

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第11期

Vol.39 No.11

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

2010~2015年我国水泥工业 NO _x 排放清单及排放特征	蒋春来, 宋晓晖, 钟悦之, 孙亚梅, 雷宇 (4841)
兰州市煅烧污染物排放清单及其对 PM _{2.5} 浓度贡献	郭文凯, 刘晓, 朱玉凡, 陈强, 杜永刚 (4849)
北京地区气溶胶水溶性组分粒径分布特征	杜翔, 赵普生, 苏捷, 董群 (4858)
郑州市夏、秋季大气颗粒物中水溶性无机离子质量浓度及粒径分布特征	赵庆炎, 姜楠, 燕启社, 王申博, 韩世杰, 杨留明, 张瑞芹 (4866)
菏泽市冬季 PM _{2.5} 中二元羧酸类 SOA 的昼夜变化特征	孟静静, 刘晓迪, 侯战方, 李静, 魏本杰, 邢继钊 (4876)
我国典型钢铁行业主要工艺环节排放颗粒物源成分谱特征	温杰, 杨佳美, 李蒲, 郁佳, 吴建会, 田瑛泽, 张进生, 史国良, 冯银厂 (4885)
嘉兴市 2015 年人为源 VOCs 排放清单	郝欢, 万梅, 戎宇, 兰亚琼, 熊传芳, 晁娜 (4892)
上海某石化园区周边区域 VOCs 污染特征及健康风险	盛涛, 陈筱佳, 高松, 刘启贞, 李学峰, 伏晴艳 (4901)
SBR 工艺城市污水处理厂微生物气溶胶逸散特征	杨凯雄, 侯红勋, 王颖哲, 史昊然, 许光素, 韩云平, 刘俊新, 李琳 (4909)
太湖有色可溶性有机物组成结构对不同水文情景的响应	石玉, 周永强, 张运林, 姚晓龙, 黄昌春 (4915)
巢湖 2016 年蓝藻水华时空分布及环境驱动力分析	胡旻琪, 张玉超, 马荣华, 张壹萱 (4925)
蓝藻水华形成过程对氮磷转化功能细菌群的影响	彭宇科, 路俊玲, 陈慧萍, 肖琳 (4938)
三峡水库低水位运行时干流回水对支流水环境的影响	陈紫娟, 宋献方, 张应华, 魏潇, 唐瑜, 秦文婧 (4946)
纳米银对胶州湾西北部海区及河口区沉积物反硝化能力和功能基因丰度的影响	白洁, 田延昭, 孙鹏飞, 白晓岩, 李岩然, 赵阳国 (4956)
澜沧江流域水体悬浮颗粒物 δ ¹⁵ N 空间差异及成因分析	唐咏春, 徐飘, 杨正健, 张思思, 刘德富, 纪道斌 (4964)
潮白河冲洪积扇典型包气带剖面反硝化强度垂向空间分布规律	耿宏志, 邹环, 李鸣晓, 张莹, 从辉, 席北斗 (4972)
蛤蟆通河流域地下水化学特征及控制因素	张涛, 何锦, 李敬杰, 曹月婷, 龚磊, 刘金巍, 边超, 蔡月梅 (4981)
典型岩溶地区岩溶泉溶解性碳浓度变化及其通量估算	熊佰炼, 张进忠, 彭韬, 郝卓, 高扬 (4991)
农村多水塘系统景观结构对非点源污染中氮截留效应的影响	李玉凤, 刘红玉, 刘军志, 娄彩荣, 王娟 (4999)
城市典型不透水下垫面径流中邻苯二甲酸酯的污染特征	刘雨童, 李田, 彭航宇 (5007)
不同降雨条件下植被对绿色屋顶径流调控效益影响	葛德, 张守红 (5015)
四氧化三铁改性沸石改良底泥对水中磷酸盐的吸附作用	王丹赫, 张宏华, 林建伟, 詹艳慧, 何思琪, 梁舒静, 汲雨, 奚秀清 (5024)
厌氧条件下可溶性有机质对汞的还原与氧化作用	卞永荣, 顾宝华, 朱波, 程虎, 谷成刚, 杨兴伦, 宋洋, 王芳, 叶茂, 蒋新 (5036)
光助-二茂铁/H ₂ O ₂ 非均相体系降解磺胺二甲基嘧啶	张彪军, 赵姚云川, 房岐, 石凤丽, 张月起, 赵群, 田森林, 李英杰 (5043)
基于同位素技术的短程硝化过程 N ₂ O 产生途径	杨玉兵, 杨庆, 李洋, 周薛扬, 李健敏, 刘秀红 (5051)
基质比对厌氧氨氧化耦合反硝化脱氮除碳的影响	安芳娇, 黄剑明, 黄利, 乔瑞, 王瑾, 陈永志 (5058)
厌氧/好氧 SPNDPR 系统实现低 C/N 城市污水同步脱氮除磷的优化运行	于德爽, 袁梦飞, 王晓霞, 陈光辉, 甄建园, 杜世明, 张帆 (5065)
污水处理厂 SNAD 工艺小试	李冬, 崔雅倩, 赵世勋, 刘志诚, 张杰 (5074)
盐度对中试厌氧氨氧化脱氮特性的影响及其恢复动力学	唐佳佳, 于德爽, 王晓霞, 陈光辉, 张军, 赵红, 韩长民 (5081)
中试 ANAMMOX-ASBR 处理火电厂脱硫脱硝尾液的抑制及恢复特性	张军, 于德爽, 王晓霞, 唐佳佳, 赵红, 韩长民, 应凌俏 (5090)
碳氮比对颗粒污泥 CANON 反应器脱氮性能和 N ₂ O 释放的冲击影响	付昆明, 姜娜, 苏雪莹, 廖敏辉, 仇付国, 曹秀芹 (5101)
污泥性质对微波预处理-厌氧消化的影响及古菌群落结构分析	房平, 唐安平, 付兴民, 李伟, 文洋, 佟娟, 魏源送 (5108)
重庆市农地重金属基线值的厘定及其积累特征分析	伍福琳, 陈丽, 易廷辉, 杨志敏, 陈玉成 (5116)
韩江流域土壤中有有机氯农药的特征分布	刘佳, 丁洋, 祁士华, 翟程凯 (5127)
有机磷酸酯在重庆不同城市功能区土壤的分布特征及来源	杨志豪, 何明靖, 杨婷, 卢俊峰, 魏世强 (5135)
纳米零价铁和过氧化钙联合降解土壤淋洗废液的 α-HCH	姚静波, 周杰, 王明新, 苟志祥, 薛金娟 (5142)
株洲清水塘工业区周边土壤微生物群落特征	申丽, 李振桦, 曾伟民, 余润兰, 吴学玲, 李交昆, 王烁琨 (5151)
生物炭对施粪肥土壤中根际真菌群落多样性及相互作用的影响	王丹丹, 杨泽平, 赵远, 梁玉婷 (5163)
生物炭负载氮还田对水稻生长、根系形态及氮素利用的影响	俞映惊, 王悦满, 侯朋福, 杨林章, Alfred Oduor Odindo, 薛利红 (5170)
颗粒有机质对水稻镉吸收及转运的影响	郭毅轩, 赵秀兰 (5180)
施肥对向日葵吸收积累 Cd 的影响	曹柳, 杨俊兴, 郭劲君, 郭俊梅, 郑国砥, 卢一富 (5189)
不同水稻品种对重金属的积累特性	林小兵, 周利军, 王惠明, 刘晖, 武琳, 俞莹, 胡敏, 何波, 周青辉, 黄欠如 (5198)
芦竹和木本植物间种修复重金属污染土壤	曾鹏, 郭朝晖, 肖细元, 彭驰, 黄博 (5207)
三峡库区典型河流水-气界面 CO ₂ 通量日变化观测及其影响因素分析	罗佳宸, 李思悦 (5217)
富营养化湖区 CH ₄ 排放特征及其影响因素	商东耀, 肖启涛, 胡正华, 谢燕红, 黄文晶, 张弥 (5227)
短期放牧对半干旱草地生态系统 CO ₂ 和 N ₂ O 排放的影响	申颜, 孙建平, 罗玉坤, 刁华杰, 闫卫东, 王常慧, 董宽虎 (5237)
覆膜方式和灌溉对夏玉米产量及农田碳排放强度的影响	罗晓琦, 张阿凤, 陈海心, 冯浩 (5246)
臭氧浓度升高对植物源挥发性有机化合物 (BVOCs) 影响的研究进展	冯兆忠, 袁相洋 (5257)
地下水“三氮”污染来源及其识别方法研究进展	杜新强, 方敏, 冶雪艳 (5266)
污水生物处理中抗生素的去除机制及影响因素	张翔宇, 李茹莹, 季民 (5276)
《环境科学》征订启事 (4848)	《环境科学》征稿简则 (4990)
信息 (5188, 5216, 5236)	

