

大气气溶胶中二元酸、酮酸和羧基化合物研究进展

赵婉余^{1,2} 傅平青^{1*}

(¹中国科学院大气物理研究所大气边界层物理和大气化学国家重点实验室, 北京 100029; ²成都信息工程大学, 成都 610225)

摘要 论述了以低分子量二元酸(C_2 - C_{12})、酮酸(ωC_2 - ωC_{12} 和 pyruvic acid)和 α -羧基化合物(C_2 - C_3)为代表的水溶性有机气溶胶的分布特征与季节变化, 阐述二元酸及相关化合物的实验测定方法, 探究了该类有机酸的光化学氧化机制、粒径分布、来源与形成转化过程、诊断比值等。基于不同城市、海洋与极地二元羧酸的实验分析及数据对比, 指出陆地气溶胶主要受一次源排放影响, 如化石燃料燃烧、生物质燃烧、食物烹制和塑料垃圾焚烧等, 而海洋气溶胶则受陆源和海表浮游植物等释放的未饱和脂肪酸、生物挥发性有机物, 以及大气长距离传输途中气溶胶光氧化过程的共同影响。此外, 本文对二元酸的单体稳定碳同位素组成进行了讨论, 揭示了稳定碳同位素值是判断气溶胶光化学氧化过程的重要手段, 同时讨论了气溶胶长距离传输与二元酸及相关化合物的稳定碳同位素组成的潜在联系。

关键词 二元羧酸; 分子分布; 光化学氧化; 来源; 转化过程

Characterization of dicarboxylic acids, oxocarboxylic acids, and α -dicarbonyls in atmospheric aerosols: A review. ZHAO Wan-yu^{1,2}, FU Ping-qing^{1*} (¹State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China; ²Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610225, China).

Abstract: In this study, we summarized the seasonal variation, molecular distribution of low molecular weight (LMW) dicarboxylic acids, oxocarboxylic acids and α -dicarbonyls in atmospheric aerosols, and also discussed the experimental methods, photochemical aging, size distributions, sources, and transformation processes as well as diagnostic ratios of these organic acids. Based on the analyses and comparisons of dicarboxylic acids and related compounds in urban, marine and polar areas, we suggested that continental aerosols were mainly associated with anthropogenic emissions, such as fossil fuel combustion, biomass burning, meal cooking and plastic waste burning; whereas marine aerosols were not only affected by outflows from continental areas, biogenic unsaturated fatty acids and biogenic semi-volatile organics emitted from the surface ocean, but also attributed to the photochemical oxidation of related precursors during the long-range atmospheric transport. In addition, we discussed the compound specific stable carbon isotopic analyses of diacids, oxoacids and α -dicarbonyls. The isotopic composition of diacids was a powerful tool to investigate the photochemical aging processes of atmospheric aerosols. At last, the relationship between the long-distance transport of aerosol and the stable carbon isotope composition of diacids and related compounds was also illustrated in this paper.

Key words: dicarboxylic acids; molecular distribution; photochemical oxidation; source; transformation.

由于工业化和城市化的快速发展、机动车及人口数量的急剧扩增,人为一次源排放显著增强,导致近年来中国诸多地区灰霾现象频繁发生(Zhao *et al.*, 2013; Zhang *et al.*, 2014)。这不仅使空气能见度降低,同时也造成人类呼吸道疾病等发病率的增加,严重影响了人们的日常生活(Ulbrich *et al.*, 2009; Sun *et al.*, 2013)。然而,灰霾污染现象的发生主要由细颗粒物($PM_{2.5}$)所致, $PM_{2.5}$ 是指空气动力学直径小于或等于 $2.5\ \mu m$ 的颗粒物。有机气溶胶是 $PM_{2.5}$ 的重要组成部分,在中纬度地区占细颗粒物含量的 20%~50%(Kanakidou *et al.*, 2005),而在热带森林地区则不低于气溶胶含量的 90%(Falkovich *et al.*, 2005),对人体健康、大气能见度、全球辐射强迫均有重要影响。此外,大部分有机气溶胶具有水溶性,该类物质分别占来自化石燃料燃烧和生物质燃烧排放的颗粒气溶胶碳含量的 20%~60% 和 45%~75%(Falkovich *et al.*, 2005; Pathak *et al.*, 2011)。由于该类化合物的亲水性特征,通过散射和吸收太阳辐射,水溶性有机气溶胶(WSOA)在全球气候变化中起着重要作用(Saxena *et al.*, 1995; Facchini *et al.*, 1999)。

