981.
- Wen B, Yin Y, Qin Y S, *et al.* Chemical characteristics of water-soluble components of aerosol particles at different altitudes of the Mount Huang in the summer[J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(5): 1973-1981.
- [26] Xue J, Lau A K H, Yu J Z, *et al.* A study of acidity on PM_{2.5} in Hong Kong using online ionic chemical composition measurements [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(39): 7081-7088.
- [27] Hegde P, Kawamura K. Seasonal variations of water-soluble organic carbon, dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids, and α -dicarbonyls in Central Himalayan aerosols [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, **12**(14): 6645-6665.
- [28] Meng J J, Wang G H, Li J J, *et al.* Atmospheric oxalic acid and related secondary organic aerosols in Qinghai Lake, a continental background site in Tibet Plateau[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **79**: 582-589.
- [29] Sorooshian A, Ng N L, Chan A W H, *et al.* Particulate organic acids and overall water-soluble aerosol composition measurements from the 2006 Gulf of Mexico Atmospheric Composition and Climate Study (GoMACCS) [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2007, **112**(D13): D13201.
- [30] Kawamura K, Gagosian R B. Implications of ω -oxocarboxylic acids in the remote marine atmosphere for photo-oxidation of unsaturated fatty acids[J]. *Nature*, 1987, **325**(6102): 330-332.

- [31] Jung J, Tsatsral B, Kim Y J, *et al.* Organic and inorganic aerosol compositions in Ulaanbaatar, Mongolia, during the cold winter of 2007 to 2008: dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids, and α -dicarbonyls [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2010, **115**(D22): D22203.
- [32] Cheng C L, Wang G H, Zhou B H, *et al.* Comparison of dicarboxylic acids and related compounds in aerosol samples collected in Xi'an, China during haze and clean periods[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **81**: 443-449.
- [33] Wang G H, Cheng C L, Meng J J, *et al.* Field observation on secondary organic aerosols during Asian dust storm periods: formation mechanism of oxalic acid and related compounds on dust surface[J]. *Atmospheric Environment*, **113**: 169-176.
- [34] Pavuluri C M, Kawamura K, Swaminathan T. Water-soluble organic carbon, dicarboxylic acids, ketoacids, and α -dicarbonyls in the tropical Indian aerosols [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2010, **115**(D11): D11302.
- [35] Li J J, Wang G H, Zhou B H, *et al.* Airborne particulate organics at the summit(2060 m, a. s. l.) of Mt. Hua in central China during winter: implications for biofuel and coal combustion [J]. *Atmospheric Research*, 2012, **106**: 108-119.
- [36] Volkamer R, Platt U, Wirtz K. Primary and secondary glyoxal formation from aromatics: experimental evidence for the bicycloalkyl-radical pathway from benzene, toluene, and *p*-xylene [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2001, **105**(33): 7865-7874.
- [37] Li J J, Wang G H, Cao J J, *et al.* Observation of biogenic secondary organic aerosols in the atmosphere of a mountain site in central China: temperature and relative humidity effects [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**(22): 11535-11549.
- [38] Hoque M M, Kawamura K, Uematsu M. Spatio-temporal distributions of dicarboxylic acids, ω -oxocarboxylic acids, pyruvic acid, α -dicarbonyls and fatty acids in the marine aerosols from the North and South Pacific [J]. *Atmospheric Research*, 2017, **185**: 158-168.
- [39] Jang M, Czoschke N M, Lee S, *et al.* Heterogeneous atmospheric aerosol production by acid-catalyzed particle-phase reactions[J]. *Science*, 2002, **298**(5594): 814-817.
- [40] Pathak R K, Wang T, Ho K F, *et al.* Characteristics of summertime PM_{2.5} organic and elemental carbon in four major Chinese cities: implications of high acidity for water-soluble organic carbon(WSOC) [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(2): 318-325.
- [41] Lim H J, Carlton A G, Turpin B J. Isoprene-forms secondary organic aerosol through cloud processing: model simulations[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(12): 4441-4446.



