

目次

疫情期间人为源减排对城市大气氧化性的影响	朱剑蓝, 秦墨梅, 朱嫣红, 胡建林 (617)
不同天气形势对南京地区双高污染的输送及潜在源区分析	秦阳, 胡建林, 孔海江 (626)
不同方法判定南京臭氧生成敏感区的差异	陈柑羽, 李勋, 李琳, 秦墨梅, 谢鸣捷, 王鸣, 李婧祎, 胡建林 (635)
2006~2021年夏半年上海臭氧浓度特征及其大气环流背景分析	郑庆峰, 梁萍, 段玉森, 林燕芬, 张宋嘉, 徐卫忠 (645)
基于大气成分观测网的山西省近地面O ₃ 体积分数分布特征	李莹, 王淑敏, 裴坤宁, 闫世明, 孙鸿娉, 张逢生, 高兴艾 (655)
伊宁市夏季大气臭氧生成机制及减排策略	王文婷, 谷超, 李丽明, 李新琪, 郑镇森, 耿春梅, 王晓丽, 杨文 (668)
运城市四季VOCs特征、来源及臭氧形成敏感物种	阴世杰, 刘新翌, 刘亚非, 李晨露, 张晨, 张欢, 王正, 程强 (678)
郑州市秋冬季污染过程中大气VOCs污染特征、来源解析及活性分析	赖梦洁, 张栋, 于世杰, 宋鑫帅, 李晓, 张瑞芹 (689)
郑州市PM _{2.5} 中有机酸的污染特征、来源解析及二次生成	李子涵, 董喆, 尚瑞琪, 孔梓涵, 李晓, 张瑞芹 (700)
中国三大城市群PM _{2.5} 浓度非线性变化分析	吴舒祺, 顾杨旸, 张天岳, 赵文吉 (709)
基于LEAP模型的临港新片区中长期碳排放预测及减排潜力分析	吴琼, 马昊, 任洪波, 郭明星, 陈鹏, 李琦芬 (721)
碳交易背景下中国华北地区碳代谢格局变化	郑宏媚, 沈方, 许光耀, 关欣 (732)
考虑区域特点和车型差异的氢燃料电池汽车全生命周期减碳预测分析	马菁, 蔡旭, 张春梅, 兰利波, 陈轶嵩, 付佩 (744)
我国主要河流水系硝态氮污染特征及定量源解析	韦英怀, 胡敏鹏, 陈丁江 (755)
不同时空尺度下土地利用结构与空间格局对苏州水质的影响	谭娟, 熊丽君, 王卿, 任志文, 朱丹丹, 王敏 (768)
深圳市2015~2021年雨源型河流水质时空变化及其对降雨的响应	韦必颖, 成建梅, 苏晓煜, 程天舜 (780)
河南黄河改道区浅层地下水化学特征与主控污染源解析	王帅, 任宇, 郭红, 曹文庚, 李祥志, 肖舜禹 (792)
北京西山岩溶地下水化学特征及成因分析	郭高轩, 代垠东, 许亮, 朱琳, 欧志亮, 戚琦, 辛宝东 (802)
店埠河流域地表水-地下水水化学特征及其成因分析	郑涛, 秦先燕, 吴剑雄 (813)
张家口地区枯水期地下水水化学特征及其成因机制分析	金爱芳, 殷秀兰, 李长青, 李文娟, 庞菊梅, 金晓媚 (826)
黄河中下游典型抗性细菌及抗性基因污染分布	闵威, 高明昌, 孙绍芳, 宋茜茜, 邱立平 (837)
制药废水中抗生素抗性的污染特征、检测手段和控制方法	彭安萍, 高虎, 张新波 (844)
水体组分对聚苯乙烯纳米颗粒聚沉行为的影响	汤端阳, 郑文丽, 陈关潼一, 陈思莉, 陈尧, 赵晓丽, 汪浩 (854)
富磷废弃钙基生物炭对水体中铅的去除	刘天, 吕思璐, 杜兴国, 程敏, 谢燕华 (862)
壳聚糖改性生物炭的制备及其对水溶液中Cd ²⁺ 的吸附机制	姜凌, 安靖玥, 岳小琼, 李亚雄, 夏秋乐, 祝婷文佳, 柴丽红 (873)
硼掺杂介孔炭吸附四环素的效能与机制	邹震, 许路, 乔伟, 唐茂森, 金鹏康 (885)
磁性含磷油茶壳生物炭对水中磺胺甲噁唑的吸附特性	韩帅鹏, 唐李文, 刘勤, 林家亮, 李晓慢, 程建华, 胡勇有 (898)
广东省高分辨率温室气体排放清单及特征	卢清, 唐明双, 廖彤, 黄志炯, 钟庄敏, 宋佩珊, 沈劲, 张智胜, 梁小明, 孙家仁, 陈来国 (909)
辽河口“退塘还湿”修复区生态系统CO ₂ 交换及其环境调控	刘思琪, 陈虹, 邢庆会, 程浩, 韩建波, 徐雪梅 (920)
生物炭施用两年后对热带地区稻菜轮作土壤N ₂ O和CH ₄ 排放的影响	胡煜杰, 唐瑞杰, 胡天怡, 陈琦琦, 汤水荣, 阮延正, 孟磊 (929)
生物炭改良盐碱地研究与应用进展	魏盈, 焦乐, 张鹏, 刘福德, 肖辉, 董昱辰, 代红文 (940)
免耕对农田土壤团聚体的影响研究: Meta分析	徐艺萍, 饶越悦, 孟艳, 温媛, 孟维伟, 王旭清, 李宗新, 刘开昌, 代红翠 (952)
黔中喀斯特地区典型县域碳储量时空演变及多情景模拟预测: 以普定县为例	李月, 罗红芬 (961)
不同改良剂对酸性紫色土团聚体和有机碳的影响	李越, 徐曼, 谢永红, 王颖, 黄容, 谢军, 王子芳, 高明 (974)
Ca改性生物炭对土壤磷赋存形态影响及稳定化机制	张超, 翟付杰, 单保庆 (983)
秦岭中段不同恢复阶段弃耕农田植物多样性变化及其驱动因素	闫成龙, 薛悦, 王艺菲, 康海斌, 王得祥 (992)
我国典型制药厂污染场地中抗生素的污染特征及生态风险	杨炳彬, 黄争, 赵建亮, 何良英, 刘有胜, 胡立新, 石义静, 应光国 (1004)
广州市土壤多环芳烃污染特征及风险评估	邹子航, 陈莲, 张培珍, 王雨茜, 王振江, 林森, 唐翠明, 罗国庆, 钟建武, 李智毅, 王圆 (1015)
基于源导向的土壤重金属风险评价及管控因子分析	潘泳兴, 陈盟, 王楠楠 (1026)
基于 Monte-Carlo 模拟的湖南省典型工厂周边农田土壤重金属区域潜在生态风险特征及来源解析	罗豪杰, 潘俊, 陈小霞, 张敏, 沈良辰, 李歆, 丁平, 蔡丹, 蔡立梅, 胡国成 (1038)
基于参数优化和蒙特卡罗模拟的砷污染地块健康风险评估	袁贝, 刘虎鹏, 杜平, 陈娟, 张云慧, 张昊 (1049)
基于 APCS-MLR 和 PMF 模型的赤泥堆场周边耕地土壤重金属污染源解析	沈智杰, 李杰芹, 李彩霞, 廖泽源, 梅楠, 罗程钟, 王定勇, 张成 (1058)
PE-Cd 复合污染土壤中 Cd 释放迁移特征及机制	王迪, 徐绍辉, 邵明艳, 林青 (1069)
氯代乙烯的厌氧微生物还原脱氯特性	李伟, 刘贵平, 刘峻, 吕良华, 乔文静, 余欣, 张晓旻, 蒋建东 (1080)
昭通市农田土壤和蔬菜重金属污染评价及相关性分析	张好, 董春雨, 杨海婵, 孙思静, 韩宇, 黄祖志, 张乃明, 包立 (1090)
钝化剂对轻中度镉污染农田的安全利用效果	王晓晶, 张东明, 曹阳, 吕家琰, 代允超 (1098)
氧化石墨烯负载铁锰复合材料对镉污染土壤的钝化修复	袁婧, 吴骥子, 连斌, 袁峰, 孙洪, 田欣, 赵科理 (1107)
关键生育期施加外源灌溉水对水稻镉吸收转运的影响	周霞, 胡雨丹, 周航, 陈琼, 谭文韬, 曾鹏, 辜娇峰, 廖柏寒 (1118)
外源锌对镉胁迫下玉米幼苗生长及根系构型分级的影响	张辉红, 魏畅, 柳海涛, 张静静, 刘芳, 赵颖, 张雪海, 李鸽子, 姜瑛 (1128)
稀土元素铈对镉胁迫下小麦幼苗生长的缓解效应	张静静, 徐正阳, 焦秋娟, 范丽娜, 刘芳, 赵颖, 宋佳, 化党领, 李鸽子, 柳海涛 (1141)
根施伯克氏菌对小麦镉吸收转运的两段式阻控作用	郭佳佳, 王常荣, 刘仲齐, 黄青青, 张长波, 黄永春, 薛卫杰, 孙约兵 (1150)
高密度聚乙烯微塑料与氯噻磺隆对大豆生长和根际细菌群落的复合胁迫效应	胡晓玥, 滑紫微, 姚伦广, 杜丽, 牛秋红, 李玉英, 闫路, 陈兆进, 张浩 (1161)
微塑料的人体富集及毒性机制研究进展	包亚博, 王成尘, 彭吾光, 依代倩, 向萍 (1173)
机器学习在微塑料识别与环境风险评估中的应用研究进展	白润昊, 范瑞琪, 刘琪, 刘勤, 严昌荣, 崔吉晓, 何文清 (1185)
微塑料与农田土壤中典型污染物的复合污染研究进展	侯宇晴, 李冰, 王金花, 宋文慧, 王兰君, 王军, 朱鲁生 (1196)
水中微/纳塑料电化学检测及去除的研究进展	郑伟康, 刘振中, 项晓方 (1210)
基于分布式认知理论的农户面源污染治理支付意愿影响因素	郭晨浩, 李林霏, 夏显力 (1222)