低分子量(LMW)的二元羧酸、酮酸和羰基化合物是水溶性有机气溶胶的重要组成部分(Kawamura *et al.*, 1993; Miyazaki *et al.*, 2009),并且二元酸及相关化合物在城市(Ho *et al.*, 2007)、乡村(Kundu *et al.*, 2010a)、海洋(Fu *et al.*, 2013)和极地(Kawamura *et al.*, 1996a)的大气中广泛存在。其中,草酸(oxalic acid, C_2)往往是气溶胶中含量最高的有机物,其次是丙二酸(C_3)或丁二酸(C_4)。二元酸的总浓度大约占城市地区的颗粒碳总浓度的 1%~3%,而在偏远的海洋地区比值则超过 10%(Kawamura *et al.*, 1993, 1996a, 1996b)。二元羧酸、酮酸和羰基化合物是大气气溶胶中含量最丰富的一类有机化合物,尤其是在偏远的北太平洋区域;在海洋气溶胶中,该类物质占水溶性有机碳(WSOC)的 4%~52%(Bikkina *et al.*, 2015)。由于其分子式含有两个羧基,因此二元酸的挥发性较低、亲水性强,并通过影响云凝结核(CCN)的形成,从而在地球辐射的平衡扰动方面扮演了重要角色(Kanakidou *et al.*, 2005; Andreae *et al.*, 2008)。前人研究发现,大气颗粒物中二元酸的存在改变了粒子液化的相对湿度和吸水性(Saxena *et al.*, 1995),并改变气溶胶成为云凝结核(CCN)和冰核(IN)的能力。例如,戊二酸(C_5)增加了硫酸铵气溶胶成为 CCN 的活化能力。因此,大气中的二元

酸及相关水溶性化合物对全球气候变化有着不可忽视的影响。

低分子量二元酸、羧酸和羰基化合物可直接由一次源排放,如生物质燃烧(Turnhouse, 1987; Destevou *et al.*, 1998; Schauer *et al.*, 1999; Kundu *et al.*, 2010a)、食物烹制(Rogge *et al.*, 1991; Schauer *et al.*, 1999; Zhao *et al.*, 2007)、化石燃料燃烧(Kawamura *et al.*, 1987; Rogge *et al.*, 1993)、机动车尾气排放(Kawamura *et al.*, 1987; Donnelly *et al.*, 1988)和海洋表层的海沫破溅等,但二元酸及相关化合物主要由大量有机前体物在大气长距离传输途中经二次氧化反应生成(Kawamura *et al.*, 2005; Kundu *et al.*, 2010b)。同时,生物挥发性有机物(VOCs),如萜烯和异戊二烯,和相对高分子量(HMW)的二元酸及其前体物的碳链断裂也是大气中低分子量二元酸的重要来源。此外,气溶胶、云滴和雾滴中 C_2 的液相生成也同样重要。

鉴于低分子量的二元酸(C_2 - C_{12})、酮酸(ωC_2 - ωC_9 , pyr)和 α -羰基化合物(C_2 - C_3)的环境效应,本文综述了大气中二元酸的浓度、组成及分子分布特征,用以解析不同环境中二元酸及相关化合物的来源及化学反应过程,对于解析城市地区灰霾成因有重要的意义。

1 二元酸及相关化合物的测定、时空分布及诊断比值

1.1 测定方法

离子色谱法可用于检测大气气溶胶中二元酸的浓度,但是由于其分离效果有限,只能分析少数水溶性有机酸。而经典的二元酸及相关化合物的分析由国际著名大气化学家 Kimitaka Kawamura 教授提出(Kawamura, 1993; Kawamura *et al.*, 1993),其实验步骤大致如下:在 50 mL 玻璃瓶中,加入 10 mL 超纯水 3 次,每次超声 10 min,转移至梨形瓶,再 50 °C 旋转蒸干。然后加入 14% BF_3 /正丁醇于 100 °C 衍生化 1 h,适量加入正己烷和乙腈,再加入超纯水进行震荡萃取 3 次,每次 3 min,采用旋转蒸发仪将有机萃取液浓缩至 1 mL,衍生物最后溶解于正己烷中,定容至 100~200 μL 。二元酸定量分析采用气相色谱-氢火焰离子化检测仪,色谱柱规格为 0.2 mm \times 25 m, 0.5 μm 壁厚厚度。基于 GC 的出峰时间确定化合物及化合物的峰面积。此外,气相色谱/质谱联用仪(GC/MS)也可用于二元酸及相关化合物的分析(Grosjean *et al.*, 1978)(图 1)。