菏泽市冬季 PM_{2.5} 中二元羧酸类 SOA 的昼夜变化特征

孟静静^{1,2}, 刘晓迪¹, 侯战方^{1,2}, 李静¹, 魏本杰¹, 邢继钊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: 为研究菏泽市冬季大气气溶胶中二元羧酸类化合物的昼夜变化特征与形成机制, 于 2017 年冬季 (12 月) 进行为期 1 个月的 PM_{2.5} 样品采集, 并分析二元羧酸、酮羧酸、 α -二羰基化合物及左旋葡聚糖等化学组分。结果表明, 菏泽市冬季 PM_{2.5} 中白天二元羧酸与酮羧酸的总浓度均呈昼高夜低的变化特征, 但 α -二羰基化合物 (二元羧酸的重要前体物) 的变化特征却与之相反, 表明白天气溶胶的氧化程度比夜晚强。无论在白天还是晚上, 草酸 (C₂) 均是浓度最高的二元羧酸, 其次是邻苯二甲酸 (Ph)、丁二酸 (C₄) 和丙二酸 (C₃), 与其他城市地区的分子组成是相似的。由 C₃/C₄ 的比值与温度 (T) 间的相关性分析可知, 菏泽市冬季有机化合物主要受本地源的影响, 而受远源输入的影响很小。C₂ 与 SO₄²⁻、气溶胶实际酸度 (pH_s) 的相关性分析表明, C₂ 主要是在液相中经酸催化的二次氧化反应形成的。因为主要的二元羧酸类化合物 (C₂、Gly 和 mGly) 与左旋葡聚糖 (Levo) 的相关性很强, 且 K⁺/OC 的平均比值为 0.06 (范围为 0.03 ~ 0.13), 所以可以得出二元羧酸类化合物及 K⁺ 主要受生物质燃烧的影响。

关键词: 二元羧酸; 昼夜变化特征; 液相形成机制; PM_{2.5}; 菏泽市

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)11-4876-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201804042

Diurnal Variation of Dicarboxylic Acids and Related SOA in PM_{2.5} from Heze City in Winter

MENG Jing-jing^{1,2}, LIU Xiao-di¹, HOU Zhan-fang^{1,2}, LI Jing¹, WEI Ben-jie¹, XING Ji-zhao¹

(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 diurnal variation and formation mechanism of dicarboxylic acids and related compounds in PM_{2.5} from Heze City, PM_{2.5} samples were collected in the winter (December) of 2017, which were subsequently analyzed for dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids, α -dicarbonyls, and levoglucosan (Levo). The results showed that the total concentrations of dicarboxylic and ketocarboxylic acids were higher during daytime than those during nighttime. In contrast to the diurnal variation of dicarboxylic and ketocarboxylic acids, the total concentrations of α -dicarbonyls exhibited higher concentrations in nighttime than in daytime. Because α -dicarbonyls are the major precursors of dicarboxylic acids, the opposing patterns suggest that the photochemical oxidation in daytime is stronger than that in nighttime. Oxalic acid (C₂) is the dominant species during both day-and nighttime, followed by phthalic acid (Ph), succinic acid (C₄), and malonic acid (C₃), which is consistent with that in other urban regions. The mass ratios of C₃/C₄ ($R^2 > 0.7$) correlated strongly with temperature, indicating that organic compounds in the atmosphere of Heze City are mainly derived from the photochemical oxidation of local emissions rather than long-range transport in winter. C₂ correlated with in-situ pH and SO₄²⁻, suggesting that aqueous-phase oxidation was the major formation pathway of C₂, which is driven by acid-catalyzed oxidation. Since the major SOA (C₂, glyoxal, and methylglyoxal, secondary organic aerosol) correlated with Levo and the average mass ratios of K⁺/organic carbon was 0.06 (ranging from 0.03 to 0.13), it can be concluded that the dicarboxylic acids and related SOA and K⁺ in Heze City were significantly influenced by biomass burning in winter.

Key words: dicarboxylic acids; diurnal variations; aqueous formation mechanism; PM_{2.5}; Heze City

在城市大气中, 二次有机气溶胶 (secondary organic aerosol, SOA) 是 PM_{2.5} 的重要组分, 占 PM_{2.5} 质量浓度的 20% ~ 75%^[1], 其中高达 80% 的 SOA 是水溶性的^[2,3]。二元羧酸类化合物 (二元羧酸、酮羧酸和 α -二羰基化合物) 是一类重要的水溶性二次有机气溶胶 (water-soluble secondary organic aerosol, WSOA)^[4], 由于其蒸气压较低 (约 $< 10^{-7}$ Pa)、吸水性较强, 二元羧酸类 SOA 不仅在大气液相化学

中起着重要作用^[5,6], 还可以通过形成云凝结核 (cloud condensation nuclei, CCN) 影响气溶胶的辐

收稿日期: 2018-04-05; 修订日期: 2018-04-30

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); 大学生创新创业项目 (26312161016); 大学生创新创业项目 (CXCY2017046)

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@lccu.edu.cn

射强迫^[7].

二元羧酸的一次源包括生物活动^[8]、烹饪活动^[9]、煤炭燃烧^[10,11]及机动车尾气^[12,13]等. 但是, 有研究表明机动车尾气中排放的二元羧酸微乎其微, 可以忽略不计^[14]. 虽然在受生物质燃烧排放的大气气溶胶中观测到高浓度的二元羧酸及 α -二羰基化合物^[15,16], 但对于二元羧酸是由生物质燃烧直接排放的^[17]还是由在燃烧过程中排放的有机前体物经二次氧化形成的尚无定论^[18]. 在全球范围内, 相对于一次排放源而言, 二元羧酸主要是由不饱和脂肪酸、多环芳烃与环烷烃等有机前体物经光化学氧化反应产生的^[19]. 其中, 草酸(C₂)是分子量最小且含量最高的二元羧酸^[4~6]. 模式研究及云观测结果表明, C₂不但能在云滴或含水量较高的气溶胶中由乙二醛、甲基乙二醛和丙酮酸等前体物经液相氧化反应形成, 而且可以由长链的二元羧酸(如丙二酸、丁二酸等)经光化学分解形成^[19,20].

目前, 关于二元羧酸类 SOA 的研究区域主要包括海洋^[21]、森林^[22]、高山^[3,6,23]和城市^[24~26]地区, 但主要集中在大城市地区(如北京、南京、西安), 对小城市^[27]的研究相对较少. 源排放清单显示山东省是我国 PM_{2.5} 污染最严重、霾天气出现最频繁的省份之一^[28]. 菏泽市位于山东省的西南部, 由于冬季利用煤炭及生物质燃烧取暖, 导致大量碳质气溶胶被释放到大气中造成菏泽市冬季霾天气频发, 致使菏泽市大气质量一直处于山东省末位^[29]. 因为二元羧酸水溶性较高且吸湿性较强, 容易与微小粒子结合形成 CCN, 降低大气能见度, 所以在霾天气形成过程中起着重要作用^[1,4]. 因此对菏泽市冬季 PM_{2.5} 中二元羧酸类 SOA 的昼夜变化特征及形成机制的研究具有重要意义, 以期对菏泽市进一步开展 PM_{2.5} 的化学组成特征及来源解析提供基础数据, 同时为菏泽市乃至整个京津冀地区的 PM_{2.5} 污染治理提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 样品采集

采样地点位于菏泽学院教学办公综合楼楼顶(35°16.16'N; 115°27.60'E), 距地面约 20 m, 周围无高大建筑物及无明显污染源, 能够反映菏泽市市区大气质量状况. 为探究菏泽市二元羧酸类极性化合物的昼夜变化特征, 于 2017 年冬季(12 月)利用 KC-120H 型中流量采样器(青岛崂山电子仪器有限公司)分为昼夜进行 PM_{2.5} 样品的采集, 昼夜样品

各采集 12 h(白天 07:00~19:00; 夜晚 19:00~次日 07:00), 平均流量为 100 L·min⁻¹, 所采用的石英滤膜(Whatman, QM-A)直径为 90 mm. 采样前所有滤膜均在 450℃ 的马弗炉中焙烧 6 h, 采样后所有滤膜用铝箔封装并保存在 -18℃ 的冰箱中待分析. 另外, 利用紫外吸收分析仪(Thermo Electron Corporation, Model 49C)对 O₃ 浓度进行监测.

1.2 二元羧酸类极性化合物分析

二元羧酸类极性化合物包括二元羧酸、酮羧酸及 α -二羰基化合物, 本研究中采用三氟化硼/正丁醇衍生化的方法^[12,23]进行分析. 首先, 取 1/4 滤膜剪碎置于 15 mL 样品瓶中, 加入 5 mL 超纯水(Mili Q, $R > 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$), 超声萃取 3 × 15 min, 然后用 0.45 μm 的水系过滤器过滤以去除杂质, 合并过滤液至 15 mL 梨形瓶中, 在 55℃ 水温条件下采用旋转蒸发仪蒸发至近干, 加入 300 μL 的三氟化硼(14%)/正丁醇溶液于 100℃ 反应 1 h, 然后依次加入 5 mL 正己烷、300 μL 乙腈和 5 mL 超纯水, 振荡萃取 4 次, 合并有机相萃取液采用旋转蒸发仪浓缩至 1 mL, 氮吹定容至 100 μL 待测. 衍生化后的样品使用气相色谱-质谱联用仪(Agilent, 7890A-5975C)、气相色谱-氢火焰离子化检测仪(Agilent, 6890-FID)分别进行定性、定量分析.