CONTENTS

Marine Aerosol Using On-board Aerosol Mass Spectrometry	YAN Jin-pei, CHEN Li-qi, LIN Qi, <i>et al.</i> (2629)
Analysis of Spatio-temporal Distribution and Variation Characteristics of Aerosol Optical Depth over the Northwest of China by MODIS C6 Product	ZHAO Shi-wei, GAO Xiao-qing (2637)
Sources and Characteristics of Regional Background PM ₁ in North China During the Autumn and Winter Polluted Period ...	ZHANG Zhou-xiang, ZHANG Yang-mei, ZHANG Xiao-ye, <i>et al.</i> (2647)
Pollution Characteristics and Light Extinction Contribution of Water-soluble Ions of PM _{2.5} in Hangzhou	WU Dan, LIN Shao-long, YANG Huan-qiang, <i>et al.</i> (2656)
Formation and Size Distribution of the Secondary Aerosol Inorganic Ions in Different Intensity of Haze in Qingdao, China	XIE Dan-dan, QI Jian-hua, ZHANG Rui-feng (2667)
Comparison of Characteristics and Reactive Oxidative Species of PM _{2.5} in Xi'an, China During Haze and Clean Days	WANG Kun, HAN Yong-ming, Ho Steven Sai Hang, <i>et al.</i> (2679)
Seasonal Variation and Sources of Dicarboxylic Acids and Related Compounds in PM ₁₀ from Mt. Huangshan	MENG Jing-jing, HOU Zhan-fang, ZHANG Er-xun, <i>et al.</i> (2688)
Composition Characteristics and Sources Apportionment of Lanthanoid in PM _{2.5} of Quanzhou	ZHANG Yun-feng, YU Rui-lian, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (2698)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Hazardous Air Pollutants in the Surroundings of Three Petrochemical Industries in Northwest China	XU Ya-xuan, LI Xiao-min, YU Hua-tong, <i>et al.</i> (2707)
VOCs Characteristics and Sources Apportionment in Yixing City During the G20 Summit	ZHANG Lin, ZHANG Xiang-zhi, QIN Wei, <i>et al.</i> (2718)
Agricultural Ammonia Emission Inventory and Its Spatial Distribution in Sichuan Province from 2005 to 2014	FENG Xiao-qiong, CHEN Jun-hui, JIANG Tao, <i>et al.</i> (2728)
Air Pollutant Emission Inventory of Non-road Machineries in Typical Cities in Eastern China	LU Jun, HUANG Cheng, HU Qing-yao, <i>et al.</i> (2738)
Estimation of Health Risk and Enaction of Safety Standards of <i>N</i> -nitrosodimethylamine (NDMA) in Drinking Waters in China	ZHANG Qiu-qiu, PAN Shen-ling, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (2747)
Comparison and Analysis of the Quantitative Methods for Pollutant Sources Load in Groundwater Contamination Risk Assessment	ZHAO Peng, HE Jiang-tao, WANG Man-li, <i>et al.</i> (2754)
Distribution and Sources of <i>n</i> -alkanes in Surface Seawater of Jiaozhou Bay	ZHANG Qian, SONG Jin-ming, PENG Quan-cai, <i>et al.</i> (2763)
Spatial Variations of CO ₂ Degassing Across Water-air Interface and Its Impact Factors in Summer in Guijiang River, China	ZHANG Tao, LI Jian-hong, PU Jun-bing, <i>et al.</i> (2773)
Spatial Distribution Characteristics and Potential Ecological Risk of Antimony and Selected Heavy Metals in Sediments of Duliujiang River	NING Zeng-ping, XIAO Qing-xiang, LAN Xiao-long, <i>et al.</i> (2784)
Distribution Characteristics and Potential Risk of Bisphenol Analogues in Surface Water and Sediments of Lake Taihu	CHEN Mei-hong, GUO Min, XU Huai-zhou, <i>et al.</i> (2793)
Characteristics of Water Extractable Organic Nitrogen from Erhai Lake Sediment and Its Differences with Other Sources	LI Wen-zhang, ZHANG Li, WANG Sheng-rui, <i>et al.</i> (2801)
High-resolution Distribution Characteristics of Phosphorous, Iron and Sulfur Across the Sediment-Water Interface of Aha Reservoir ...	SUN Qing-qing, CHEN Jing-an, WANG Jing-fu, <i>et al.</i> (2810)
Distribution Characteristics of Drugs of Abuse and Their Metabolites in Aqueous Environment of Beijing, China	ZHANG Yan, ZHANG Ting-ting, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> (2819)
Impacts of Rainfall Characteristics and Occurrence of Pollutant on Effluent Characteristics of Road Runoff Pollution	CHEN Ying, WANG Zhao, WU Ya-gang, <i>et al.</i> (2828)
Inhibition of Internal Phosphorus Release in the Black-Odor Channel Under Different Adding Methods of CaO ₂	XU Yao, LI Da-peng, HAN Fei-er, <i>et al.</i> (2836)
Transport of Nitrogen and Phosphorus from Sloping Farmland with Thin Purple Soil Overlying Rocks	XIAN Qing-song, TANG Xiang-yu, ZHU Bo (2843)
Purification of Slightly Salt-alkaline Water Bodies by Microorganism Enhanced Combined Floating Bed	CHEN You-yuan, WU Ya-dong, SUN Ping, <i>et al.</i> (2850)