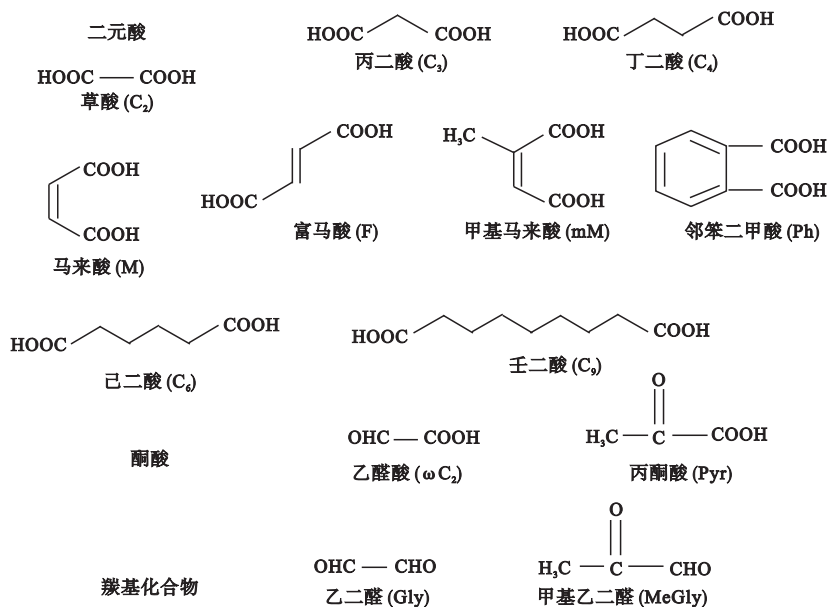


图1 大气气溶胶中主要二元羧酸、酮酸及羰基化合物的化学分子结构

Fig.1 Chemical structures of main diacids, ketoacids and α -carbonyls in atmospheric aerosols

1.2 时空分布

1.2.1 城市及乡村气溶胶 城市和乡村大气中的二元酸、酮酸和羰基化合物主要受一次源排放影响,如化石燃料燃烧、生物质燃烧、食物烹制和塑料垃圾焚烧等,分子分布特征为 $C_2 > C_4 > C_3$ 。但在强日照、低风速和高温的条件下,大气光化学反应剧烈,气溶胶的二次源对二元羧酸含量的贡献大于一次源排放,该现象多发生于午间、夏季和霾期,分子分布特征为 $C_2 > C_3 > C_4$ 。

Kawamura 等 (1987) 认为,碳数小于 10 的二元酸 (C_2 - C_{10}) 很大程度上来源于机动车尾气排放,汽油燃烧大量释放甲基马来酸 (mM),其次是丁二酸和马来酸。此外,餐饮是己二酸 (C_6) 的主要贡献源,同时也会使 C_4 - C_8 酸浓度的相应增加 (Rogge *et al.*, 1993)。而植物的高温分解不仅可以使有机化合物的排放种类增多,也能增加大气中 C_4 - C_9 酸的含量 (Pereira *et al.*, 1982)。Kawamura 等 (2013) 发现,初夏小麦收割后,在中国华北平原存在较普遍大规模农田垃圾焚烧现象,生物质燃烧是泰山气溶胶中脂肪酸 (C_2 - C_{10})、不饱和二元酸、酮酸和羰基化合物等一系列同系物的重要源。

与此同时,二元酸和相关化合物也可通过大气光化学反应生成。由于温度升高、太阳辐射强烈导致大气光氧化反应增强,东京气溶胶中二元酸浓度的季节变化以夏季达峰值为特征,且该类化合物对

气溶胶质量和气溶胶总碳质量的贡献也一并上升 (Kawamura *et al.*, 1993); 而 Wu 等 (2015) 发现,夏季东亚季风盛行,中国华南沿海城市的二元酸及其前体物浓度低。这些结果说明,二元酸是多种有机前体物经二次氧化反应生成的产物。此外, C_2 -C/TC 的比值与大气氧化剂的浓度呈正相关 (Kawamura *et al.*, 1993), 且二元酸和酮酸的浓度日变化趋势及其对气溶胶质量的贡献也进一步证实了水溶性有机酸的二次生成途径 (Kawamura *et al.*, 2005)。

初期的实验观测了环烯烃 (如环己烷) 的氧化反应过程。环烯烃主要来源于人为活动,如化石燃料燃烧、生物质燃烧,与 O_3 、 NO_2 和 OH 自由基反应最终可生成低挥发水溶性二元羧酸 (Grosjean *et al.*, 1978)。烟雾箱实验中,环己烯与 O_3 的氧化反应生成 SOA,此过程存在着二元酸 (C_2 - C_6) 和酮酸 (ωC_4 - ωC_6) 的脂肪族同系物 (Kalberer *et al.*, 2000)。同时, Hatakeyama 等 (1987) 还发现,环己烯- O_3 的反应生成了氧代己酸 (ωC_6)、氧代戊酸 (ωC_5)、己二酸 (C_6) 和戊二酸 (C_5)。Hamilton 等 (2006) 认为,二元羧酸是环己烯与 O_3 的气相反应过程中 SOA 的重要组成部分。以上研究均阐述了大气中以 O_3 为主的 SOA 氧化反应的重要性。