1.3 水溶性无机离子与左旋葡聚糖的分析

取 1/8 滤膜剪碎并置于 15 mL 样品瓶中, 加入 10 mL 去离子水($R > 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)溶解, 超声萃取 4 × 15 min, 脱色摇床振荡 1 h, 然后用 0.45 μm 的水系过滤器过滤, 过滤后的溶液利用 Dionex-500 型和 Dionex-600 型离子色谱仪分别分析阳离子(K⁺、Na⁺、NH₄⁺、Ca²⁺、Mg²⁺)和阴离子(Cl⁻、Br⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻). 对于左旋葡聚糖的分析, 首先将 1/8 滤膜置于 15 mL 聚四氟乙烯材质的样品瓶中, 加入 10 mL 浓度为 20 mmol·L⁻¹ 的叠氮化钠溶液振荡 60 min, 然后用 0.22 μm 微孔尼龙滤膜过滤, 最后经 RP 净化小柱(Dionex OnGuard II RP)后利用 Dionex ICS-5000 型离子色谱仪进行监测^[30].

1.4 气溶胶酸度和含水量的计算

气溶胶的实际酸度(pH_{IS})、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, 本研究利用 ISORROPIA-II 模型中的“forward”模式对二者进行计算^[24]. 首先结合实际环境中的温度与相对湿度数据, 计算“Na⁺-NH₄⁺-K⁺-Ca²⁺-Mg²⁺-Cl⁻-NO₃⁻-SO₄²⁻”平衡体系的组成与 LWC, 然后利用式(1)计算 pH_{IS}.

$$\text{pH}_{\text{Is}} = -\lg(1000\text{H}_{\text{air}}^+/\text{LWC}) \quad (1)$$

式中, H_{air}^+ ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 是单位体积空气中平衡颗粒水合氢离子的浓度, 其中, H_{air}^+ 与 LWC ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 均利用 ISORROPIA-II 模型计算得出。

2 结果与讨论

2.1 二元羧酸类化合物与左旋葡聚糖的浓度水平与分子组成

菏泽市冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 中二元羧酸类极性化合物的昼夜变化特征如表 1 所示, 其分子组成如图 1 所示. 菏泽市冬季白天 $\text{PM}_{2.5}$ 的浓度是夜晚的 1.3 倍, 其平均浓度为 $(98.2 \pm 49.0) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 高于国家空气质量二级标准 (GB 3095-2012, $75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 说明菏泽市冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 污染较严重. 如表 1 所示, 白天二元羧酸的总浓度 $[(1321 \pm 885) \text{ng}\cdot\text{m}^{-3}]$ 是夜晚 $[(641 \pm 447) \text{ng}\cdot\text{m}^{-3}]$ 的 2.1 倍, 其平均浓度 $[(987 \pm 778) \text{ng}\cdot\text{m}^{-3}]$ 不仅高于高山地区^[6,23]、海洋地区^[21]、大陆背景点^[31], 还高于中国其他城市 (如北京^[21]、成都^[32]等), 但低于西安^[26]和印度的坎普尔^[7]. 与上述地区相同, 白天和夜晚的草酸 (C_2) 均是浓度最高的二元羧酸 (表 1). 如图 1 所示, C_2 在白天和夜晚分别占二元羧酸总浓度的 52%、33%, 其次为邻苯二甲酸 (Ph)、丁二酸 (C_4)、丙二酸 (C_3) 和对苯二甲酸 (tPh), 与其他城市地区是相似的, 例如西安 ($\text{C}_2 > \text{tPh} > \text{Ph} > \text{C}_4 > \text{C}_3$)^[26]、成都 ($\text{C}_2 > \text{Ph} > \text{C}_4 > \text{C}_3 > \text{tPh}$)^[32], 但与受人为污染源较小的偏远地区不同, 例如青海湖^[31]、

黄山^[6]和泰山^[23]等, 其分子组成均呈 $\text{C}_2 > \text{C}_3 > \text{C}_4 > \text{C}_9 > \text{Ph}$ 的变化特征. 因为在城市地区来自人为污染源的前体物较多 (例如多环芳烃和增塑剂等), 导致 Ph 或 tPh 的浓度较高, 更甚者远高于 C_2 ^[10,25]. 例如在蒙古的乌兰巴托市, 冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 中二元羧酸类 SOA 的分子组成的顺序为 $\text{tPh} > \text{C}_2 > \text{C}_4 > \text{Ph}$, 这是因为冬季使用煤炭和木材作为燃料进行取暖和烹饪, 并且一些贫民甚至使用含有聚酯纤维的垃圾、塑料瓶和塑料袋作为生活燃料, 导致该区的 tPh 急剧上升^[10]. 有研究表明, 煤炭燃烧可排放出大量的芳香族化合物 (如萘), 可经二次氧化反应形成 Ph 等^[26]. 由此可以得出, 菏泽市冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 中二元羧酸的污染处于较高水平, 且主要来自煤炭及生活垃圾的燃烧.

菏泽市冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 中酮羧酸和 α -二羰基化合物的平均浓度分别为 $(261 \pm 158) \text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(103 \pm 62) \text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$. 这两类化合物是由有机前体物经光化学氧化反应形成的或直接由化石燃料和生物质燃烧直接排放, 然后经光化学氧化反应形成二元羧酸, 因此, 这两类化合物是二元羧酸的重要前体物^[12,15]. 如图 1 所示, 浓度最高的酮羧酸为丙酮酸 (Pyr)、其次为乙醛酸 (ωC_2) 和 4-氧代丁酸 (ωC_4). α -二羰基化合物包括乙二醛 (Gly) 和甲基乙二醛 (mGly), mGly 的平均浓度约是 Gly 的 2 倍. 因为在大气中 mGly 与氧化剂 (如 $\cdot\text{OH}$) 发生氧化反应的速度比 Gly 慢, 且其来源比 Gly 多, 所以 mGly 的浓度比 Gly 高^[26,31]. 由于左旋葡聚糖 (levoglucosan,

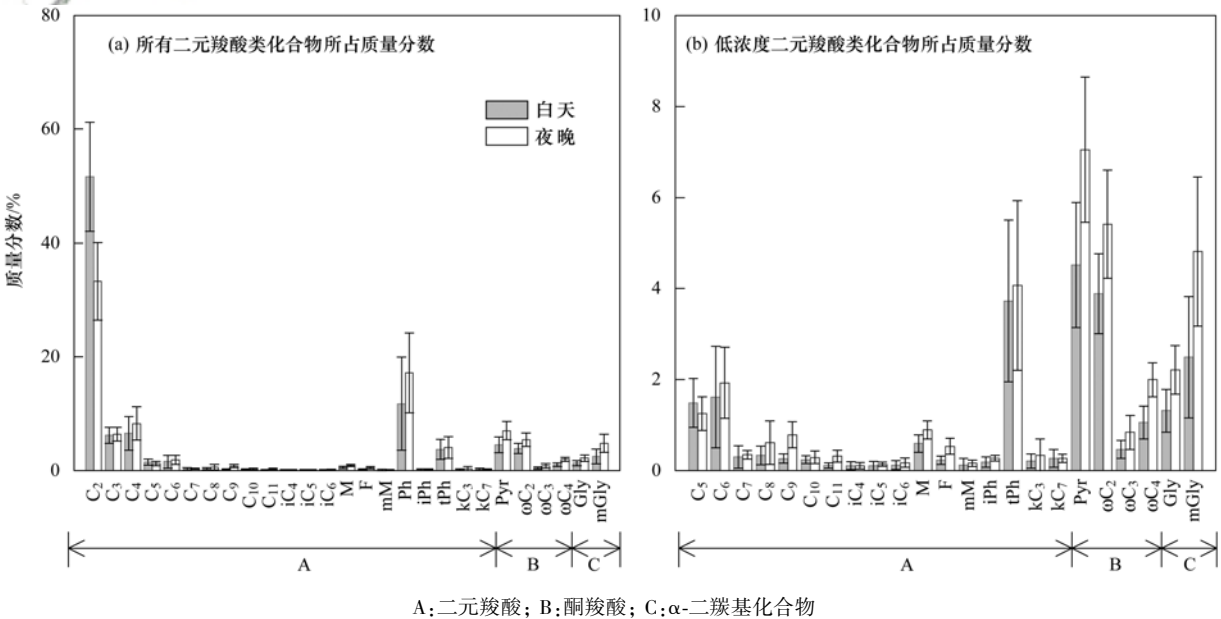


图 1 菏泽市冬季二元羧酸、酮羧酸及 α -二羰基化合物占总二元羧酸类 SOA 浓度相对含量的昼夜变化特征

Fig. 1 Diurnal variations in relative abundance of dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids, and α -dicarbonyls in Heze City in winter

Levo) 的化学性质稳定且不易被氧化, 因此被看作 的浓度约是夜晚的 1.4 倍, 表明白天生物质燃烧活
生物质燃烧的指示物^[33]. 由表 1 可知, 白天 Levo 动比夜晚强.