郑州市PM_{2.5}中有机酸的污染特征、来源解析及二次生成

李子涵¹, 董喆², 尚璐琪¹, 孔梓涵¹, 李晓¹, 张瑞芹^{1*}

(1. 郑州大学生态与环境学院, 郑州 450001; 2. 郑州大学化学学院, 郑州 450001)

摘要: 大气颗粒物中的有机酸广泛参与大气中的各种物理化学反应, 对二次有机气溶胶和霾的形成贡献极大, 因此分析颗粒物中有机酸的浓度分布特征、评估其污染来源、探究其二次生成, 对深入研究有机气溶胶及其二次转化具有重要意义. 在郑州市不同季节采集大气细颗粒物(PM_{2.5})样品, 识别并定量二元酸类、脂肪酸类和树脂酸类有机酸共30种, 探究其浓度分布特征、季节变化、来源贡献及二次生成. 定量的二元酸类以丙二酸(di-C₃)和琥珀酸(di-C₄)含量最为丰富, 并且表现出明显的季节变化特征: 夏季 > 秋季 > 冬季 > 春季; 脂肪酸类表现出明显的双峰优势, 以棕榈酸和硬脂酸(C₁₈)最为丰富, 季节变化特征为冬季最高, 春季最低. 利用主成分分析结合多元线性回归(MLR)方法对郑州市PM_{2.5}中的有机酸进行来源解析, 结果表明, 35%的有机酸来自于燃烧源和交通源, 24%来自于烹饪源, 23%来自于二次生成以及17%来自于天然源. 利用标记物种的比值(如di-C₃/di-C₄、F/M和C_{18:1}/C₁₈)探究有机气溶胶二次形成及其老化过程. 结果表明, 夏季光化学反应剧烈, 有机气溶胶老化或二次生产比例较高, 冬季光化学反应较弱, 有机气溶胶老化程度较低. 采用相关性分析与MLR相结合的方法, 量化了气相氧化和液相氧化对二元酸形成的相对贡献, 气相氧化在采样过程中起主导作用, 占比为58%, 特别是夏季, 占总二次转化的61%.

关键词: 二元酸; 脂肪酸; 二次有机气溶胶; 二次生成; 气相氧化

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2024)02-0700-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.202301111

Pollution Characteristics, Sources, and Secondary Generation of Organic Acids in PM_{2.5} in Zhengzhou

LI Zi-han¹, DONG Zhe², SHANG Lu-qi¹, KONG Zi-han¹, LI Xiao¹, ZHANG Rui-qin^{1*}

(1. School of Ecology and Environment, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. College of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Organic acids in atmospheric particulate matter are widely involved in various physical and chemical reactions in the atmosphere and contribute greatly to the formation of secondary organic aerosols and haze pollutions. Therefore, the concentration distribution characteristics, sources, and secondary formation of organic acids in particulate matter are of great significance for further investigation of organic aerosols and their secondary transformation. Fine particulate matter (PM_{2.5}) samples were collected in Zhengzhou, and three types of organic acids, including dicarboxylic acids, fatty acids, and resin acids, were analyzed to explore their species distribution, seasonal variations, source contribution, and secondary generation. Malonic acid (di-C₃) and succinate acid (di-C₄) were the most abundant in the identified dicarboxylic acids, which showed obvious seasonal variations in the order of summer > autumn > winter > spring. Fatty acids had the highest concentration in winter and the lowest concentration in spring, showing obvious bimodal advantages, with the most abundant compounds being palmitic acid and stearic acid (C₁₈). Principal component analysis and multiple linear regression (MLR) were used to analyze the source of organic acids in PM_{2.5} in Zhengzhou; the results showed that 35% of the organic acids came from combustion and traffic sources, 24% from cooking sources, 23% from secondary formation, and 17% from natural sources. The ratios of the selected marker species (i. e., di-C₃/di-C₄, F/M, and C_{18:1}/C₁₈) were used as tracers for the secondary formation of the organic aerosol and its aging process. The results showed that the photochemical reaction was intense in summer, and the proportion of organic aerosol aging or secondary production was high, whereas the photochemical reaction was weak in winter, and the aging degree of organic aerosol was low. Correlation analysis and MLR were used in combination to quantify the relative contribution of gas-phase oxidation and liquid-phase oxidation to dicarboxylic acid formation, and the results showed that gas-phase oxidation played a dominant role in the sampling period (accounting for 58%), especially in summer (61%).

Key words: dicarboxylic acids; fatty acid; secondary organic aerosol; secondary generation; gas-phase oxidation

有机气溶胶是大气细颗粒物(PM_{2.5})的重要组成部分^[1], 其中有机酸是构成有机气溶胶的重要极性化合物, 主要组分包括二元酸、脂肪酸和树脂酸等^[2,3]. 气溶胶中有机酸能引起辐射强度变化, 同时对颗粒物的吸湿性、大气能见度、气候以及人体健康也有重要影响^[4-6]. 由于有机酸广泛参与各种大气化学和物理过程^[7], 探索有机酸的污染特征和形成机制有助于理解大气有机气溶胶的化学性质及二次有机气溶胶(SOA)的形成机制, 对大气污染的防治具有重要意义.

有研究表明, 二元酸和脂肪酸表现出较为明显的季节变化规律^[8,9], 但是不同地区的城市中有有机酸的季节变化不同, 如北京^[10]和重庆^[11]PM_{2.5}中的有机酸表现为夏高春低, 而上海则是春高夏底^[12]. 有机酸的来源主要分为一次排放和二次生成, 其种类不同,

收稿日期: 2023-01-17; 修订日期: 2023-05-04

基金项目: 郑州市PM_{2.5}与O₃协同控制监测项目(20220347A); 国家重点研发计划项目(2017YFC0212403)

作者简介: 李子涵(1996~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气PM_{2.5}中有机物的来源与二次生成, E-mail: 614667674@qq.com

* 通信作者, E-mail: rqzhang@zzu.edu.cn

来源也存在差异. 脂肪酸主要来自于燃煤排放、生物质燃烧、烹饪、高等植物蜡排放和汽车尾气等一次来源^[13-17]. 树脂酸主要来自木柴燃烧、生物质和化石燃料燃烧等一次来源^[3,9]. 二元酸主要来自于不饱和脂肪酸、挥发性有机物、芳香烃类化合物的氧化等途径的二次生成^[18,19]. 二元酸作为 SOA 中的高度氧化组分, 对其二次生成过程的研究有助于理解 SOA 的性质和形成机制. 例如, Kawamura 等^[20,21]发现丙二酸与琥珀酸(di-C₃/di-C₄)和马来酸与富马酸(M/F)的比值反映光化学反应的强度与气溶胶老化程度, Wu 等^[22]发现了二元酸与环境氧化剂和前体之间的相关性, 认为气相光化学氧化和液相氧化是二元酸的主要来源, Yu 等^[23]研究两种氧化过程的相对贡献, 认为冬季霾事件发生期间, 颗粒物表面的吸湿性促进了有机酸的液相氧化, 而 Li 等^[24]发现在温暖时间气相光化学氧化对天津市二元酸的贡献更大. 以上研究大多集中在发达国家以及中国京津冀、长三角和珠三角地区, 在面临严重 PM_{2.5} 污染问题的中原城市研究较少. 郑州是河南省的省会, 也是全国综合性交通枢纽, 污染物排放量大. 虽 2020 年郑州市空气质量综合指数已退出全国后 20 位, 但郑州地区依旧面临着严重的 PM_{2.5} 污染问题^[25]. 现有对郑州市大气研究多集中在对 PM_{2.5} 全组分、多环芳烃和挥发性有机化合物上^[26-28], 对有机酸的研究较少, 在不同环境条件下的浓度水平、分布特征及其对 SOA 影响的研究更为稀少.

本研究在郑州不同季节采集了 PM_{2.5} 样品, 测定了 30 种有机酸, 探究有机酸污染特征和季节变化, 识别有机酸的主要来源, 分析气相氧化和液相氧化对有机酸二次生成的贡献, 讨论其二次生成对 SOA 的影响, 以期对郑州市大气环境中有机污染物的精准防控提供有效的科学支撑.

1 材料与方法

1.1 样本采集

采样点位于郑州大学主校区协同创新中心 4 层的平台上, 如图 1 所示. 西面为西四环路的主要交通道路, 周围多为居民居住区域, 附近有燃煤发电厂. 采集 PM_{2.5} 的仪器为大流量仪器(TE-6070D, 流量 1.13 m³·min⁻¹), 滤膜为石英滤膜. 在采样期间, 共获得了 129 个有效样品.

1.2 样品前处理

使用加速溶剂萃取器(BASE-26, 北京宝德)进行萃取, 二氯甲烷和甲醇的混合溶液(3:1, 体积比)作为萃取试剂. 使用全自动氮吹仪(QZDJT-12S, 杭州聚同)进行氮吹浓缩. 每份样品加入内标混合溶液, 使

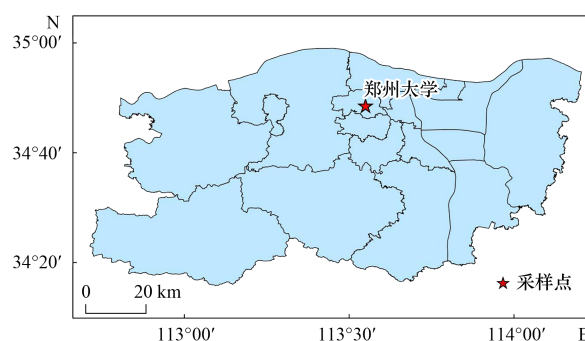


图 1 本研究采样点位置示意

Fig. 1 Location of the sampling site in this study

用二氯甲烷定容, 接着将样品溶液进行衍生化处理, 具体实验步骤见文献[29].