现场观测实验发现,二元酸及相关化合物在夏季和下午的时候,浓度有所上升,主要由城市大气的光化学反应增强导致 (Kawamura *et al.*, 1993,

2005)。虽然汽车尾气排放在早晨对二元酸及相关化合物的浓度有一定贡献,但该类有机酸的浓度大值几乎均在东京的中午(11:00—12:00)出现(Kawamura *et al.*, 2005)。此外,二元羧酸的浓度在夏季比初冬更为显著,该现象与大气氧化剂的浓度季节变化一致(Kawamura *et al.*, 2005)。环境温度、太阳辐射和氧化剂与二元羧酸的相关性呈弱到强的变化趋势,进一步说明了这些化合物的光化学氧化反应的重要性(Ray *et al.*, 2005)。Liu 等(2011)发现,加州沿岸日间的二元羧酸来自于化石燃料燃烧释放的有机前体物的转化,主要受以 O_3 驱使的光化学氧化过程的影响。此结论基于含羧基($-COOH$)的 SOA 生成会使有机质的质量分数增加的原理,且该过程在“午间”峰值时刻与 O_3 混合比的明显上升联系密切。

此外,在人为源污染严重的环境中,二元酸及相关化合物的含量显著增加(Veres *et al.*, 2011; Meng *et al.*, 2014)。在烟雾箱实验中,多环芳烃(Borrás *et al.*, 2012)、环烯烃(Hamilton *et al.*, 2006)及柴油车尾气的氧化产物(Samy *et al.*, 2010)中均检测到二元羧酸。其中芳香烃(例如甲苯)在氧化降解过程中先形成乙二醛(Ervens *et al.*, 2004)和甲基乙二醛,随后形成丙酮酸和乙酸,最终氧化形成草酸(Carlton *et al.*, 2006; Lim *et al.*, 2005)。

二元酸及相关化合物的浓度分布大致以陆地高于海洋和极地为特征。人为源是城市及乡村地区的大气气溶胶的主要贡献源。一般来说,草酸是浓度最高的二元酸,其次是丙二酸或丁二酸(Kawamura *et al.*, 1999)。草酸是有机物与氧化剂经过一系列的大气化学反应的最终产物(Kawamura *et al.*, 1999)。C₂不仅能直接由汽车尾气排放(Kawamura *et al.*, 1987; Donnelly *et al.*, 1988)、生物质燃烧活动(Turnhouse *et al.*, 1987; Destevou *et al.*, 1998; Schauer *et al.*, 1999; Kundu *et al.*, 2010a)、化石燃料燃烧(Kawamura *et al.*, 1987; Rogge *et al.*, 1993)等人为活动大量排放,也可以经挥发性有机物(VOCs)和有机前体物在大气长距离的传输过程中氧化生成(Kawamura *et al.*, 2005; Kundu *et al.*, 2010b)。

Kawamura 等(1993)发现,OH 自由基的脱氢与 C₄ 酸的去碳酸基的反应步骤可生成 C₃ 酸。C₃/C₄ 是用来判断环境中的二元羧酸是来自于一次排放还是二次氧化生成的有效指示值。源于机动车尾气的气溶胶颗粒物具有较低的 C₃/C₄ 值,变化范围为 0.25~

0.44, 均值为 0.35。C₃ 酸热稳定性较差,在不完全燃烧的过程中,易降解为其他化合物而不会保持相对稳定(Kawamura *et al.*, 1993)。若陆地的分子分布以 C₄ 酸大于 C₃ 酸为特征,说明一次源排放大于二元羧酸的二次源,因为二次有机气溶胶(SOA)中的 C₃/C₄ 值显著大于 1(Kawamura *et al.*, 1993, 1999)。此外, Kawamura 等(2013)发现,受小麦秸秆燃烧的影响,泰山气溶胶中有机前体物的浓度明显上升,如羧基化合物(MeGly: 2~120 ng·m⁻³; Gly: 1~230 ng·m⁻³)、乙醛酸(ωC_2 : 11~360 ng·m⁻³)和丙酮酸(Pyr: 3~140 ng·m⁻³),使总二元酸浓度高达 6073 ng·m⁻³,并通过大气或云中的光氧化反应最终生成 C₂, 分子分布特征为 C₂>C₄>C₃, 且 C₃/C₄ 的比值(0.2~1.5)远小于偏远海洋地区(10),因为远海气溶胶主要受大气长距离传输途中光化学氧化过程的影响。生物质燃烧活动释放的二元酸及相关化合物的含量显著高于一些以化石燃料燃烧为主的中国特大城市的值(Ho *et al.*, 2007)。