表 1 菏泽市 2017 年冬季二元羧酸、酮羧酸、α-二羧基化合物及其它组分浓度的昼夜变化特征

Table 1 Diurnal variations of dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids, α-dicarbonyls and other species from Heze City during daytime and nighttime in winter, 2017

类型	化学组分	白天 (n=29)	夜晚 (n=28)	整个采样期 (n=27)
二元羧酸/ng·m ⁻³	草酸, C ₂	1 321 ± 885 (311 ~ 3 507)	641 ± 447 (26.9 ~ 1 468)	987 ± 778 (26.9 ~ 3 507)
	丙二酸, C ₃	150 ± 84.2 (35.7 ~ 334)	112 ± 68.5 (9.1 ~ 229)	131 ± 78.5 (9.1 ~ 334)
	丁二酸, C ₄	159 ± 105 (31.1 ~ 443)	148 ± 111 (9.7 ~ 408)	154 ± 107 (9.7 ~ 443)
	戊二酸, C ₅	37.9 ± 26.6 (7.5 ~ 98.0)	24.5 ± 19.3 (1.4 ~ 67.9)	31.3 ± 24.1 (1.4 ~ 98.0)
	己二酸, C ₆	38.6 ± 31.1 (3.3 ~ 134.9)	34.9 ± 27.1 (1.8 ~ 86.7)	36.8 ± 29.0 (1.8 ~ 134.9)
	庚二酸, C ₇	5.9 ± 2.7 (0.7 ~ 12.5)	5.8 ± 3.5 (0.5 ~ 13.9)	5.8 ± 3.1 (0.5 ~ 13.9)
	辛二酸, C ₈	7.8 ± 5.8 (0.8 ~ 27.4)	8.2 ± 4.2 (1.6 ~ 17.0)	8.0 ± 5.1 (0.8 ~ 27.4)
	壬二酸, C ₉	5.9 ± 2.6 (1.4 ~ 12.4)	12.2 ± 7.2 (2.1 ~ 28.0)	8.9 ± 6.2 (1.4 ~ 28.0)
	癸二酸, C ₁₀	5.6 ± 2.6 (0.7 ~ 11.1)	5.4 ± 3.9 (0.1 ~ 12.5)	5.5 ± 3.3 (0.1 ~ 12.5)
	十一烷二酸, C ₁₁	2.8 ± 1.9 (0.0 ~ 9.4)	5.4 ± 3.8 (0.4 ~ 13.2)	4.0 ± 3.2 (0.0 ~ 13.2)
	甲基丙二酸, iC ₄	2.3 ± 1.6 (0.0 ~ 5.7)	2.1 ± 1.7 (0.1 ~ 5.1)	2.2 ± 1.6 (0.0 ~ 5.7)
	甲基丁二酸, iC ₅	2.4 ± 1.8 (0.2 ~ 6.5)	2.7 ± 2.0 (0.1 ~ 7.0)	2.5 ± 1.9 (0.1 ~ 7.0)
	2-甲基戊二酸, iC ₆	2.5 ± 2.1 (0.0 ~ 9.6)	2.6 ± 2.1 (0.5 ~ 9.0)	2.5 ± 2.1 (0.0 ~ 9.6)
	马来酸, M	14.7 ± 10.2 (3.4 ~ 40.5)	15.1 ± 9.0 (1.0 ~ 32.8)	14.9 ± 9.4 (1.0 ~ 40.5)
	富马酸, F	5.9 ± 4.5 (0.7 ~ 19.5)	9.6 ± 6.2 (0.4 ~ 21.4)	7.7 ± 5.6 (0.4 ~ 21.4)
	甲基马来酸, mM	2.6 ± 2.1 (0.5 ~ 9.7)	2.7 ± 1.5 (0.1 ~ 6.0)	2.6 ± 1.8 (0.1 ~ 9.7)
	邻苯二甲酸, Ph	249 ± 170 (51.6 ~ 842)	246 ± 124 (47.4 ~ 453)	248 ± 148 (47.4 ~ 842)
	间苯二甲酸, iPh	4.4 ± 2.6 (0.8 ~ 11.3)	4.8 ± 3.0 (0.3 ~ 10.0)	4.6 ± 2.7 (0.3 ~ 11.3)
	对苯二甲酸, tPh	91.8 ± 56.3 (2.8 ~ 230)	77.6 ± 52.7 (2.1 ~ 200)	84.8 ± 54.6 (2.1 ~ 230)
酮羧酸/ng·m ⁻³	2-氧代丙二酸, kC ₃	4.5 ± 2.4 (0.8 ~ 10.5)	4.0 ± 2.4 (0.0 ~ 8.9)	4.2 ± 2.4 (0.0 ~ 10.5)
	4-氧代庚二酸, kC ₇	6.3 ± 4.2 (0.4 ~ 19.5)	5.4 ± 4.2 (0.3 ~ 14.2)	5.9 ± 4.2 (0.3 ~ 19.5)
	总二元羧酸	2 121 ± 1 236 (556 ~ 5 166)	1 371 ± 851 (109 ~ 2 920)	1 752 ± 1 121 (109 ~ 5 166)
	丙酮酸, Pyr	108 ± 54.1 (21.3 ~ 224)	125 ± 79.1 (12.8 ~ 255)	116 ± 67.5 (12.8 ~ 255)
	乙醛酸, ωC ₂	96.2 ± 60.8 (22.2 ~ 225)	103 ± 70.2 (5.2 ~ 220.3)	99.4 ± 65.1 (5.2 ~ 225)
α-二羧基化合物 /ng·m ⁻³	3-氧代丙酸, ωC ₃	11.1 ± 6.0 (1.4 ~ 22.3)	16.2 ± 10.7 (0.6 ~ 31.0)	13.6 ± 9.0 (0.6 ~ 31.0)
	4-氧代丁酸, ωC ₄	27.0 ± 18.4 (6.1 ~ 77.4)	36.1 ± 24.4 (3.0 ~ 85.5)	31.5 ± 21.8 (3.0 ~ 85.5)
	总酮羧酸	242 ± 132 (51.0 ~ 538)	280 ± 181 (21.6 ~ 588)	261 ± 158 (21.6 ~ 588)
	乙二醛, Gly	31.2 ± 17.4 (2.7 ~ 79.1)	37.1 ± 21.2 (3.8 ~ 71.4)	34.1 ± 19.4 (2.7 ~ 79.1)
	甲基乙二醛, mGly	59.7 ± 40.9 (3.8 ~ 169)	77.6 ± 46.3 (8.7 ~ 163)	68.5 ± 44.2 (3.8 ~ 169)
其它/μg·m ⁻³	总 α-二羧基化合物	90.9 ± 56.0 (7.3 ~ 215)	115 ± 66.7 (15.6 ~ 229)	103 ± 62.1 (7.3 ~ 229)
	总浓度 ¹⁾	2 454 ± 1 406 (667 ~ 5 894)	1 765 ± 1 093 (146 ~ 3 643)	2 116 ± 1 298 (146 ~ 5 894)
	K ⁺	1.5 ± 1.1 (0.3 ~ 4.4)	1.0 ± 0.6 (0.1 ~ 2.3)	1.3 ± 0.9 (0.1 ~ 4.4)
	Ca ²⁺	0.8 ± 0.5 (0.2 ~ 2.0)	0.6 ± 0.3 (0.2 ~ 1.1)	0.7 ± 0.4 (0.2 ~ 2.0)
	SO ₄ ²⁻	26.9 ± 10.3 (8.1 ~ 48.9)	18.8 ± 9.7 (4.2 ~ 45.5)	22.9 ± 10.7 (4.2 ~ 48.9)
其它/μg·m ⁻³	OC	24.2 ± 11.9 (8.4 ~ 65.4)	16.6 ± 9.4 (1.9 ~ 34.2)	20.4 ± 10.7 (1.9 ~ 65.4)
	左旋葡聚糖 (Levo) ²⁾	68.0 ± 38.3 (16.2 ~ 152)	48.9 ± 29.8 (3.9 ~ 99.7)	58.6 ± 35.4 (3.9 ~ 152)
	O ₃	70.8 ± 37.0 (15.1 ~ 149)	42.0 ± 16.1 (11.1 ~ 81.8)	56.6 ± 31.9 (11.1 ~ 149.4)
	LWC	216 ± 203 (19 ~ 588)	147 ± 156 (16 ~ 487)	181 ± 183 (16 ~ 588)
	pH _{is}	0.4 ± 0.6 (-1.0 ~ 1.2)	0.0 ± 0.5 (-0.9 ~ 1.0)	0.2 ± 0.6 (-1.0 ~ 1.2)
	PM _{2.5}	111 ± 56.4 (40.8 ~ 287)	85.1 ± 36.6 (33.0 ~ 164)	98.2 ± 49.0 (33.0 ~ 287)
	K ⁺ /OC	0.06 ± 0.03 (0.03 ~ 0.13)	0.06 ± 0.02 (0.03 ~ 0.10)	0.06 ± 0.02 (0.03 ~ 0.13)
	C ₂ /Levo	19.1 ± 5.1 (6.9 ~ 28.6)	12.5 ± 4.2 (6.8 ~ 27.8)	98.2 ± 49.0 (6.8 ~ 28.6)

1) 总浓度:指二元羧酸、酮羧酸与 α-二羧基化合物这三类化合物的总浓度; 2) 单位: ng·m⁻³

2.2 氧化程度与人为源排放强度的昼夜变化特征
有研究表明, 乙二醛与甲基乙二醛的比值 (Gly/mGly) 可用来表征气溶胶的老化程度, Gly/mGly 的比值越小, 气溶胶的老化程度越深, 这是因

为气溶胶中 mGly 与羟基自由基 (·OH) 的氧化速度比 Gly 慢^[26]. 由图 2 可知, 白天 Gly/mGly 的比值高于夜晚, 表明白天气溶胶的老化程度比夜晚更深. C₂ 主要是由人为源或生物源排放的气体前体