1.3 化学组分分析

使用气相色谱-质谱(GC-MS, Agilent 7890GC/7000MS)联用仪测定样品中的有机酸. 目标化合物对照标准样品的保留时间和质谱图进行定性, 通过标准曲线-内标法进行定量. 色谱柱型号为 HP-5MS 毛细柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm), 载气为高纯氦气(纯度≥99.99%). 气相色谱的分析条件设置: 进样口温度 300 °C, 自动进样器不分流模式进样, 进样量 1 μL. 初始温度 60 °C 停留 10 min, 以 10 °C·min⁻¹ 的速度升温至 300 °C, 保持 60 min^[29]. 配制 7 个呈梯度的标准品浓度, 加入相同浓度的内标绘制工作曲线, 进行线性回归. 此次测定的有机物工作曲线的平方相关系数 R² 均能达到 0.99 以上.

使用 O₃ 分析仪测量(Model 49i, Thermo Fisher Scientific, USA)测量分析 O₃ 浓度; 自动气象台(QXZ 1.0, 中国)观测气象参数: 大气压(p)、温度(T)、相对湿度(RH)、风向(WD)和风速(WS); 使用碳气溶胶分析仪(Sunset Lab Inc Model, 美国)测定样品中的 OC 和 EC, 并使用热光透射法和 NIOSH870 升温程序分析.

1.4 分析方法

本研究采用主成分分析和多元线性回归(PCA/MLR)对郑州市有机酸及相关成分的来源进行了识别, 由 IBM SPSS 统计软件执行. PCA 能有效提取影响污染物变化的因素, 已被广泛应用于污染物的来源研究. 其目的是用最少的因素中表示有机酸数据的总变异变性. 因子提取基于特征值(>1), 选择 Varimax 进行旋转, 使初始矩阵易于解释, 采用绝对主成分得分进行 MLR 来量化每个来源的贡献^[30].

2 结果与讨论

2.1 气象数据、OC 和 PM_{2.5}

从图 2(a)中可以看出, 夏季的温度和相对湿度

都较高,春季的温度和相对湿度与秋季相当,冬季的温度和相对湿度较低.从图2(b)可以看出,PM_{2.5}和OC的变化趋势基本一致, $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 在22~254 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 之间,平均值±标准偏差为(79±41) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,夏季、秋季、冬季和春季分别是国家《环境空气质量标准》

(GB 33095-2012)日均二级标准限值(75 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)的0.7、1.1、1.4和0.9倍,说明冬季郑州PM_{2.5}污染最严重,这是由于冬季温度低[(2.9±3.5)°C],集体供暖和农村生物质取暖等导致冬季污染物排放量大,加上气象条件不利于污染物的扩散导致的.

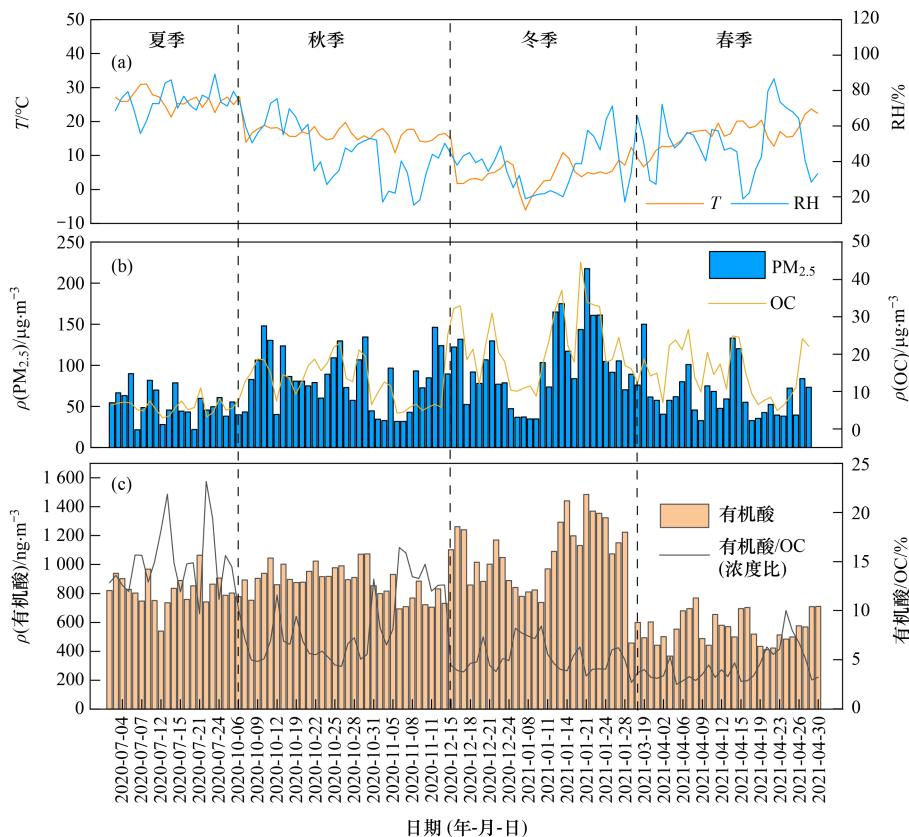


图2 采样期间各物种浓度变化

Fig. 2 Concentration changes in each species during the sampling period

有机酸浓度和有机酸与OC的比值的时间变化如图2(c)所示. $\rho(\text{有机酸})$ 在冬季[(1 080.2±231.4) $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$]达到最高.Kawamura等提出有机物质与OC的比值可以用来反映有机气溶胶的氧化程度^[20].有机酸/OC的变化趋势为夏季最高,表明夏季的有机气溶胶的氧化程度高,进一步表明郑州市夏季二次生成的比例较高.

2.2 有机酸的污染特征

2.2.1 二元酸

本研究中共检测出二元酸10种,包括8种饱和二元酸(丙二酸至癸二酸,di-C₃~di-C₁₀)和2种不饱和二元酸(马来酸和富马酸,M和F), $\rho(\text{二元酸})$ 变化范围为108.7~441.6 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$,平均值为(262.0±74.3) $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$.从表1可以二元酸有明显的季节变化特征:夏季>冬季>秋季>春季. $\rho(\text{二元酸})$ 夏季最高,为(329.7±58.5) $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$,这与Yu等^[10]在北京的研究结果一致.在夏季,较高的温度和相对湿度、较强的太阳辐射和更多的大气氧化剂有利于二元酸的

生成^[31].

二元酸在四季分物种的浓度变化如图3(a)所示,可以看出丙二酸是最丰富的二元酸,高于di-C₄~di-C₁₀,这与以往研究结果相似^[32].丙二酸(di-C₃)可由琥珀酸(di-C₄)经光化学氧化生成^[20],在夏季浓度最高,其次是秋季和春季.壬二酸可由生物不饱和脂肪酸如油酸氧化生成^[33],它的浓度值在夏季最高.在冬季琥珀酸是含量最高的二元酸,其次是马来酸,马来酸来源于芳香挥发性有机物如苯和甲苯的大气氧化^[18]和人为活动排放^[34],所以推断冬季马来酸浓度高是由于郑州冬季采取集体供暖,燃煤排放较高,引发了严重的芳香族SOA污染.

2.2.2 脂肪酸

本研究中共检测出脂肪酸共16种,其中饱和脂肪酸11种:C₆~C₃₀;不饱和脂肪酸5种:棕榈油酸(C_{16:1})、油酸(C_{18:1})、亚麻酸(C_{18:3})、亚油酸(C_{18:2})和蒎酮酸. $\rho(\text{脂肪酸})$ 变化范围为242.5~966.0 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$.冬季的 $\rho(\text{脂肪酸})$ 为(700.3±136.5) $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$,

表 1 采样期间郑州市 PM_{2.5} 中有机酸及其相关成分的浓度平均值
Table 1 Average concentration of organic acids and their related components in PM_{2.5} of Zhengzhou during the sampling period