1.2.2 山地气溶胶 即使不少研究者已对城市、乡村、海洋和极地地区的颗粒物进行过分子层面的研究报导,但针对山地气溶胶中的二元酸及相关化合物的详细分析较少。陆地高等植物排放是山地气溶胶的主要源,且人为污染物在山谷风的传输作用下也显著影响着山区的二元酸及相关化合物浓度。He 等(2014)对邛山(海拔 187 m)气溶胶进行总碳(TC)、二元酸及相关化合物分析,发现当风来源于北京方向时,TC 的日间含量显著高于夜间 50%。夜间风向主要来源于北部森林地区,草酸(C₂)的夜间浓度高于日间 30%,且壬二酸(C₉)及相关的生物未饱和脂肪酸的氧化产物也具有相同的日变化趋势。C₂与乙醛酸(ωC_2)在夜间具有良好的相关性,表明通过 ωC_2 的氧化反应,液相反应是 C₂ 的主要生成途径之一。此外,该作者还发现,连续清洁天期间的二元酸对 TC 的贡献是平时的 3 倍多,阐述了城市和森林的二元酸及相关前体物的生成机制。

Cong 等(2015)在珠穆朗玛峰北坡海拔 4276 m 的位置采集样品进行源解析,发现有机碳(OC)和元素碳(EC)的季节变化趋势与二元羧酸相似,在季风前浓度达到高值,而在其他季节保持低值。二元酸及相关化合物占青藏高原气溶胶有机碳含量的 16%,说明大气长距离传输对山地物质输送的重要性。此外,珠峰的总二元酸年平均浓度(109 ng·m⁻³)是北极阿勒特站点(82.5°N, 62.3°W: 64 ng·m⁻³)和南极(69.0°S, 39.6°E: 30 ng·m⁻³)的 2~4

倍,但与北太平洋的父岛($139 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$)相似。青藏高原气溶胶中总二元酸的季节变化趋势,即季风前的浓度($235 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$)比季风期间($63 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$)、季风后($58 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$)和冬季($70 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$)更高,分子分布为 $\text{C}_2 > \text{C}_4 > \text{C}_3$,并结合 C_3/C_4 的比值(0.51)说明一次源对有机水溶性酸贡献更大。Cong等(2015)将总二元酸分别与生物质燃烧的有机标识物(左旋葡聚糖; $r^2=0.71$)和无机标识物(非海盐 K^+ ; $r^2=0.71$)进行相关性分析,高相关系数反映出生物质燃烧是珠峰气溶胶的巨大贡献源。印度北部长年大范围的生物质/化石燃料燃烧活动是局部主要的气溶胶来源,而强劲的西南季风和山谷风向珠峰输送了大量二元酸及相关化合物。

此外,也有学者对华山冬夏季气溶胶的二元酸、酮酸和 α -羰基化合物进行对比分析(Meng *et al.*, 2014),发现分子分布为 $\text{C}_2 > \text{C}_3 > \text{C}_4$,且多数化合物在夏季含量更丰富,但己二酸(C_6)和邻苯二甲酸(Ph)的冬季含量是夏季浓度的2倍多,说明冬季以人为一次污染排放为主。同时,乙二醛(Gly)和甲基乙二醛(MeGly)也是冬季含量($22 \pm 13 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$)高于夏季($12 \pm 6.1 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$)。两者均是 C_2 的主要前体物,表明夏季华山的二次光氧化作用强。Meng等(2014)还发现,冬季 C_2 和左旋葡聚糖相关性强,而夏季 C_2 则与VOCs的氧化产物呈现强的相关性。主成分分析结果也进一步验证了冬季生物质/化石燃料燃烧释放至大气的有机物的光化学氧化反应是二元酸及相关化合物的主要形成途径,而夏季森林植物源的异戊二烯和单萜的氧化产物是该类有机酸的主要前体物。最后,研究者用无机离子模式对 C_2 及相关化合物进行分析,得出 C_2 与粒子酸性具有良好的相关系($r^2=0.6$),粒子的酸性利于有机酸的形成,因为 C_2 的液相过程是大气气溶胶中 C_2 的主要形成过程之一,且以酸催化氧化为主。

1.2.3 海洋与极地气溶胶 海洋气溶胶的二元酸及相关化合物的分子分布以草酸(C_2)为主,其次是丙二酸(C_3)和丁二酸(C_4)。海洋地区的水溶性二元酸及相关化合物既可来源于陆地人为活动,也可由海洋表层浮游植物、海泡破灭等释放的未饱和脂肪酸和生物挥发性有机物的光化学氧化反应产生。不少研究均阐述了陆地污染物在盛行风的传输作用下对海洋气溶胶大范围分布的影响(Fu *et al.*, 2013)。Mochida等(2003)对西太平洋的父岛进行了多年长时间观测,发现在亚洲西风的影响下,冬春