物及长链的二元羧酸经光化学氧化产生的,因此 C_2 与二元羧酸总浓度的比值($C_2/DCAs$)可作为气溶胶氧化程度的示踪物,且 $C_2/DCAs$ 的比值随着气溶胶氧化程度的增强而升高^[23,24]. 白天 $C_2/DCAs$ 的比值约是夜晚的 1.4 倍,再次表明白天气溶胶的氧化程度较强,这是因为与夜晚相比,白天的太阳辐射较强且温度较高,有利于前体物经气-固相分配及非均相氧化反应形成 C_2 ,导致白天 $C_2/DCAs$ 的比值比夜晚高. Ph 和 C_6 是由来自人为源排放的环己烷类化合物和芳香烃类化合物通过光化学氧化生成的,被看作人为源的示踪物^[12,15]. 而 C_9 主要是由来自植物源排放的不饱和脂肪酸经光化学氧化形成的,被看作自然源的示踪物^[4]. 因此, C_6/C_9 和 Ph/C_9 这两个比值均可用来指示人为源与自然源对气溶胶的相对贡献^[15,16]. 如图 2 所示,菏泽市冬季 C_6/C_9 和 Ph/C_9 的比值均表现出昼高夜低的变化特征,表明白天人为源的排放对气溶胶的贡献比夜晚大,与其他城市的研究结果是相同的^[32,34]. C_6/C_9 和 Ph/C_9 的平均比值分别为 4.7 ± 3.6 、 34 ± 24 ,不仅高于海洋^[21]、高山^[4,6,23]等偏远地区,还高于其他城市地区(如北京^[34]、西安^[26]和印度的坎普尔^[7]),表明菏泽市冬季人为污染所占的比例较高.

有大量研究已经证实 C_4 可经羟基化反应形成 C_2 和 C_3 ,由于 C_3 的热力学性质极不稳定, C_3 可进一步形成 C_2 ,因此 C_2/C_4 和 C_3/C_4 这两个比值常被用来作为有机气溶胶老化的指示物^[10,11]. 菏泽市 C_2/C_4 和 C_3/C_4 的平均比值分别为 6.6 ± 3.2 、 1.0 ± 0.4 ,不仅低于由汽车尾气($C_2/C_4:7.1$; $C_3/C_4:1.3$)^[35]排放的气溶胶,还低于来自长距离传输的老化气溶胶,如青海湖($C_2/C_4:11 \pm 7.2$; $C_3/C_4:$

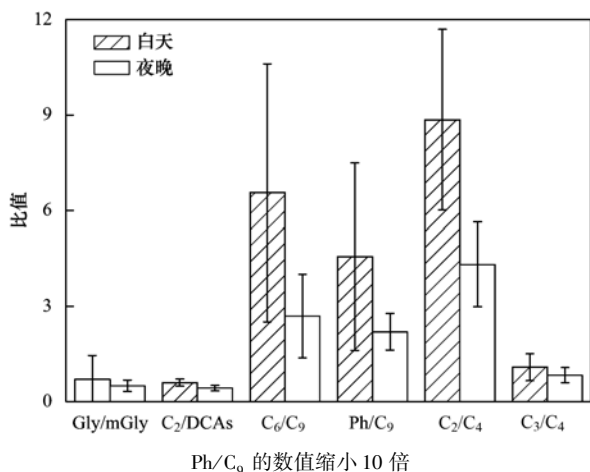


图 2 特征性比值的昼夜变化特征

Fig. 2 Diurnal variations of diagnostic ratios

2.2 ± 1.3)^[31]和太平洋地区($C_2/C_4:8.7$; $C_3/C_4:3.0$)^[21],但高于生物质燃烧排放($C_2/C_4:5.0$; $C_3/C_4:0.7$)的新鲜气溶胶^[36],表明菏泽市冬季二元羧酸类化合物受汽车尾气及长距离传输的影响较小,主要来自由生物质燃烧排放的前体物经氧化形成的. 另外, C_2/C_4 和 C_3/C_4 的比值均呈昼高夜低的变化特征(图 2),表明白天气溶胶的老化程度比夜晚深. Meng 等^[4]和 Pavuluri 等^[37]认为当二元羧酸受远源输入的影响较强时, C_3/C_4 的比值与温度间相关性很差,反之,受本地源的影响较强. 如图 3 所示,菏泽市冬季 C_3/C_4 的比值与温度间均呈显著的相关性($R^2 > 0.7$),表明菏泽市二元羧酸主要受本地污染源的影响,而受长距离传输的影响很小.

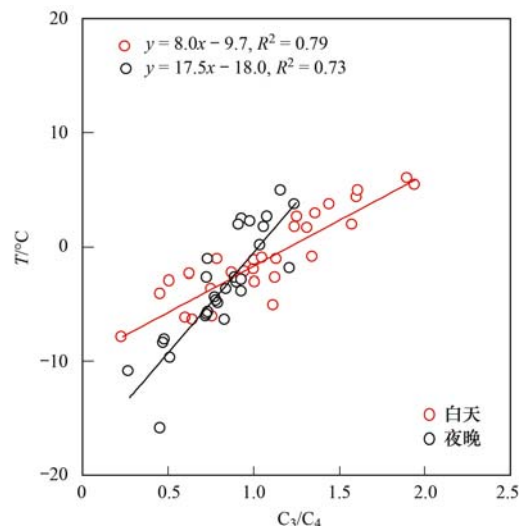


图 3 C_3/C_4 的比值与温度 (T) 间的相关性分析

Fig. 3 Linear fit regression of the mass ratios of C_3/C_4 with temperature (T) during daytime and nighttime

2.3 草酸(C_2)的形成机制及影响因素

因为 C_2 是分子量最小、浓度最高的二元羧酸,所以重点讨论 C_2 的形成机制及影响因素. 在线数据、外场观测及烟雾箱实验均已证明 C_2 主要是由乙二醛、甲基乙二醛和乙醛酸等前体物在液相中经酸催化氧化反应形成的^[4,11,20,38]. 虽然 SO_4^{2-} 与 C_2 在化学组成上没有任何关系,但由于 SO_4^{2-} 是在液相中形成的,因此 SO_4^{2-} 与 C_2 的相关性分析可作为 C_2 液相形成机制的有力证据^[10]. 在本研究中,无论是白天还是夜晚, C_2 与 SO_4^{2-} 之间均呈显著的相关性[图 4(a)],说明二者在气溶胶中经历着共同的液相形成过程. 基于 ISORROPIA-II 模型的计算,发现 C_2 与 pH_{IS} 间具有较强的负相关性[图 4(b)],表明酸性条件有利于 C_2 的形成. LWC 是由相对湿

度(RH)与吸湿性组分(例如 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 等)共同决定的,它不仅是气溶胶化学反应的参与者,也是液相反应的介质,因此在气溶胶中担任着重要角色^[33].如图5所示,LWC与RH有较强的相关性,表明RH是影响LWC的一个重要因素.然而,LWC与 C_2 间却未表现出相关性[图4(c)],与

其他地区的研究结果(华山^[4]、黄山^[6])是一致的.虽然较高的LWC气溶胶环境有利于更多的气态前体物(如Gly、mGly等)进入液相中形成 C_2 ,但较高的LWC会降低气溶胶的酸度,使得 C_2 的酸催化氧化反应受到抑制,所以LWC与 C_2 间的相关性较差.

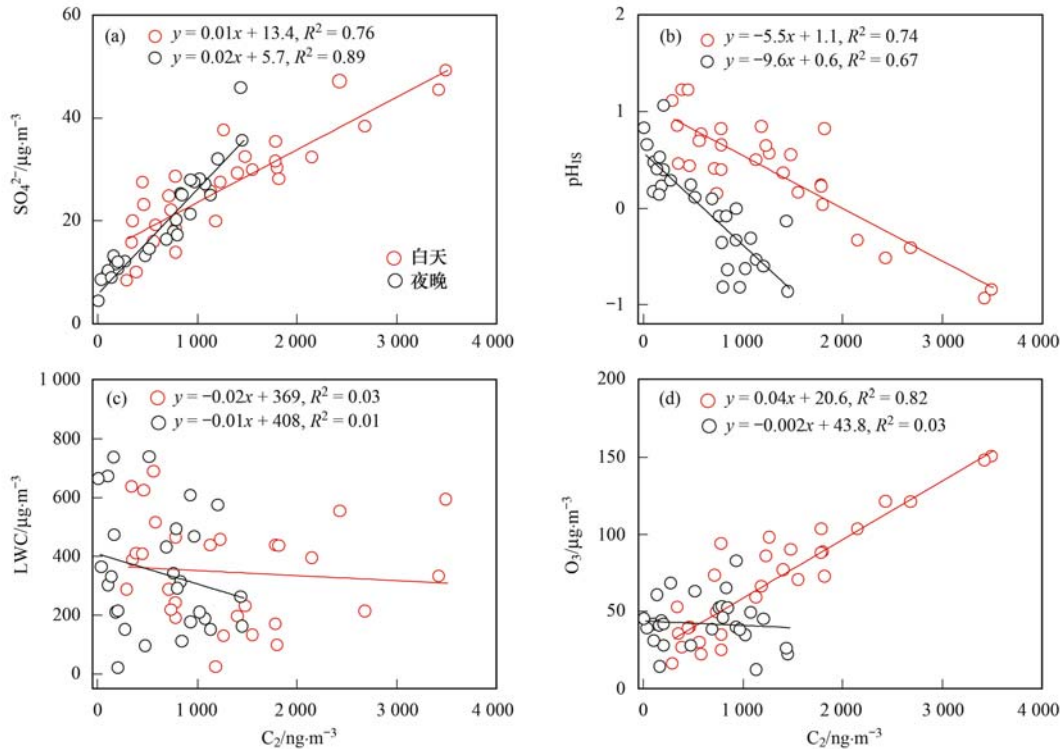


图4 草酸(C_2)的浓度分别与 SO_4^{2-} 、实际酸度(pH_{IS})、液相含水量(LWC)、 O_3 的浓度间的相关性分析

Fig. 4 Linear fit regressions of oxalic acid (C_2) with SO_4^{2-} , in-situ acidity of particles (pH_{IS}), liquid water content (LWC), and O_3 during daytime and nighttime