MgO-Biochar for the Adsorption of Phosphate in Water	WANG Bin-bin, LIN Jing-dong, WAN Shun-li, <i>et al.</i> (2859)
Degradation of <i>N</i> -nitrosodimethylamine by Palladium/ Iron Bimetallic Composite Catalytic Fiber	ZHANG Huan, FU Min, WEI Jun-fu, <i>et al.</i> (2868)
Effects of Goethite, Magnetite and Gypsum on the Anaerobic Degradation of 2,4-Dichlorophenol	KONG Dian-chao, ZHOU Yue-fei, CHEN Tian-hu, <i>et al.</i> (2875)
Transformation of Disinfection Byproduct Precursors During the Wastewater Regeneration Processes	HAN Hui-hui, MIAO Heng-feng, ZHANG Ya-jing, <i>et al.</i> (2883)
Treatment of PTA Wastewater by Modified Anode Microbial Fuel Cell	SUN Jing-yun, FAN Meng-jie, CHEN Ying-wen, <i>et al.</i> (2893)
Selective Inhibition of Rice Straw Extract on Growth of Cyanobacteria and Chlorophyta	SU Wen, CHEN Jie, ZHANG Sheng-peng, <i>et al.</i> (2901)
Cultivation of <i>Spirulina platensis</i> in Digested Piggery Wastewater Pretreated by SBR with Operating Conditions Optimization	CAI Xiao-bo, YU Qiang-qiang, LIU Rui, <i>et al.</i> (2910)
Nitrogen Removal Performance of ANAMMOX Process with K ⁺ Addition in Saline Surroundings	WU Guo-dong, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (2917)
Efficient and Stable Operation of Shortcut Nitrification by Entrapping Ammonia Oxidizing Bacteria	YU Meng-yu, LIU Yi, TIAN Yu-bin, <i>et al.</i> (2925)
Fast Start-up of ANAMMOX and the Spatial Distribution of EPS in ANAMMOX Granules	LI Hui-juan, PENG Dang-cong, CHEN Guo-yan, <i>et al.</i> (2931)
Ammonia Oxidation with Potential Electron Acceptor in ANAMMOX Sludge	LI Xiang, LIN Xing, WANG Fan, <i>et al.</i> (2941)
Ammoniac Waste Gas in-situ Treatment Based on ANAMMOX Process	LIN Xing, WANG Fan, YUAN Yan, <i>et al.</i> (2947)
Extensive Green Roof Substrate Composition Based on Sludge Recycling	SHEN Qing-ran, LI Tian, CAO Yi, <i>et al.</i> (2953)
Short-term Effect of Roxithromycin on Abundance and Diversity of Ammonia-Oxidizing Microorganisms in Activated Sludge	GAO Jing-feng, SUN Li-xin, FAN Xiao-yan, <i>et al.</i> (2961)
Influence of Salinity on Microbial Community in Activated Sludge and Its Application in Simulated Dye Wastewater Treatment	ZHOU Gui-zhong, XU Shuo, YAO Qian, <i>et al.</i> (2972)
Shift of Microbial Communities During the CO ₂ -Brine-Sandstone Interaction Process	WANG Bo-qiang, LI Chen-yang, LU Wei, <i>et al.</i> (2978)
Response of Soil Respiration and Heterotrophic Respiration to Returning of Straw and Biochar in Rape-Maize Rotation Systems	TIAN Dong, GAO Ming, HUANG Rong, <i>et al.</i> (2988)
Effect of Simulated Climate Warming on Microbial Community and Phosphorus Forms in Wetland Soils	TENG Chang-yun, SHEN Jian-guo, WANG Zhong, <i>et al.</i> (3000)
Patterns of Bacterial Community Through Soil Depth Profiles and Its Influencing Factors Under <i>Betula albosinensis</i> Burkill in the Xinjiashan Forest Region of Qinling Mountains	DU Can, XU Chen-yang, WANG Qiang, <i>et al.</i> (3010)
Effects of Microbial Activities on Mercury Methylation in Farmland near Mercury Mining Area	JIA Qin, ZHU Xue-mei, WANG Qi, <i>et al.</i> (3020)
Effect of Sepiolite Application on the Migration and Redistribution of Pb and Cd in Soil Rice System in Soil with Pb and Cd Combined Contamination	FANG Zhi-ping, LIAO Min, ZHANG Nan, <i>et al.</i> (3028)
Application of Amphoteric-Cationic Combined Modification on Phenol Adsorption of Yellow Brown Soil	LIU Wei, MENG Zhao-fu, REN Shuang, <i>et al.</i> (3036)
Bioaccumulation of Heavy Metals in Twigs and Leaves of <i>Abies fabri</i> at Mount Gongga in China; A Comparison Study Between 1999 and 2014	LI Fen, WANG Xun, LUO Ji, <i>et al.</i> (3045)
Subcellular Distribution and Chemical Forms of Heavy Metals in Three Types of Compositae Plants from Lead-Zinc Tailings Area	ZHU Guang-xu, XIAO Hua-yun, GUO Qing-jun, <i>et al.</i> (3054)
Effects of Bentonite Amendment on Detoxification, Heavy Metal Passivation and Estrone Elimination of Sewage Sludge Compost	ZHOU Li-na, CAI Han-zhen, LI Rong-hua, <i>et al.</i> (3061)
Mesophilic and Thermophilic Anaerobic Co-Digestion of Food Waste and Straw	GUO Xiang-lin, ZUO Jian-e, SHI Xu-chuan, <i>et al.</i> (3070)
Basic Features of Combustible Rural Garbage Component and Its Spatial-temporal Difference in China	YAN Zhuo-yi, YUE Bo, GAO Hong, <i>et al.</i> (3078)
Optimization of Promoter and Support for Co-based/zeolites Catalysts in Catalytic Reduction of NO _x by CH ₄	PAN Hua, JIAN Yan-fei, CHEN Ning-na, <i>et al.</i> (3085)