季二元酸及相关化合物的浓度呈明显上升趋势。Miyazaki等(2010)在西太平洋的生物质高度活动期间进行了航海观测,认为生物挥发性有机物(BVOCs)是二元羧酸重要的源。甲基硫酸(MSA),海洋二甲基硫的光氧化产物和海洋SOA的标识物,与 C_2 呈良好的相关性系数。以上结果说明偏远海洋地区的二元酸及相关化合物主要来自有机物的二次氧化过程。

Kawamura等(1987)认为,生物未饱和脂肪酸是大气气溶胶中二元酸及相关化合物的重要前体物。一些实验模拟研究发现,未饱和脂肪酸的光氧化反应生成了壬二酸(C_9)与低分子量同系物(Miyazaki *et al.*, 2010)。此外, C_9 经二次氧化后可形成一系列低分子量的二元酸(C_2 - C_8)。同时,Bikkina等(2014)发现,当太平洋北部的浮游植物大量繁殖时,低分子量二元酸(C_2 - C_6)、己二酸(C_6)和壬二酸(C_9)的大气含量持续上升。同时,在海洋边界层监测到的异戊二烯的氧化产物,如甲基乙基、甲基甘油酸、丙酮酸和乙醛酸,与 C_2 具有相似的浓度变化趋势。该研究认为,海洋源的生物挥发性有机物(BVOC)和未饱和脂肪酸的二次氧化反应对二元酸及相关化合物含量具有重要贡献。

与海洋气溶胶不同的是,由于长时间的太阳曝晒和增强的紫外辐射促进了极地的光化学反应进程,使极地二元酸及相关化合物的分子分布特征与中低纬度地区的不一致,因此极地有机酸的分子分布能提供特殊的光化学反应信息。但因地理位置特殊,到目前为止也只有为数不多的有机气溶胶报道。

北极的冬天无阳光,但从初春开始,太阳辐射增强,一些研究认为,极地气溶胶开始发生光化学反应(Kawamura *et al.*, 1996a,b)。虽然中纬的有机污染物(如芳香烃类、石蜡)在冬天的大气长距离传输值得关注,但在这期间减少的太阳辐射抑制了化学反应(Kawamura *et al.*, 1996, 2005),因此这一发现解释了二元羧酸的冬季浓度小于春季太阳初升以后。Narukawa等(2002)对加拿大阿勒特站点冬春季采集的气溶胶和积雪样品进行分析,发现从冬到春二元羧酸的浓度逐渐增长至4~5倍,而饱和的高分子量同系物($>\text{C}_6$)和未饱和酸(M、F和mM)的含量显著降低,说明源于中纬的该类有机化合物发生了光化学降解。

冬季,极地大范围的海冰也抑制了活跃的卤素气体、VOCs和海水中有有机物的交换。然而,随着太

阳升起,加之中纬度地区和海洋排放的有机物对气溶胶的贡献,颗粒组分逐渐发生变化。此外,从冬($-25.7‰\pm0.7‰$)至春($-23.7‰\pm0.8‰$),含碳气溶胶(TC)的稳定碳同位素($\delta^{13}\text{C}$)值也呈明显上升趋势(Narukawa *et al.*, 2002)。TC 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值与 Na^+/TC 在春天呈现良好的相关性($r^2=0.92$)也进一步说明海洋源有机物对二元羧酸的贡献增加,以及相对分子量高的同系物的光化学降解加强。

一般来说,草酸是含量最丰富的二元酸,但在高纬地区的春夏季,由于 C_2 的损耗,分子分布特征可能为 $\text{C}_4>\text{C}_2>\text{C}_3$ (Kawamura *et al.*, 2012)。草酸铁盐的化学链断裂造成 C_2 浓度降低,但与 C_4 酸($-26.6‰$)、 C_3 酸($-25.8‰$)的 $\delta^{13}\text{C}$ 值相比, C_2 具有最大 $\delta^{13}\text{C}$ 值($\delta^{13}\text{C}_2:-20.9‰$) (Pavuluri *et al.*, 2012)。

关于陆地、海洋和极地的多种二元酸形成途径,一方面,陆地气溶胶以一次排放为主,草酸是二元酸中含量最丰富的物质,其次是丁二酸或丙二酸。大多数陆地站点采集的气溶胶样品若直接受一次排放影响,则分子分布特征为 $\text{C}_2>\text{C}_4>\text{C}_3$,而气溶胶如果发生老化,则分子的排列为 $\text{C}_2>\text{C}_3>\text{C}_4$,与受陆源影响的海洋气溶胶中二元羧酸的分子分布一致。