在本研究中,因为未对羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和硝基自由基($\cdot\text{NO}_3$)等氧化剂进行监测,而仅监测了 O_3 的浓度,所以本研究以 O_3 作为氧化剂的示踪物来分析其对 C_2 的形成及气溶胶氧化程度的影响.如图4(d)与表2所示,白天 O_3 的浓度不仅与 C_2 呈显著的相关性,与气溶胶氧化程度的指示物(C_2/DCAs 、 C_2/C_4 和 C_3/C_4 的比值)也呈显著的正相关关系,但这种显著的相关性在夜晚并未发现.Mochizuki等^[22]在日本的富士山的研究结果表明, O_3 的浓度仅在白天与 C_2 呈显著的相关性.由此可以得出,白天的 O_3 不仅可以促进 C_2 的生成,还有利于提高气溶胶的氧化程度,而夜晚 C_2 的生成可能受到 $\cdot\text{NO}_3$ 和 H_2O_2 等氧化剂的影响^[39].另外,有研究表明,温度的升高有利于 C_2 的形成和气溶胶的老化.因此,无论在白天还是夜晚,温度与 C_2 的浓度和 C_2/DCAs 的比值均呈显著的正相关关系(表

2).

表2 草酸(C_2)、特征性比值(C_2/DCAs 、 C_2/C_4 与 C_3/C_4)分别与 O_3 及温度间的相关系数(R^2)¹⁾

Table 2 Correlation analysis (R^2) of the oxalic acid (C_2) and diagnostic ratios (C_2/DCAs , C_2/C_4 , and C_3/C_4) with O_3 and temperature

项目	O_3		温度	
	白天	夜晚	白天	夜晚
C_2	0.82 **	0.03 *	0.73 **	0.81 **
C_2/DCAs	0.68 **	0.14 *	0.65 **	0.59 **
C_2/C_4	0.71 **	0.08 *	0.66 **	0.72 **
C_3/C_4	0.59 **	0.13 *	0.79 **	0.73 **

1) **表示在0.01水平(双侧)上显著相关,*表示在0.05水平(双侧)上显著相关

2.4 生物质燃烧对气溶胶的影响

在全球对流层中,生物质燃烧是痕量气体和大气细颗粒物的第二大来源^[40].生物质燃烧不但可以直接排放出糖类、醛类等大量水溶性有机污染

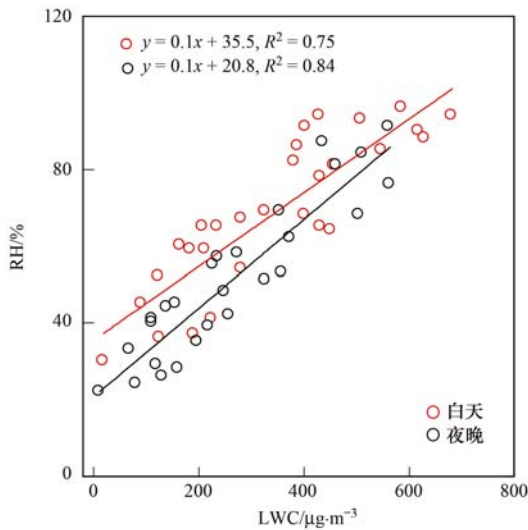


图5 液相含水量(LWC)与相对湿度(RH)间的相关性分析

Fig. 5 Linear fit regression of liquid water content (LWC) with relative humidity (RH) during daytime and nighttime

物,而且这些污染物极易发生光化学氧化反应,进而形成大量水溶性二次有机气溶胶(WSOA),最终增加了霾天气形成的几率^[15,16]. K^+ 不仅来自矿物粉尘、海洋源,还来自生物质燃烧^[31]. 因为菏泽属于内陆城市,离海洋较远,所以受海洋源的影响可忽略不计^[29]. 如图6(a)所示, K^+ 虽然与 Ca^{2+} 的相关性较差($R^2 < 0.1$),但是与 Levo 相关很强($R^2 >$

0.7). 因为 Ca^{2+} 是矿物粉尘的示踪物,所以可以得出菏泽市冬季 K^+ 主要来自生物质燃烧源,而非矿物粉尘源. 在由生物质燃烧排放的烟羽中, K^+/OC 的比值约为 0.06 (范围为 0.03 ~ 0.16)^[41,42]. 如表 1 所示,白天与夜晚 K^+/OC 的比值分别为 0.06 ± 0.03 、 0.06 ± 0.02 , 浓度范围分别为 0.03 ~ 0.13、0.03 ~ 0.10, 再次证明生物质燃烧对菏泽市冬季的 K^+ 与 OC 均有重要影响.

有大量研究表明,生物质燃烧是二元羧酸及 α -二羰基化合物的重要来源之一^[3,7,15,16,24]. 由二元羧酸类化合物的分子组成表明, C_2 是浓度最高的二元羧酸,因此本研究利用 C_2 与 Levo 的相关性来分析生物质燃烧对二元羧酸的影响. 由图 6(b)可知,在白天和夜晚 C_2 与 Levo 均呈显著的相关性($R^2 > 0.7$),表明生物质燃烧是菏泽市冬季二元羧酸的重要来源之一. 白天 C_2/Levo 的比值是夜晚的 1.5 倍(表 1),与 Sorathia 等^[7]在印度恒河平原的研究结果一致,表明白天 C_2 经液相氧化反应的形成过程增强,这是由于白天 LWC 的浓度比夜晚高(表 1),有利于气体前体物转移到液相中继而形成 C_2 . Kawamura 等^[15,16]认为生物质燃烧(例如小麦秸秆燃烧)可排放出大量的 α -二羰基化合物(Gly 和 mGly). 在菏泽冬季气溶胶中, Gly 和 mGly 与 LG

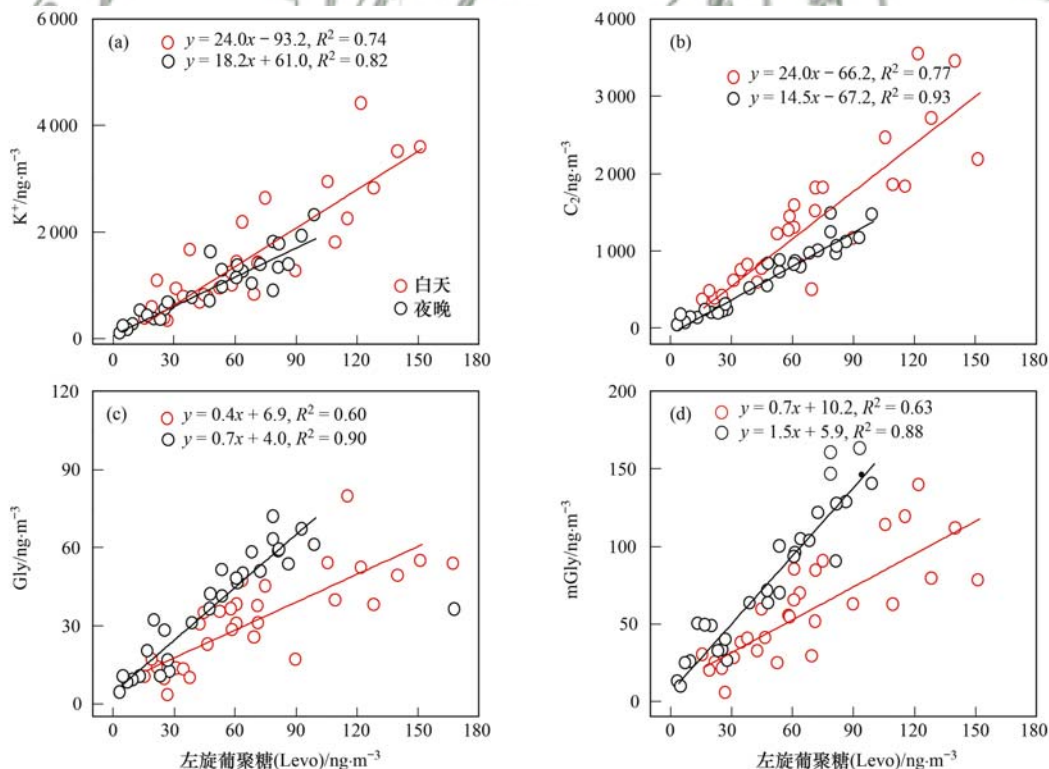


图6 左旋葡聚糖(Levo)与 K^+ 、草酸(C_2)、乙二醛(Gly)、甲基乙二醛(mGly)的相关性分析

Fig. 6 Linear fit regressions of levoglucosan (Levo) with K^+ , oxalic acid (C_2), glyoxal (Gly), and methyglyoxal (mGly)