种类	名称	夏季	秋季	冬季	春季
二元酸/ng·m ⁻³	丙二酸(di-C ₃)	128.3 ± 21.4	87.5 ± 14.3	42.0 ± 13.9	57.9 ± 16.8
	琥珀酸(di-C ₄)	51.5 ± 10.0	42.5 ± 7.5	56.6 ± 10.3	30.5 ± 11.4
	戊二酸(di-C ₅)	27.9 ± 7.2	30.9 ± 8.2	20.9 ± 8.3	13.9 ± 6.4
	肥酸(di-C ₆)	24.6 ± 7.0	14.3 ± 6.1	17.5 ± 7.0	11.3 ± 4.6
	庚二酸(di-C ₇)	11.1 ± 3.9	11.8 ± 5.5	13.8 ± 4.8	6.0 ± 3.8
	木栓酸(di-C ₈)	9.1 ± 3.4	7.5 ± 4.3	10.6 ± 5.7	4.6 ± 2.9
	壬二酸(di-C ₉)	30.8 ± 4.9	25.5 ± 7.5	26.0 ± 11.0	26.0 ± 7.3
	癸二酸(di-C ₁₀)	5.3 ± 2.3	4.1 ± 2.5	15.1 ± 9.4	4.2 ± 2.5
	富马酸(M)	21.2 ± 5.3	25.6 ± 4.3	48.8 ± 9.8	18.3 ± 7.8
	马来酸(F)	19.9 ± 8.3	15.5 ± 6.2	26.0 ± 9.5	14.2 ± 9.1
二元酸		329.6 ± 58.5	265.1 ± 55.0	277.0 ± 62.9	186.8 ± 52.0
脂肪酸/ng·m ⁻³	己酸(C ₆)	27.1 ± 5.9	35.4 ± 8.5	41.4 ± 13.5	25.7 ± 8.4
	辛酸(C ₈)	14.0 ± 5.9	12.1 ± 7.4	16.4 ± 8.1	9.6 ± 4.7
	癸酸(C ₁₀)	8.8 ± 3.9	9.5 ± 4.7	14.8 ± 6.7	7.7 ± 3.8
	十二酸(C ₁₂)	16.9 ± 7.1	17.7 ± 6.7	21.2 ± 9.6	15.5 ± 8.8
	十四酸(C ₁₄)	9.9 ± 4.3	11.9 ± 5.6	14.5 ± 7.2	9.0 ± 4.4
	十六酸(C ₁₆)	97.8 ± 15.4	98.9 ± 19.6	122.9 ± 12.2	74.6 ± 7.7
	十八酸(C ₁₈)	92.2 ± 7.7	79.8 ± 13.9	77.4 ± 26.6	52.2 ± 10.4
	二十酸(C ₂₀)	20.5 ± 7.1	25.0 ± 6.9	36.0 ± 12.3	17.0 ± 5.4
	二十二酸(C ₂₂)	18.5 ± 6.5	20.1 ± 7.9	28.5 ± 14.1	18.3 ± 7.9
	二十四酸(C ₂₄)	10.3 ± 3.6	13.1 ± 4.6	19.0 ± 5.7	11.7 ± 5.2
	三十酸(C ₃₀)	8.6 ± 2.1	12.5 ± 5.6	16.2 ± 7.0	9.4 ± 4.2
	饱和脂肪酸	324.6 ± 52.4	336.0 ± 56.6	408.3 ± 92.3	250.8 ± 61.5
	棕榈酸(C _{16:1})	19.6 ± 6.0	24.2 ± 6.7	35.2 ± 12.1	17.6 ± 6.2
	油酸(C _{18:1})	28.9 ± 6.7	55.5 ± 4.8	70.4 ± 13.2	19.4 ± 4.4
不饱和脂肪酸	亚麻酸(C _{18:3})	38.6 ± 6.0	58.1 ± 19.1	107.6 ± 16.5	24.8 ± 8.0
	亚油酸(C _{18:2})	23.1 ± 3.6	28.1 ± 10.5	47.8 ± 6.2	16.6 ± 6.6
	棕榈酸	11.8 ± 2.1	26.1 ± 5.4	31.0 ± 18.7	5.5 ± 1.9
	不饱和脂肪酸	122.1 ± 21.7	192.0 ± 44.2	292.0 ± 59.0	83.9 ± 23.5
脂肪酸		446.7 ± 53.7	528.0 ± 69.4	700.3 ± 136.5	334.6 ± 62.7
树脂酸/ng·m ⁻³	海松酸	19.8 ± 4.4	24.1 ± 10.3	31.3 ± 15.6	9.8 ± 5.5
	松香酸	12.5 ± 2.9	20.7 ± 6.0	25.5 ± 15.3	12.4 ± 4.6
	脱氢松香酸	12.8 ± 4.7	23.1 ± 6.0	28.2 ± 14.8	6.5 ± 4.1
	异海松酸	10.2 ± 4.9	12.5 ± 4.7	17.9 ± 10.3	3.6 ± 2.0
	树脂酸	55.2 ± 16.7	80.4 ± 26.4	102.9 ± 55.1	32.3 ± 15.6
碳质组分 / μg·m ⁻³	OC	5.9 ± 1.8	12.2 ± 5.7	23.3 ± 11.2	15.2 ± 6.5
	EC	1.1 ± 0.5	2.2 ± 0.8	2.4 ± 0.8	1.6 ± 0.5
	SOC	2.3 ± 1.0	6.4 ± 4.0	13.4 ± 9.7	5.7 ± 5.2

明显高于其他 3 个季节。

从表 1 中可以看出脂肪酸表现出的季节变化特征为：冬季 > 秋季 > 夏季 > 春季。从图 3(b)可以看出饱和脂肪酸(C₆ ~ C₃₀)显示出较强的双峰优势，最丰富的脂肪酸为棕榈酸和硬脂酸，浓度分别为(98.4 ± 22.8) ng·m⁻³和(71.6 ± 22.2) ng·m⁻³。这与武汉和印度分布模式非常相似^[8,16]。长链脂肪酸二十二烷酸(C₂₂)和二十四烷酸(C₂₄)，它们来自于陆生高等植物^[35]，冬季表现出更高的浓度。C₂₀以下脂肪酸的主要来源包括生物来源的细菌代谢，以及人为来源，如汽车尾气、煤炭燃烧和烹饪排放^[36]，本研究中 C₂₀ 以下的 ρ(饱和脂肪酸)的平均值为(287.6 ± 77.8) ng·m⁻³，C₂₂ 以上的脂肪酸来源于高等植物蜡排放^[37]，其浓度平均值为(26.3 ± 11.5) ng·m⁻³。本研究中 C_{≤20}/C_{>22} 在夏、秋、冬和春四季的值分别为 15.9、13.9、10.8 和 11.2。夏季 C_{≤20}/C_{>22} 的值远高于其他季节，这可能是由于夏天温度高细菌活动强烈所致。冬季 C_{≤20}/C_{>22} 的值较低的原因为落叶经过风蚀后排放出大量高碳数脂肪酸^[38]。

郑州市 ρ(不饱和脂肪酸)变化范围为 48.7 ~ 441.5 ng·m⁻³，油酸是颗粒物中浓度较高的不饱和脂肪酸，主要来源于烹饪油烟的排放^[15]，它在大气环境

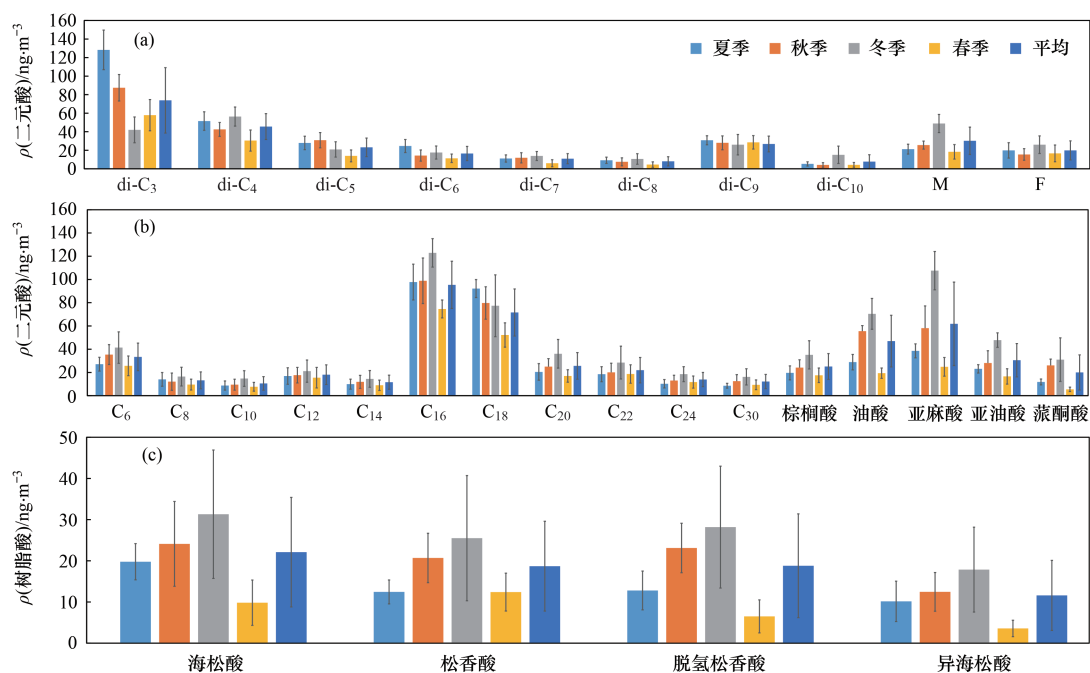


图3 有机酸单体的四季浓度变化

Fig. 3 Seasonal variation in the concentrations of organic acids

中极不稳定,容易和空气中的氧化剂发生反应,生成硬脂酸^[39],另一条转化途径是经光化学氧化最终生成壬二酸^[40]. 本研究中,油酸在夏季和春季浓度低($28.9 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $19.4 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$),可能是由于发生了光化学反应,转化为硬脂酸或壬二酸.

2.2.3 树脂酸

本研究中检测出郑州地区树脂酸4种, ρ (树脂酸)的变化范围为: $11.4 \sim 253.2 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$,平均值为 $(71.1 \pm 44.3) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$. 从表1中可以看出,树脂酸季节变化特征为:冬季>秋季>夏季>春季. 从图3(c)中可以看出树脂酸中 ρ (海松酸)最高,年平均值为 $(22.1 \pm 13.3) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, ρ (异海松酸)最低,为 $(11.6 \pm 8.5) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$. 由木质素热解和植物燃烧释放的树脂酸(如脱氢松香酸)可作为生物质燃烧的示踪剂^[41]. 郑州市 ρ (脱氢松香酸)的年平均值为 $(18.8 \pm 12.6) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$,高于北京地区($15.0 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$)和加德满都山谷地($13.8 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$)^[4]. 这可能由于河南是粮食大省,受到麦秆燃烧的影响所导致的. 脱氢松香酸在冬季和秋季浓度最高,说明生物质燃烧是 $\text{PM}_{2.5}$ 中树脂酸的重要一次来源,在冬季和秋季贡献较大.

2.3 主成分分析

本研究共解析了4个因子,解释了总方差的81.8%,结果展示在表2中.

因子1被富马酸、低碳数脂肪酸 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ 和树脂酸大量负载,因此这个因素主要代表燃烧源(燃煤排放和生物质燃烧)和交通源^[13,14,17]. 因子2被 $\text{C}_{16:1}$ 、 $\text{C}_{18:1}$ 、 $\text{C}_{18:2}$ 、 $\text{C}_{18:3}$ 和萜酮酸等不饱和脂肪酸大量负载,

与烹饪产生的油烟有关^[45],因此这个因子代表烹饪源. 因子3被与光化学反应有关的二元酸中的 di-C_3 、 di-C_4 、 di-C_5 、 di-C_6 、 di-C_7 、 di-C_8 和 di-C_9 大量负载,且因子3与相对湿度($r = 0.41, P < 0.01$)和 O_3 浓度($r = 0.50, P < 0.01$)呈正相关,表明与气相光化学氧化和液相氧化反应过程密切相关,因此,因子3被确定为二次来源^[20]. 因子4被高碳数的饱和脂肪酸 $\text{C}_{20} \sim \text{C}_{30}$ 大量负载,因此被认为与植物蜡排放有关^[16].