另一方面,二元酸及相关化合物在海洋气溶胶中的分子分布以草酸浓度为大值,其次是丙二酸和

丁二酸。这是因为陆源的有机前体物在盛行西风的作用下,经大气长距离传输发生光化学反应。此外,海洋的二元酸及相关化合物既可以来源陆地污染物的长距离传输,又可由海表面未饱和脂肪酸和生物挥发性有机化合物的二次氧化形成 (Aggarwal *et al.*, 2008; Kundu *et al.*, 2010a, b; Zhang *et al.*, 2016)。与之不同的是,在某些时候,极地气溶胶的二元酸分子分布以丁二酸的浓度大值为特征,随后是草酸和丙二酸,该现象是由强的太阳辐射使草酸发生光解所致(图 2)。

1.3 二元酸及相关化合物的比值

不同排放源或源的强弱及光化学反应程度会导致二元酸及相关化合物的浓度存在较大差异,因此该类有机酸的浓度比值是解析气溶胶来源与形成转化过程的有效标识值。草酸与总二元酸的浓度之比(C_2/Tot)在一定程度上能判定有机气溶胶在大气长距离传输过程中的老化程度。一般来说,气溶胶老化程度越高,则 C_2/Tot 的比值越大 (Kawamura *et al.*, 1999)。如喜马拉雅中部的 C_2/Tot 冬值(0.8 ± 0.04)高于其夏值(0.5 ± 0.01),说明冬季细颗粒物经一次源排放后,在盛行北风的传输作用下有机化合物发生二次氧化,老化程度较高;而夏季由于喜马拉雅中部气温升高和风速加大,使大气湍流活动较为

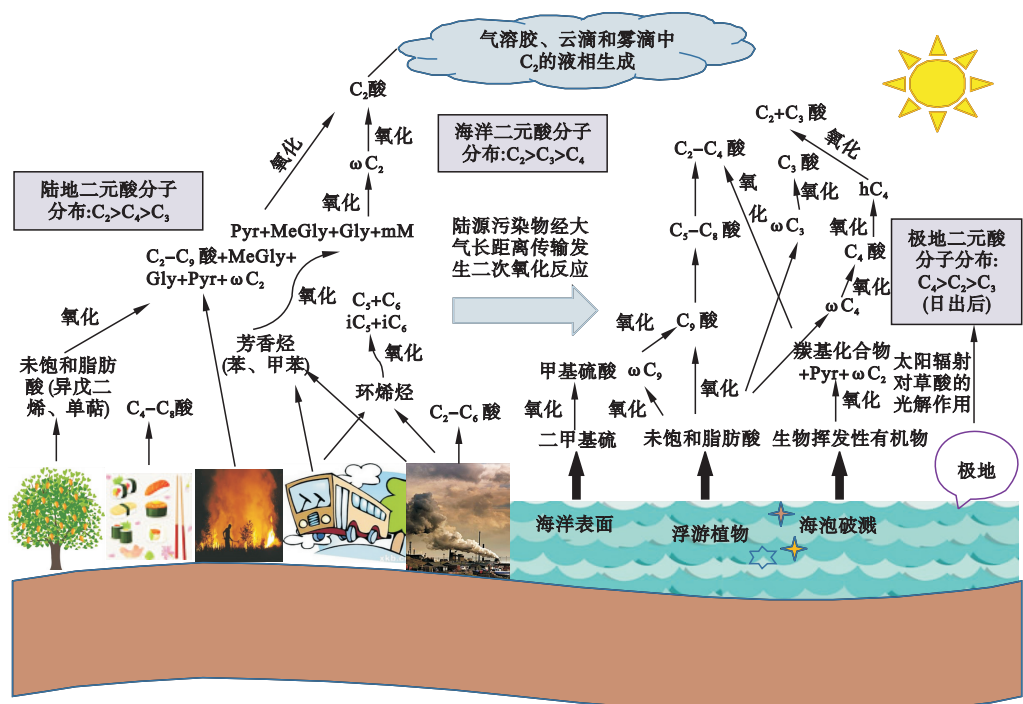


图 2 大气气溶胶中二元羧酸、酮酸及羰基化合物的来源和转化过程
Fig.2 Sources and transformation of diacids, ketoacids and α -carbonyls in atmosphere