间的相关性均很强[图 6(c)、6(d)], 再次证实生物物质燃烧是 α -二羰基化合物的重要来源之一。

3 结论

(1) 菏泽市冬季 PM_{2.5} 中白天二元羧酸的总浓度是夜晚的 2.1 倍, 平均浓度为 (987 ± 778) ng·m⁻³, 其中 C₂ 的浓度最高, 其次为 Ph、C₄、C₃ 和 tPh, 与其它城市地区的分子组成是相似的, 但与受人为排放源影响较小的偏远地区不同。

(2) 白天 Gly/mGly、C₂/DCAs、C₂/C₄ 和 C₃/C₄ 的比值均呈昼高夜低的变化特征, 表明白天天气溶胶的老化程度比夜晚更深。另外, C₆/C₉ 和 Ph/C₉ 的比值也呈昼高夜低的变化特征, 表明白天天气溶胶受人为源污染物的影响更大。

(3) 由 K⁺/OC 的比值及左旋葡聚糖(Levo)与 K⁺、二元羧酸、 α -二羰基化合物的相关性分析可知, 生物物质燃烧是菏泽市冬季 K⁺、OC 及二元羧酸类化合物的重要来源之一。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] Hallquist M, Wenger J C, Baltensperger U, *et al.* The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, **9**(14): 5155-5236.
- [3] Zhu Y H, Yang L X, Chen J M, *et al.* Molecular distributions of dicarboxylic acids, oxocarboxylic acids, and α -dicarbonyls in PM_{2.5} collected at Mt. Tai, in North China in 2014[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 2018: 1-31, doi: 10.5194/acp-2017-1240.
- [4] 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.
- [5] Bilde M, Barsanti K, Booth M, *et al.* Saturation vapor pressures and transition enthalpies of low-volatility organic molecules of atmospheric relevance: from dicarboxylic acids to complex mixtures[J]. *Chemical Reviews*, 2015, **115**(10): 4115-4156.
- [6] 孟静静, 侯战方, 张二勋, 等. 黄山 PM₁₀ 中二元羧酸类化合物的季节变化特征及其来源[J]. *环境科学*, 2017, **38**(7): 2688-2697.
Meng J J, Hou Z F, Zhang E X, *et al.* Seasonal variation and sources of dicarboxylic acids and related compounds in PM₁₀ from Mt. Huangshan[J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(7): 2688-2697.
- [7] Sorathia F, Rajput P, Gupta T. Dicarboxylic acids and levoglucosan in aerosols from Indo-Gangetic Plain: inferences from day night variability during wintertime[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **624**: 451-460.
- [8] Dutton M V, Evans C S. Oxalate production by fungi: its role in pathogenicity and ecology in the soil environment[J]. *Canadian Journal of Microbiology*, 1996, **42**(9): 881-895.
- [9] Rogge W F, Hildemann L M, Mazurek M A, *et al.* Sources of fine organic aerosol. 1. charbroilers and meat cooking operations[J]. *Environmental Science & Technology*, 1991, **25**(6): 1112-1125.
- [10] 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*, 2010, **115**(D22): D22203.
- [11] 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.
- [12] Kawamura K, Kaplan I R. Motor exhaust emissions as a primary source for dicarboxylic acids in Los Angeles ambient air[J]. *Environmental Science & Technology*, 1987, **21**(1): 105-110.
- [13] Fraser M P, Cass G R, Simoneit B R T. Gas-phase and particle-phase organic compounds emitted from motor vehicle traffic in a Los Angeles roadway tunnel[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, **32**(14): 2051-2060.
- [14] Stone E A, Hedman C J, Zhou J B, *et al.* Insights into the nature of secondary organic aerosol in Mexico City during the MILAGRO experiment 2006[J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(3): 312-319.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] Jaffrezo J L, Davidson C I, Kuhns H D, *et al.* Biomass burning signatures in the atmosphere of central Greenland[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1998, **103**(D23): 31067-31078.
- [18] Allen A G, Cardoso A A, da Rocha G O. Influence of sugar cane burning on aerosol soluble ion composition in Southeastern Brazil[J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38**(30): 5025-5038.
- [19] 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.
- [20] Cheng C L, Li M, Chan C K, *et al.* Mixing state of oxalic acid containing particles in the rural area of Pearl River Delta, China: implications for the formation mechanism of oxalic acid[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, **17**(15): 9519-9533.
- [21] Hoque 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.

- [22] Mochizuki T, Kawamura K, Miyazaki Y, *et al.* Secondary formation of oxalic acid and related organic species from biogenic sources in a larch forest at the northern slope of Mt. Fuji[J]. *Atmospheric Environment*, 2017, **166**: 255-262.
- [23] 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.
- [24] Wang J Y, Wang G H, Gao J, *et al.* Concentrations and stable carbon isotope compositions of oxalic acid and related SOA in Beijing before, during, and after the 2014 APEC [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, **17**(2): 981-992.
- [25] Wang G H, Niu S L, Liu C E, *et al.* Identification of dicarboxylic acids and aldehydes of PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols in Nanjing, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**(12): 1941-1950.
- [26] 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.
- [27] Liu H X, Kawamura K, Kunwar B, *et al.* Sources and formation processes of short-chain saturated diacids (C₂-C₄) in inhalable particles (PM₁₀) from Huangshi City, Central China [J]. *Atmosphere*, 2017, **8**(11): 213.
- [28] Cao G L, Zhang X Y, Gong S L, *et al.* Emission inventories of primary particles and pollutant gases for China [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2011, **56**(8): 781-788.
- [29] 刘泽珺, 吴建会, 张裕芬, 等. 菏泽市 PM_{2.5} 碳组分季节变化特征[J]. *环境科学*, 2017, **38**(12): 4943-4950.
- Liu Z J, Wu J H, Zhang Y F, *et al.* Seasonal variation of carbon fractions in PM_{2.5} in Heze [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(12): 4943-4950.
- [30] 刘晓迪, 孟静静, 侯战方, 等. 济南市夏、冬季 PM_{2.5} 中化学组分的季节变化特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2018, **39**(9): 4014-4025.
- Liu X D, Meng J J, Hou Z F, *et al.* Seasonal variation and source analysis of chemical characteristic in PM_{2.5} during the summer and winter in Jinan City [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(9): 4014-4025.
- [31] 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.
- [32] 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.
- [33] 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.
- [34] He N N, Kawamura K, Okuzawa K, *et al.* Diurnal and temporal variations of water-soluble dicarboxylic acids and related compounds in aerosols from the northern vicinity of Beijing: implication for photochemical aging during atmospheric transport [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **499**: 154-165.
- [35] Ho K F, Lee S C, Cao J J, *et al.* Dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and dicarbonyls in the urban roadside area of Hong Kong [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(17): 3030-3040.
- [36] Kundu S, Kawamura K, Andreae T W, *et al.* Molecular distributions of dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and α -dicarbonyls in biomass burning aerosols: implications for photochemical production and degradation in smoke layers [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, **10**(5): 2209-2225.
- [37] 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*, 2010, **115**(D11): D11302.
- [38] Gao S, Ng N L, Keywood M, *et al.* Particle phase acidity and oligomer formation in secondary organic aerosol [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**(24): 6582-6589.
- [39] Claeys M, Graham B, Vas G, *et al.* Formation of secondary organic aerosols through photooxidation of isoprene [J]. *Science*, 2004, **303**(5661): 1173-1176.
- [40] Akagi S K, Yokelson R J, Wiedinmyer C, *et al.* Emission factors for open and domestic biomass burning for use in atmospheric models [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, **11**(9): 4039-4072.
- [41] Andreae M O, Merlet P. Emission of trace gases and aerosols from biomass burning [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2001, **15**(4): 955-966.
- [42] Rajput P, Sarin M, Sharma D, *et al.* Characteristics and emission budget of carbonaceous species from post-harvest agricultural-waste burning in source region of the Indo-Gangetic Plain [J]. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 2014, **66**(1): 21026.