为了定量每种来源对单个有机酸的贡献,利用多元线性回归方法进行了探究,结果如图4所示. 郑州市63%的低碳数饱和脂肪酸 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ 和57%的树脂酸来自于燃烧源和交通源,烹饪油烟对不饱和脂肪酸的贡献约为60%,天然高等植物蜡对高碳数的脂肪酸 $\text{C}_{20} \sim \text{C}_{30}$ 的贡献为65%,约70%的饱和二元酸来自于二次生成. 总体上,燃烧源和交通源对郑州市有机酸的贡献率最高,为35%,其次是贡献率为24%的烹饪源、23%的二次源和17%的天然源.

2.4 有机酸的二次生成

本研究中的有机酸的季节变化及其PCA结果表明,二次生成过程是二元酸重要来源. 为了研究二元酸二次生成过程及其对SOA的影响,选择了6种可能对其有影响的因素. 分别是 T 、 RH 、 p 、 WS 、 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度和 O_3 浓度. 温度是影响化学反应速率的关键因素,也会影响气溶胶前驱体的吸收^[42],风速可以通过改变大气扩散能力来影响SOA前驱体的浓度,从而影响有机酸的二次生成速率^[43],相对湿度对有机酸的主要形成机制之一液相氧化有显著影响^[44],压力也

表2 郑州市有机酸PCA分析结果
Table 2 Results of PCA analysis of organic acids in Zhengzhou

项目	因子			
	1	2	3	4
方差/%	49.28	15.73	10.24	6.52
di-C ₃	0.17	-0.52	0.52	-0.31
di-C ₄	0.33	0.42	0.63	0.15
di-C ₅	0.09	-0.03	0.85	-0.08
di-C ₆	0.08	-0.01	0.92	-0.09
di-C ₇	0.11	0.35	0.85	0.05
di-C ₈	0.11	0.25	0.85	0.15
di-C ₉	0.01	-0.10	0.86	-0.09
di-C ₁₀	0.32	0.62	0.43	0.09
M	0.56	0.63	0.03	0.32
F	0.84	0.19	0.14	0.23
C ₆	0.87	0.33	0.09	0.15
C ₈	0.60	0.01	0.30	0.34
C ₁₀	0.86	0.29	0.05	0.16
C ₁₂	0.91	0.04	0.01	0.13
C ₁₄	0.91	0.12	-0.03	0.13
C ₁₆	0.68	0.50	0.25	0.23
C ₁₈	0.73	0.06	0.37	-0.02
C ₂₀	0.28	0.37	-0.02	0.82
C ₂₂	0.24	0.10	-0.04	0.90
C ₂₄	0.18	0.30	-0.02	0.85
C ₃₀	0.25	0.21	-0.06	0.88
C _{16:1}	0.28	0.83	0.04	0.09
C _{18:1}	0.31	0.84	0.09	0.22
C _{18:3}	0.24	0.90	0.11	0.28
C _{18:2}	0.22	0.88	0.04	0.25
琥珀酸	0.46	0.68	0.11	0.14
海松酸	0.88	0.35	0.17	0.16
松香酸	0.87	0.33	0.01	0.17
脱氢松香酸	0.81	0.46	0.12	0.17
异海松酸	0.84	0.40	0.15	0.16

是影响化学反应的因素之一^[45], O₃浓度是代表气相光化学氧化能力的指标^[10], 而PM_{2.5}浓度也会影响SOA的浓度水平^[23]. 本文计算了指示性有机酸的比值(di-C₃/di-C₄、M/F、di-C₆/di-C₉、C_{18:1}/C₁₈)和其潜在影响因素的相关性(皮尔逊相关性), 结果如图5所示.

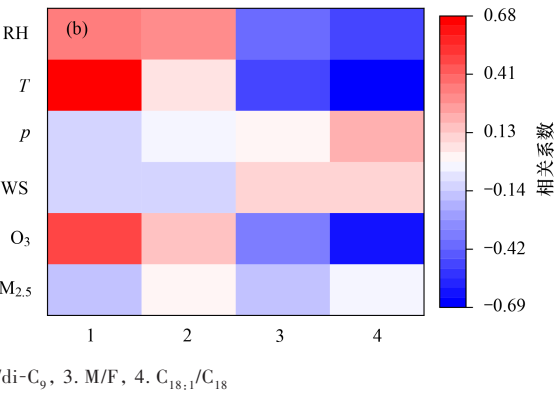
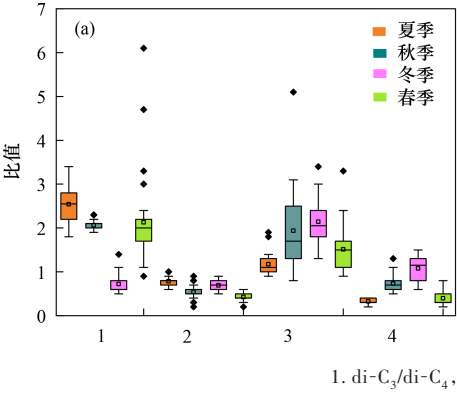


图5 4个季节指示性有机酸的特征比值及它们与气象数据、PM_{2.5}和O₃的相关性

Fig. 5 Indicator ratios of the indicated organic acids for the four seasons and their correlations with meteorological data, PM_{2.5}, and O₃

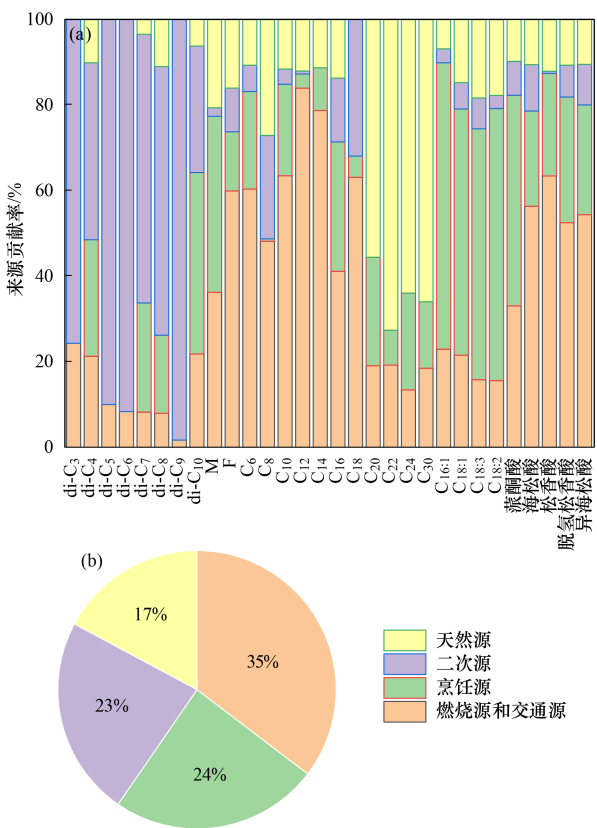


图4 郑州市单体有机酸的来源贡献和每个来源对总有机酸的贡献占比

Fig. 4 Source contribution of monomer organic acids and the contribution of each source to the total organic acids in Zhengzhou

大气中琥珀酸可通过光化学反应生成丙二酸, di-C₃/di-C₄被认为是反应光化学氧化强弱的指标^[20], 本次所采集的环境样品中, di-C₃/di-C₄介于0.5~6.1之间, 平均值为1.8±0.8, 高于上海(1.1)^[12]、北京(0.8)^[3]和东京(1.5)^[20], 说明郑州市光化学反应强烈. 从图5可以看出di-C₃/di-C₄的季节变化在夏季和春季值较高(2.5±0.4、2.1±0.1), 冬季最低(0.7±0.2), 且与T、O₃和RH呈正相关(图5). 说明夏季温度高、氧化剂浓度大以及湿度大的情况下, 光化学反应强烈, 冬季较低可能是光化学反应在不利的气象

条件和霾事件中受到抑制所导致的。

马来酸在强烈的太阳辐射下可以转化为富马酸,油酸受温度、光学氧化剂浓度的影响,易被氧化为硬脂酸,因此, M/F 和 $C_{18:1}/C_{18}$ 通常可指示气溶胶的老化程度,比值越小,老化程度越高^[21,39]。郑州市夏季、秋季、冬季、春季 M/F 和 $C_{18:1}/C_{18}$ 的值如图 5 所示,可以看出夏季、春季气溶胶老化较高,冬季最低,且 M/F 和 $C_{18:1}/C_{18}$ 与 O_3 、 RH 呈显著负相关(图 5),说明夏季、春季温度高,相对湿度大,臭氧浓度高,以上因素共同促进了气溶胶的老化。春季老化程度高于秋季,冬季温度低,相对湿度小,臭氧浓度低,不利于二次生成,气溶胶老化程度低。

己二酸主要由人为源排放的环己烯的氧化产生,壬二酸主要由生物源不饱和脂肪酸的氧化产生,己二酸与壬二酸的质量浓度比值越高说明有机气溶胶中人为 SOA 的贡献越大^[24]。在观测过程中,郑州市的 $di-C_6/di-C_9$ 的范围为 0.2 ~ 1.3,平均值为 0.6 ± 0.2 ,低于重庆(1.31)^[11]、东京(0.83)^[20],高于北京 $PM_{2.5}$ 样品(0.36)^[10],这说明郑州大气细粒子中人为 SOA 的贡献比东京和重庆低,比北京高。这可能是因为郑州属于中原城市群,冬季采取集体供暖等原因导致的。 $di-C_6/di-C_9$ 与气象条件、 $PM_{2.5}$ 和 O_3 的相关性并不明显(图 5)。夏季和冬季的 $di-C_6/di-C_9$ (0.8 ± 0.1 和 0.7 ± 0.2) 的比值高于其他季节,说明在夏季和冬季人为 SOA 的贡献大于其他季节。

为了更加深入地讨论有机酸的二次生成,将有机酸的浓度通过 OC 浓度进行归一化^[46],以消除大气稀释效应,更好阐明二次生成率。对二元酸/OC 与其可能的影响因素进行了相关性分析(以下二元酸选择的是 PCA 结果中来自于二次生成的 7 种二元酸,

$di-C_3 \sim di-C_9$)。选择了 5 种可能对二元酸二次形成有影响的因素,包括 T 、 WS 、 RH 、 p 和 O_3 浓度。其中, T 、 RH 和 O_3 浓度和二元酸/OC 有显著相关性。因此,选取上述 3 个因素进行多元线性回归分析,结果如表 3 所示。因为在模型 2 中, T 的显著性大于 0.05,说明模型 2 没有实际意义,所以选择模型 1 作为本次研究中的最优方程, O_3 和 RH 作为独立自变量。 O_3 和 RH 的显著性水平均低于 0.05,说明两者对因变量(二元酸/OC)均有显著影响。

表 3 整个采样期间二元酸/OC 与 T 、 RH 及 O_3 浓度多元回归分析

Table 3 Multiple regression analysis of dicarboxylic acids/OC and temperature, relative humidity, and ozone concentration throughout the sampling period

模型	项目	回归系数	标准错误	显著性	Tolerance	VIF	R ²
1	常量	-7.05	3.98	0.08			
	O_3	0.28	0.06	0.00	0.71	1.40	0.40
	RH	0.26	0.09	0.00	0.71	1.40	
2	常量	-6.83	3.97	0.09			
	O_3	0.22	0.07	0.00	0.41	2.42	0.41
	RH	0.22	0.09	0.02	0.63	1.60	
	T	0.38	0.29	0.19	0.37	2.70	

以 O_3 的浓度与回归系数的乘积代表气相氧化的贡献, RH 与回归系数的乘积代表液相氧化的贡献,计算了郑州市 $PM_{2.5}$ 中气相氧化和液相氧化的相对贡献,结果如图 6 所示。在整个采样过程中,二次生成在夏季贡献最高,气相氧化与液相氧化贡献值在夏季也均为四季最高,其次是春季和秋季,冬季二次生成贡献最低,这可能是因为郑州市冬季灰霾天气时常发生^[25],抑制了气相氧化, Xu 等^[47]研究表明水磷酶氧化是液相氧化的主要反应,而冬季较低的温度和

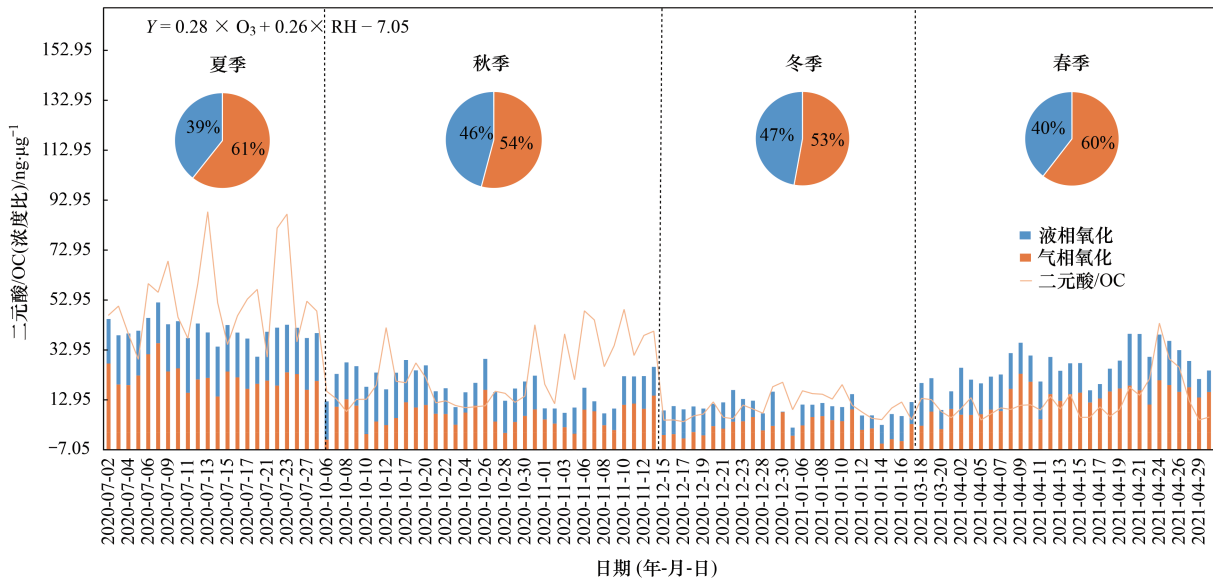


图 6 二元酸/OC 和气相氧化与液相氧化相对贡献的时间变化

Fig. 6 Temporal change in dicarboxylic acids/OC and the relative contributions of gas-phase oxidation and liquid-phase oxidation

相对湿度也不利于液相氧化,这也是气溶胶夏季、春季老化程度高,冬季最低的原因。气相氧化和液相氧化对郑州市二元酸的生成均有显著贡献,这与 Yu 等^[23]研究的结果相似。其中,气相氧化是整个研究阶段的主要氧化过程,特别是在夏季和春季,占比为 61% 和 60%,明显高于液相氧化的占比,这也与 di-C₃/di-C₄ 在夏季、春季比值最高相一致,进一步证实了强烈的太阳辐射和高温有利于光化学氧化的发生^[24],在秋季和冬季气相氧化(54% 和 53%)均略高于液相氧化。

3 结论

(1) 郑州市饱和二元酸存在明显的季节变化规律,夏季最高春季最低, M 的浓度变化特征表明,冬季郑州存在严重的芳香族 SOA 污染。

(2) 郑州市饱和脂肪酸和树脂酸浓度在冬季最高,春季最低。不饱和脂肪酸浓度低于饱和脂肪酸,饱和脂肪酸呈明显双峰优势,主峰碳为 C₁₆ 和 C₁₈, C₁₆/C₁₈ 的比值在冬季达到最高,说明机动车排放是 PM_{2.5} 中脂肪酸的重要一次来源。树脂酸中的脱氢松香酸在冬季和秋季浓度最高,说明生物质燃烧是 PM_{2.5} 中树脂酸的重要一次来源。

(3) 利用 PCA-MLR 模型探究有机酸的来源,结果表明:燃烧源和交通源是郑州市有机酸主要来源,其次是烹饪源、二次源和天然源。

(4) 相关性和 MLR 分析结合指示性有机酸比值的结果表明,二次生成在夏季和春季贡献较大,气溶胶老化程度较高,冬季二次生成的贡献较小,气溶胶老化程度较低。气相氧化和液相氧化对郑州市有机酸的二次生成均有显著贡献,其中气相氧化占主导作用,占比为 58%。

参考文献:

- [1] Menon S, Hansen J, Nazarenko L, *et al.* Climate effects of black carbon aerosols in China and India [J]. *Science*, 2002, **297** (5590): 2250-2253.
- [2] Ho KF, Huang RJ, Kawamura K, *et al.* Dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids, α -dicarbonyls, fatty acids and benzoic acid in PM_{2.5} aerosol collected during CAREBeijing-2007: an effect of traffic restriction on air quality [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, **14**(10): 14855-14887.
- [3] 许绍锋. 北京市大气中有机气溶胶的分子组成、粒径分布及季节性变化[D]. 天津: 天津大学, 2019.
Xu S F. Molecular composition, size distributions and seasonal variation of urban organic aerosols in Beijing[D]. Tianjin: Tianjin University, 2019.
- [4] Novakov T, Penner J E. Large contribution of organic aerosols to cloud-condensation nuclei concentrations [J]. *Nature*, 1993, **365** (6449): 823-826.
- [5] Penner J E, Chuang C C, Grant K. Climate forcing by carbonaceous and sulfate aerosols [J]. *Climate Dynamics*, 1998, **14**(12): 839-851.
- [6] Gundel L A, Dalseg J M, De Carvalho L R F, *et al.* Polar organic matter in airborne particles: Chemical characterization and mutagenic activity [J]. *Environmental Science & Technology*, 1993, **27**(10): 2112-2119.
- [7] Chebbi A, Carlier P. Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: a review [J]. *Atmospheric Environment*, 1996, **30**(24): 4233-4249.
- [8] 郭浩天, 周家斌, 余文洋, 等. 武汉市大气 PM_{2.5} 中有机酸的季节变化及其来源解析 [J]. *环境科学与技术*, 2014, **37**(4): 90-95.
Guo H T, Zhou J B, Yu W Y, *et al.* Seasonal variation and source of carboxylic acids in PM_{2.5} in Wuhan, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **37**(4): 90-95.
- [9] 曾昕. 典型源排放和城市大气中有机气溶胶的组成及 DNA 损伤能力研究[D]. 武汉: 中国地质大学, 2021.
Zeng X. Composition and DNA damage capacities of organic aerosols from typical emission sources and urban air environment [D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2021.
- [10] Yu Q, Chen J, Cheng S M, *et al.* Seasonal variation of dicarboxylic acids in PM_{2.5} in Beijing: Implications for the formation and aging processes of secondary organic aerosols [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **763**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.142964.
- [11] 贡涛涛, 田密, 傅敏, 等. 重庆主城区 PM_{2.5} 中羧酸的季节变化和来源分析 [J]. *环境科学学报*, 2016, **36**(7): 2332-2343.
Gong Y T, Tian M, Fu M, *et al.* Seasonal variation and source analysis of carboxylic acids in PM_{2.5} in the urban area of Chongqing [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, **36**(7): 2332-2343.
- [12] 杜艳. 上海 PM_{2.5} 中低分子二元羧酸的污染特征及其来源解析[D]. 上海: 上海大学, 2015.
Du Y. Characteristics and sources of dicarboxylic acids in PM_{2.5} in Shanghai [D]. Shanghai: Shanghai University, 2015.
- [13] Oros D R, Simoneit B R T. Identification and emission rates of molecular tracers in coal smoke particulate matter [J]. *Fuel*, 2000, **79**(5): 515-536.
- [14] Zhang Y X, Shao M, Zhang Y H, *et al.* Source profiles of particulate organic matters emitted from cereal straw burnings [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2007, **19**(2): 167-175.
- [15] He L Y, Hu M, Huang X F, *et al.* Measurement of emissions of fine particulate organic matter from Chinese cooking [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38**(38): 6557-6564.
- [16] Oliveira C, Pio C, Alves C, *et al.* Seasonal distribution of polar organic compounds in the urban atmosphere of two large cities from the North and South of Europe [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(27): 5555-5570.
- [17] He L Y, Hu M, Huang X F, *et al.* Chemical characterization of fine particles from on-road vehicles in the Wutong tunnel in Shenzhen, China [J]. *Chemosphere*, 2006, **62**(10): 1565-1573.
- [18] Kawamura K, Kasukabe H, Barrie L A. Source and reaction pathways of dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in arctic aerosols: one year of observations [J]. *Atmospheric Environment*, 1996, **30**(10-11): 1709-1722.
- [19] Grosjean D, van Cauwenberghe K, Schmid J P, *et al.* Identification of C₃-C₁₀ aliphatic dicarboxylic acids in airborne particulate matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 1978, **12**(3): 313-317.
- [20] Kawamura K, Ikushima K. Seasonal changes in the distribution of dicarboxylic acids in the urban atmosphere [J]. *Environmental Science & Technology*, 1993, **27**(10): 2227-2235.