CONTENTS

Emissions Inventory and Characteristics of NO _x from Cement Industry	JIANG Chun-lai, SONG Xiao-hui, ZHONG Yue-zhi, <i>et al.</i> (4841)
Emissions Inventory of Smoldering Chinese Kangs and Their Contribution to PM _{2.5} Pollution in Lanzhou City	GUO Wen-kai, LIU Xiao, ZHU Yu-fan, <i>et al.</i> (4849)
Size Distributions of Water-soluble Components in Ambient Aerosol of Beijing	DU Xiang, ZHAO Pu-sheng, SU Jie, <i>et al.</i> (4858)
Size Distribution Characteristics of Water-Soluble Inorganic Ions During Summer and Autumn in Zhengzhou	ZHAO Qing-yan, JIANG Nan, YAN Qi-she, <i>et al.</i> (4866)
Diurnal Variation of Dicarboxylic Acids and Related SOA in PM _{2.5} from Heze City in Winter	MENG Jing-jing, LIU Xiao-di, HOU Zhan-fang, <i>et al.</i> (4876)
Chemical Source Profiles of PM Emitted from the Main Processes of the Iron and Steel Industry in China	WEN Jie, YANG Jia-mei, LI Pu, <i>et al.</i> (4885)
VOCs Emission Inventory of Anthropogenic Sources in Jiaxing	HAO Huan, WAN Mei, RONG Yu, <i>et al.</i> (4892)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of VOCs in Areas Surrounding a Petrochemical Park in Shanghai	SHENG Tao, CHEN Xiao-jia, GAO Song, <i>et al.</i> (4901)
Characteristics of Bioaerosols Emitted from WWTP with SBR Treatment Process	YANG Kai-xiong, HOU Hong-xun, WANG Ying-zhe, <i>et al.</i> (4909)
Response of Chromophoric Dissolved Organic Matter Composition to Different Hydrological Scenarios in Large Eutrophic Lake Taihu	SHI Yu, ZHOU Yong-qiang, ZHANG Yun-lin, <i>et al.</i> (4915)
Spatial and Temporal Dynamics of Floating Algal Blooms in Lake Chaohu in 2016 and Their Environmental Drivers	HU Min-qi, ZHANG Yu-chao, MA Rong-hua, <i>et al.</i> (4925)
Dynamic Changes of Nitrogen-Transforming and Phosphorus-Accumulating Bacteria Along with the Formation of Cyanobacterial Blooms	PENG Yu-ke, LU Jun-ling, CHEN Hui-ping, <i>et al.</i> (4938)
Impact of Mainstream Backwater on the Water Environment of the Tributaries of the Three Gorges Reservoir at Low Water Level	CHEN Zi-juan, SONG Xian-fang, ZHANG Ying-hua, <i>et al.</i> (4946)
Effect of Silver Nanoparticles on Denitrification and Functional Gene Abundances of Sediment in Dagu River Estuary and Northwest of Jiaozhou Bay	BAI Jie, TIAN Yan-zhao, SUN Peng-fei, <i>et al.</i> (4956)
Spatial Difference and Causes Analysis of the $\delta^{15}\text{N}$ of Suspended Particulate Matter in the Lancang River Basin	TANG Yong-chun, XU Piao, YANG Zheng-jian, <i>et al.</i> (4964)
Vertical Spatial Distribution of Denitrification Intensity in the Vadose Zone of Typical Sections of Chaobai River Alluvial Fan	GENG Hong-zhi, HUAN Huan, LI Ming-xiao, <i>et al.</i> (4972)
Major Ionic Features and Possible Controls in the Groundwater in the Hamatong River Basin	ZHANG Tao, HE Jin, LI Jing-jie, <i>et al.</i> (4981)
Concentration Variations and Flux Estimation of Dissolved Carbon in Karst Spring of a Typical Karst Area	XIONG Bai-lian, ZHANG Jin-zhong, PENG Tao, <i>et al.</i> (4991)
Effect of Different Multi-pond Network Landscape Structures on Nitrogen Retention Over Agricultural Watersheds	LI Yu-feng, LIU Hong-yu, LIU Jun-zhi, <i>et al.</i> (4999)
Characteristics of Phthalic Acid Esters Pollution in Urban Surface Runoff in Shanghai, China	LIU Yu-tong, LI Tian, PENG Hang-yu (5007)
Impacts of Vegetation on Hydrological Performances of Green Roofs Under Different Rainfall Conditions	GE De, ZHANG Shou-hong (5015)
Adsorption of Phosphate from Aqueous Solutions on Sediments Amended with Magnetite-Modified Zeolite	WANG Dan-he, ZHANG Hong-hua, LIN Jian-wei, <i>et al.</i> (5024)
Reduction and Oxidation of Mercury by Dissolved Organic Matter Under Anaerobic Conditions	BIAN Yong-rong, GU Bao-hua, ZHU Bo, <i>et al.</i> (5036)
Photo-assisted Degradation of Sulfamethazine by Ferrocene-catalyzed Heterogeneous Fenton-like System	ZHANG Biao-jun, ZHAO Yao-yun-chuan, FANG Qi, <i>et al.</i> (5043)
N ₂ O Production Pathways in Partial Nitrification Based on Isotope Technology	YANG Yu-bing, YANG Qing, LI Yang, <i>et al.</i> (5051)
Effect of Substrate Ratio on Removal of Nitrogen and Carbon Using Anaerobic Ammonium Oxidation and Denitrification	AN Fang-jiao, HUANG Jian-ming, HUANG Li, <i>et al.</i> (5058)
Simultaneous Nitrogen and Phosphorus Removal Characteristics of An Anaerobic/Aerobic Operated SPNDPR System Treating Low C/N Urban Sewage	YU De-shuang, YUAN Meng-fei, WANG Xiao-xia, <i>et al.</i> (5065)
Lab-scale SNAD Process in Wastewater Treatment Plant	LI Dong, CUI Ya-qian, ZHAO Shi-xun, <i>et al.</i> (5074)
Effect of Salinity on Nitrogen Removal Performance of a Pilot-scale Anaerobic Ammonia Oxidation Process and Its Recovery Kinetics	TANG Jia-jia, YU De-shuang, WANG Xiao-xia, <i>et al.</i> (5081)
Suppression and Recovery Characteristics of Pilot-scale ANAMMOX-ASBR System Treating Desulfurization and Denitrification Tailings from Thermal Power Plant	ZHANG Jun, YU De-shuang, WANG Xiao-xia, <i>et al.</i> (5090)
Impact of C/N Ratio on Nitrogen Removal Performance and N ₂ O Release of Granular Sludge CANON Reactor	FU Kun-ming, JIANG Shan, SU Xue-ying, <i>et al.</i> (5101)
Impacts of Sludge Characteristics on Anaerobic Digestion with Microwave Pretreatment and Archaeal Community Structure Analysis	FANG Ping, TANG An-ping, FU Xing-min, <i>et al.</i> (5108)
Determination of Heavy Metal Baseline Values and Analysis of Its Accumulation Characteristics in Agricultural Land in Chongqing	WU Fu-lin, CHEN Li, YI Ting-hui, <i>et al.</i> (5116)
Characteristics of Organochlorine Pesticides (OCPs) in Soil Samples of Hanjiang River Basin, Southeast China	LIU Jia, DING Yang, QI Shi-hua, <i>et al.</i> (5127)
Occurrence and Distribution of the Organophosphate Esters in Soils of Mixed-land Use Area in Chongqing City	YANG Zhi-hao, HE Ming-jing, YANG Ting, <i>et al.</i> (5135)
Degradation of α -HCH in Soil Washing Solutions with nZVI and CaO ₂	YAO Jing-bo, ZHOU Jie, WANG Ming-xin, <i>et al.</i> (5142)
Microbial Communities in Soils of Qingshitang Industrial District in Zhuzhou	SHEN Li, LI Zhen-hua, ZENG Wei-min, <i>et al.</i> (5151)
Effect of Biochar Addition on the Diversity and Interaction of Rhizosphere Fungi in Manure-fertilized Soil	WANG Dan-dan, YANG Ze-ping, ZHAO Yuan, <i>et al.</i> (5163)
Effects of Returning Nitrogen by Biochar Loading on Paddy Growth, Root Morphology, and Nitrogen Use Efficiency	YU Ying-liang, WANG Yue-man, HOU Peng-fu, <i>et al.</i> (5170)
Effect of Particulate Organic Matter on Cadmium Uptake and Transport in Rice	GUO Yi-xuan, ZHAO Xiu-lan (5180)
Effect of Fertilizers on Cadmium Uptake and Accumulation by Sunflowers	CAO Liu, YANG Jun-xing, GUO Jin-jun, <i>et al.</i> (5189)
Accumulation of Heavy Metals in Different Rice Varieties	LIN Xiao-bing, ZHOU Li-jun, WANG Hui-ming, <i>et al.</i> (5198)
Intercropping <i>Arundo donax</i> with Woody Plants to Remediate Heavy Metal-Contaminated Soil	ZENG Peng, GUO Zhao-hui, XIAO Xi-yuan, <i>et al.</i> (5207)
Daily Variation of CO ₂ Flux at Water-Air Interface and Analysis of Its Affecting Factors in a Typical River of the Three Gorges Reservoir	LUO Jia-chen, LI Si-yue (5217)
CH ₄ Emissions Characteristics and Its Influencing Factors in an Eutrophic Lake	SHANG Dong-yao, XIAO Qi-tao, HU Zheng-hua, <i>et al.</i> (5227)
Short-term Effects of Different Grazing Intensities on Greenhouse Gas Fluxes in Semi-arid Grassland	SHEN Yan, SUN Jian-ping, LUO Yu-kun, <i>et al.</i> (5237)
Effects of Plastic Film Mulching Patterns and Irrigation on Yield of Summer Maize and Greenhouse Gas Emissions Intensity of Field	LUO Xiao-qi, ZHANG A-feng, CHEN Hai-xin, <i>et al.</i> (5246)
Effects of Elevated Ozone on Biogenic Volatile Organic Compounds (BVOCs) Emission: A Review	FENG Zhao-zhong, YUAN Xiang-yang (5257)
Research Progress on the Sources of Inorganic Nitrogen Pollution in Groundwater and Identification Methods	DU Xin-qiang, FANG Min, YE Xue-yan (5266)
Mechanisms and Influencing Factors of Antibiotic Removal in Sewage Biological Treatment	ZHANG Xiang-yu, LI Ru-ying, JI Min (5276)