- [21] Kawamura K, Sakaguchi F, *et al.* Molecular distributions of water soluble dicarboxylic acids in marine aerosols over the Pacific Ocean including tropics[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1999, **104** (1): 3501-3509.
- [22] Wu L M, Wei L L, Wang G L, *et al.* Comparison of atmospheric monocarboxylic and dicarboxylic acids in Xi'an, China, for Source apportionment of organic aerosols [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2020, **231**(7), doi: 10.1007/s11270-020-04675-y.
- [23] Yu Q, Chen J, Qin W H, *et al.* Characteristics and secondary formation of water-soluble organic acids in PM₁, PM_{2.5} and PM₁₀ in Beijing during haze episodes [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **669**: 175-184.
- [24] Li P S, Pavuluri C M, Dong Z C, *et al.* Characteristics, seasonality, and secondary formation processes of diacids and related compounds in fine aerosols during warm and cold periods: year-round observations at Tianjin, North China [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2021, **126** (23), doi: 10.1029/2021JD035435.
- [25] 王申博, 王玲玲, 范相阁, 等. 河南省北部区域霾污染过程中城市和农村点PM_{2.5}组分差异[J]. *环境科学*, 2023, **44**(1): 11-19.
- Wang S B, Wang L L, Fan X G, *et al.* Differences in PM_{2.5} components between urban and rural sites during heavy haze event in northern Henan province [J]. *Environmental Science*, 2023, **44** (1): 11-19.
- [26] 董喆, 袁明浩, 苏方成, 等. 郑州市细颗粒物时空差异及管控措施影响[J]. *环境科学*, 2021, **42**(5): 2179-2189.
- Dong Z, Yuan M H, Su F C, *et al.* Spatiotemporal variations in fine particulate matter and the impact of air quality control in Zhengzhou [J]. *Environmental Science*, 2021, **42** (5): 2179-2189.
- [27] 董喆, 姜楠, 王佳, 等. 中原城市群典型城市大气细颗粒物中多环芳烃人群健康风险评估[A]. 2020中国环境科学学会科学技术年会论文集(第四卷)[C]. 南京: 中国环境科学学会, 2020. 545-550.
- [28] 王冰, 尹沙沙, 黄爱枝, 等. 郑州市多站点大气VOCs变化特征及源解析[J]. *环境科学*, 2023, **44**(2): 699-708.
- Wang B, Yin S S, Huang A Z, *et al.* Variation characteristics and source apportionment of atmospheric VOCs at Multi-sites in Zhengzhou [J]. *Environmental Science*, 2023, **44**(2): 699-708.
- [29] Chen H Y, Yin S S, Li X, *et al.* Analyses of biomass burning contribution to aerosol in Zhengzhou during wheat harvest season in 2015 [J]. *Atmospheric Research*, 2018, **207**: 62-73.
- [30] Larsen R K, Baker J E. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Urban Atmosphere: a comparison of three methods [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(9): 1873-1881.
- [31] 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.
- [32] Fu P Q, Kawamura K, Usukura K, *et al.* Dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and glyoxal in the marine aerosols collected during a round-the-world cruise [J]. *Marine Chemistry*, 2013, **148**: 22-32.
- [33] 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.
- [34] Cai T Q, Zhang Y, Fang D Q, *et al.* Chinese vehicle emissions characteristic testing with small sample size: results and comparison [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2017, **8**(1): 154-163.
- [35] Fu P Q, Kawamura K, Pavuluri C M, *et al.* Molecular characterization of urban organic aerosol in tropical India: contributions of primary emissions and secondary photooxidation [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, **10**(6): 2663-2689.
- [36] Rogge W F, Hildemann L M, Mazurek M A, *et al.* Sources of fine organic aerosol. 6. Cigarette smoke in the urban atmosphere [J]. *Environmental Science & Technology*, 1994, **28**(7): 1375-1388.
- [37] Simoneit B R T, Sheng G Y, Chen X J, *et al.* Molecular marker study of extractable organic matter in aerosols from urban areas of China [J]. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 1991, **25**(10): 2111-2129.
- [38] Rogge W F, Hildemann L M, Mazurek M A, *et al.* Sources of fine organic aerosol. 4. Particulate abrasion products from leaf surfaces of urban plants [J]. *Environmental Science & Technology*, 1993, **27**(13): 2700-2711.
- [39] Simoneit B R T, Mazurek M A. Organic matter of the troposphere-II. Natural background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural western united states [J]. *Atmospheric Environment* (1967), 1982, **16**(9): 2139-2159.
- [40] Stephanou E G, Stratigakis N. Oxocarboxylic and α, ω -dicarboxylic acids: photooxidation products of biogenic unsaturated fatty acids present in urban aerosols [J]. *Environmental Science & Technology*, 1993, **27**(7): 1403-1407.
- [41] Myers-Pigg A N, Griffin R J, Louchouart P, *et al.* Signatures of biomass burning aerosols in the plume of a saltmarsh wildfire in South Texas [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50** (17): 9308-9314.
- [42] Ding X, Wang X M, Zheng M. The influence of temperature and aerosol acidity on biogenic secondary organic aerosol tracers: Observations at a rural site in the central Pearl River Delta region, South China [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(6): 1303-1311.
- [43] Kawamura K, Yasui O. Diurnal changes in the distribution of dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and dicarbonyls in the urban Tokyo atmosphere [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39** (10): 1945-1960.
- [44] Bikkina S, Kawamura K, Sarin M. Secondary organic aerosol formation over coastal ocean: Inferences from atmospheric water-soluble low molecular weight organic compounds [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51** (8): 4347-4357.
- [45] 张韞宏, 庞树峰, 郑传明. 温度和压力对化学反应方向和化学平衡的调控[J]. *化学教育*, 2019, **40**(22): 91-95.
- [46] Zheng M, Fang M, Wang F, *et al.* Characterization of the solvent extractable organic compounds in PM_{2.5} aerosols in Hong Kong [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, **34**(17): 2691-2702.
- [47] Xu W Q, Han T T, Du W, *et al.* Effects of aqueous-phase and photochemical processing on secondary organic aerosol formation and evolution in Beijing, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(2): 762-770.

CONTENTS

Impacts of Anthropogenic Emission Reduction on Urban Atmospheric Oxidizing Capacity During the COVID-19 Lockdown	ZHU Jian-lan, QIN Mo-mei, ZHU Yan-hong, <i>et al.</i> (617)
Transport and Potential Sources Regions of Double High Pollution in Nanjing by Different Synoptic Situations	QIN Yang, HU Jian-lin, KONG Hai-jiang (626)
Differences of Three Methods in Determining Ozone Sensitivity in Nanjing	CHEN Gan-yu, LI Xun, LI Lin, <i>et al.</i> (635)
Characteristics of Ozone Concentration in Shanghai and Its Associated Atmospheric Circulation Background During Summer Half-years from 2006 to 2021	ZHENG Qing-feng, LIANG Ping, DUAN Yu-sen, <i>et al.</i> (645)
Distribution Characteristics of Near Surface Ozone Volume Fraction in Shanxi Province Based on Atmospheric Composition Observation Network	LI Ying, WANG Shu-min, PEI Kun-ning, <i>et al.</i> (655)
Photochemical Mechanism and Control Strategy Optimization for Summertime Ozone Pollution in Yining City	WANG Wen-ting, GU Chao, LI Li-ming, <i>et al.</i> (668)
Characteristics, Sources, and Ozone-sensitive Species of VOCs in Four Seasons in Yuncheng	YIN Shi-jie, LIU Xin-gang, LIU Ya-fei, <i>et al.</i> (678)
Pollution Characteristics, Source Analysis, and Activity Analysis of Atmospheric VOCs During Winter and Summer Pollution in Zhengzhou	LAI Meng-jie, ZHANG Dong, YU Shi-jie, <i>et al.</i> (689)
Pollution Characteristics, Sources, and Secondary Generation of Organic Acids in PM _{2.5} in Zhengzhou	LI Zi-han, DONG Zhe, SHANG Lu-qi, <i>et al.</i> (700)
Nonlinear Variations in PM _{2.5} Concentration in the Three Major Urban Agglomerations in China	WU Shu-qi, GU Yang-yang, ZHANG Tian-yue, <i>et al.</i> (709)
Medium and Long-term Carbon Emission Projections and Emission Reduction Potential Analysis of the Lingang Special Area Based on the LEAP Model	WU Qiong, MA Hao, REN Hong-bo, <i>et al.</i> (721)
Dynamic Analysis on Carbon Metabolism of the Northern Region of China Under the Background of Carbon Emission Trading Policy	ZHENG Hong-mei, SHEN Fang, XU Guang-yao, <i>et al.</i> (732)
Carbon Reduction Analysis of Life Cycle Prediction Assessment of Hydrogen Fuel Cell Vehicles; Considering Regional Features and Vehicle Type Differences	MA Jing, CAI Xu, ZHANG Chun-mei, <i>et al.</i> (744)
Nitrate Pollution Characteristics and Its Quantitative Source Identification of Major River Systems in China	WEI Ying-huai, HU Min-peng, CHEN Ding-jiang (755)
Effects of Land Use Structure and Spatial Pattern at Different Temporal and Spatial Scales on Water Quality in Suzhou Creek	TAN Juan, XIONG Li-jun, WANG Qing, <i>et al.</i> (768)
Spatial-temporal Variation in Water Quality of Rain-source Rivers in Shenzhen from 2015 to 2021 and Its Response to Rainfall	WEI Bi-ying, CHENG Jian-mei, SU Xiao-yu, <i>et al.</i> (780)
Chemical Characteristics of Shallow Groundwater in the Yellow River Diversion Area of Henan Province and Identification of Main Control Pollution Sources	WANG Shuai, REN Yu, GUO Hong, <i>et al.</i> (792)
Chemical Characteristics and Genetic Analysis of Karst Groundwater in the Beijing Xishan Area	GUO Gao-xuan, DAI Yin-dong, XU Liang, <i>et al.</i> (802)
Hydrochemical Characteristics and Its Origin of Surface Water and Groundwater in Dianbu River Basin	ZHENG Tao, QIN Xian-yan, WU Jian-xiong (813)
Hydrochemical Characteristics and Genesis Mechanism of Groundwater in the Dry Period in the Zhangjiakou Area	JIN Ai-fang, YIN Xiu-lan, LI Chang-qing, <i>et al.</i> (826)
Distribution of Typical Resistant Bacteria and Resistance Genes in Source Water of the Middle and Lower Reaches of the Yellow River	MIN Wei, GAO Ming-chang, SUN Shao-fang, <i>et al.</i> (837)
Contamination Characteristics, Detection Methods, and Control Methods of Antibiotic Resistance in Pharmaceutical Wastewater	PENG An-ping, GAO Hu, ZHANG Xin-bo (844)
Effect of Water Components on Aggregation and Sedimentation of Polystyrene Nano-plastics	TANG Duan-yang, ZHENG Wen-li, CHEN Guan-tong-yi, <i>et al.</i> (854)
Lead Removal from Water by Calcium-containing Biochar with Saturated Phosphate	LIU Tian, LÜ Si-lu, DU Xing-guo, <i>et al.</i> (862)
Preparation of Chitosan-modified Biochar and Its Adsorption Mechanism for Cd ²⁺ in Aqueous Solution	JIANG Ling, AN Jing-yue, YUE Xiao-qiong, <i>et al.</i> (873)
Efficacy and Mechanism of Tetracycline Adsorption by Boron-doped Mesoporous Carbon	ZOU Zhen, XU Lu, QIAO Wei, <i>et al.</i> (885)
Adsorption Properties of Magnetic Phosphorous Camellia Oleifera Shells Biochar to Sulfamethoxazole in Water	HAN Shuai-peng, TANG Li-wen, LIU Qin, <i>et al.</i> (898)
High Resolution Emission Inventory of Greenhouse Gas and Its Characteristics in Guangdong, China	LU Qing, TANG Ming-shuang, LIAO Tong, <i>et al.</i> (909)
Ecosystem CO ₂ Exchange and Its Environmental Regulation of a Restored Wetland in the Liaohe River Estuary	LIU Si-qi, CHEN Hong, XING Qing-hui, <i>et al.</i> (920)
Effects of Biochar Application Two Years Later on N ₂ O and CH ₄ Emissions from Rice-Vegetable Rotation in a Tropical Region of China	HU Yu-jie, TANG Rui-jie, HU Tian-yi, <i>et al.</i> (929)
Research and Application Progress of Biochar in Amelioration of Saline-Alkali Soil	WEI Ying, JIAO Le, ZHANG Peng, <i>et al.</i> (940)
Effect of No-tillage on Soil Aggregates in Farmland: A Meta Analysis	XU Yi-ping, RAO Yue-yue, MENG Yan, <i>et al.</i> (952)
Spatio-temporal Evolution and Multi-scenario Simulation of Carbon Storage in Karst Regions of Central Guizhou Province; Taking Puding County as An Example	LI Yue, LUO Hong-fen (961)
Effects of Different Modifiers on Aggregates and Organic Carbon in Acidic Purple Soil	LI Yue, XU Man, XIE Yong-hong, <i>et al.</i> (974)
Effect of Ca Modified Biochar on the Chemical Speciation of Soil Phosphorus and Its Stabilization Mechanism	ZHANG Chao, ZHAI Fu-jie, SHAN Bao-qing (983)
Plant Diversity Changes and Its Driving Factors of Abandoned Land at Different Restoration Stages in the Middle of the Qinling Mountains	YAN Cheng-long, XUE Yue, WANG Yi-fei, <i>et al.</i> (992)
Contamination Characteristics and Ecological Risk of Antibiotics in Contaminated Sites of Typical Pharmaceutical Factories in China	YANG Jiong-bin, HUANG Zheng, ZHAO Jian-liang, <i>et al.</i> (1004)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils of Guangzhou	ZOU Zi-hang, CHEN Lian, ZHANG Pei-zhen, <i>et al.</i> (1015)
Quantifying the Contribution of Soil Heavy Metals to Ecological and Health Risk Sources	PAN Yong-xing, CHEN Meng, WANG Xiao-tong (1026)
Potential Ecological Risk Characteristics and Source Apportionment of Heavy Metals in Farmland Soils around Typical Factories in Hunan Province Based on Monte-Carlo Simulation	LUO Hao-jie, PAN Jun, CHEN Xiao-xia, <i>et al.</i> (1038)
Health Risk Assessment for an Arsenic-contaminated Site Based on Monte Carlo Simulation and Parameters Optimization	YUAN Bei, LIU Hu-peng, DU Ping, <i>et al.</i> (1049)
Pollution Source Apportionment of Heavy Metals in Cultivated Soil Around a Red Mud Yard Based on APCS-MLR and PMF Models	SHEN Zhi-jie, LI Jie-qin, LI Cai-xia, <i>et al.</i> (1058)
Characteristics and Mechanism of Cd Release and Transport in Soil Contaminated with PE-Cd	WANG Di, XU Shao-hui, SHAO Ming-yan, <i>et al.</i> (1069)
Characterization of Reductive Dechlorination of Chlorinated Ethylenes by Anaerobic Consortium	LI Wei, LIU Gui-ping, LIU Jun, <i>et al.</i> (1080)
Analysis of Heavy Metal Pollution Evaluation and Correlation of Farmland Soil and Vegetables in Zhaotong City	ZHANG Hao, DONG Chun-yu, YANG Hai-chan, <i>et al.</i> (1090)
Safe Utilization Effect of Passivator on Mild to Moderate Cadmium Contaminated Farmland	WANG Xiao-jing, ZHANG Dong-ming, CAO Yang, <i>et al.</i> (1098)
Simultaneous Immobilization of Cadmium and Arsenic in Paddy Soils with Novel Fe-Mn Combined Graphene Oxide	YUAN Jing, WU Ji-zi, LIAN Bin, <i>et al.</i> (1107)
Effects of the Application of Irrigation Water Containing Zn at the Key Growth Period on the Uptake and Transport of Cd in Rice	ZHOU Xia, HU Yu-dan, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (1118)
Effects of Exogenous Zinc on Growth and Root Architecture Classification of Maize Seedlings Under Cadmium Stress	ZHANG Hui-hong, WEI Chang, LIU Hai-tao, <i>et al.</i> (1128)
Mitigative Effect of Rare Earth Element Cerium on the Growth of Zinc-stressed Wheat (<i>Triticum aestivum</i> L.) Seedlings	ZHANG Jing-jing, XU Zheng-yang, JIAO Qiu-juan, <i>et al.</i> (1141)
Two-stage Inhibition Effects of <i>Burkholderia</i> sp. Y4 Application on Cadmium Uptake and Transport in Wheat	GUO Jia-jia, WANG Chang-rong, LIU Zhong-qi, <i>et al.</i> (1150)
Effects of Combined Stress of High Density Polyethylene Microplastics and Chlorimuron-ethyl on Soybean Growth and Rhizosphere Bacterial Community	HU Xiao-yue, HUA Zi-wei, YAO Lun-guang, <i>et al.</i> (1161)
Human Accumulation and Toxic Effects of Microplastics: A Critical Review	BAO Ya-bo, WANG Cheng-chen, PENG Wu-guang, <i>et al.</i> (1173)
Overview of the Application of Machine Learning for Identification and Environmental Risk Assessment of Microplastics	BAI Run-hao, FAN Rui-qi, LIU Qi, <i>et al.</i> (1185)
Research Process on the Combined Pollution of Microplastics and Typical Pollutants in Agricultural Soils	HOU Yu-qing, LI Bing, WANG Jin-hua, <i>et al.</i> (1196)
Research Progress in Electrochemical Detection and Removal of Micro/Nano Plastics in Water	ZHENG Wei-kang, LIU Zhen-zhong, XIANG Xiao-fang (1210)
Factors Influencing Willingness of Farmers to Pay for Agricultural Non-point Source Pollution Control Based on Distributed Cognitive Theory	GUO Chen-hao, LI Lin-fei, XIA Xian-li (1222)