剧烈,源源不断带来新鲜空气,造成了 C_2/Tot 低值 (Hedge *et al.*, 2012)。

C_3/C_4 是用来判断环境中的二元羧酸是来自于一 次排放还是二次氧化生成的有效指示值。源于机动车尾气的气溶胶颗粒物具有较低的 C_3/C_4 值变化范围 为 0.25~0.44, 均值为 0.35。 C_3 酸热稳定性较差,在 未完全燃烧的过程中,易降解为其他化合物而不是保 持相对稳定 (Kawamura *et al.*, 1993)。一般来说,城市 气溶胶的 C_3/C_4 值低于海洋颗粒物 (Fu *et al.*, 2013), 夏季 (0.86) 高于冬季 (0.61) (Ho *et al.*, 2007), 日间 (0.66) 高于夜间 (0.58) (Miyazaki *et al.*, 2009)。

草酸、丙二酸及丁二酸在大气中有两种形成途 径 (Kawamura *et al.*, 1996a)。一条是陆地高等植 物、烹饪和海洋浮游植物所排放的未饱和脂肪酸 (Kawamura *et al.*, 1999)。例如, C_4 酸可以通过未饱 和脂肪酸的氧化形成,再进一步氧化生成 C_3 酸和 C_2 酸 (Kawamura *et al.*, 1993)。一般来说,热带/副热 带地区的 C_2/C_4 值大于高纬度地区,即与偏远海洋 地区相比,陆地有机前体物和氧化剂排放量更大。

而另一条可能的形成路径是,含苯和甲苯在 内的芳香烃类化合物可以被氧化生成 Gly 和 ωC_2 , 这些化合物是 C_2 生成过程的中间产物 (Kawamura *et al.*, 1993)。生物源和人为源释放的 VOCs (如异戊 二烯,单萜) 可以与氧化剂反应产生半挥发性有机 物,如甲基乙二醛 (MeGly)、乙二醛 (Gly)、乙醛酸 (ωC_2) 和丙酮酸 (Pyr) (Carlton *et al.*, 2009)。前人 曾用一系列的化合物浓度比值 (C_2/Pyr 、 $C_2/\omega C_2$ 、 C_2/Gly 、 $C_2/MeGly$) 来探讨异戊二烯氧化路径对 C_2 含量贡献的重要性 (Ervens *et al.*, 2004)。总体而 言,海洋气溶胶中的 C_2/Pyr 、 $C_2/\omega C_2$ 、 C_2/Gly 、 $C_2/MeGly$ 比值高于陆地,说明海洋向大气释放大 量的 BVOC (异戊二烯),并随后发生二次氧化反应 (Kawamura *et al.*, 2016)。

马来酸 (M), 大部分来源于芳香烃类化合物 (如苯和甲苯) 的光化学氧化生成,随后在大气长距 离传输中可生成反丁烯二酸,即富马酸 (F)。强日 照辐射使 M 化学转换为 F 的反应增强,但霾天、低 日照可抑制 M 对 F 的转化 (Kundu *et al.*, 2010a, b)。 一般来说, M/F 的低值反映出二次氧化为重要源。

己二酸 (C_6) 和邻苯二甲酸主要来源于环己烯 和芳香烃类化合物的氧化生成, Ph 也可直接由化石 燃料燃烧和汽车尾气中芳香烃的不完全燃烧释放。 而壬二酸 (C_9) 的主要形成途径是碳碳双键位于 C-9

处的未饱和脂肪酸的光氧化过程 (Kawamura *et al.*, 1987, 1993)。未饱和脂肪酸一般存在于海洋微生物 有机体和陆地高等植物的叶片中 (Kawamura *et al.*, 1987), 但这些有机酸也可来源于食物烹调 (Rogge *et al.*, 1991; Zhao *et al.*, 2007)。在长距离传输途中, 大气中可能存在 $C_{18,1}$ 与氧化剂反应生成 C_9 的过程 (Agarwal *et al.*, 2010)。海洋生物源和人为源是脂 肪酸的主要来源, 碳数小于 20 ($<C_{20}$) 的同系物可直 接由微生物源释放至大气中。此外, 不仅生物质燃 烧可产生大量的脂肪酸 (植物组织和表面蜡的主要 成分), 如 $C_{18,0}$, 轮胎磨损飞溅和机动车尾气也可排 放低分子量的脂肪酸 (Rogge *et al.*, 1993)。因此, C_6/C_9 和 Ph/ C_9 是评估人为源与生物源的前体物对 二元酸的贡献强度。

例如, 我们将 C_3/C_4 、M/F 和 Ph/ C_9 浓度比的均 值与西安 (Wang *et al.*, 2012)、韩国孤山 (Kundu *et al.*, 2010b) 以及西太平洋 (Wang *et al.*, 2006a) 进行对 比。西安地处关中平原, 人口密集, 受化石燃料和生 物质燃料燃烧的影响, 城市污染严重。位于韩国济州 岛的孤山主要受来自东亚和西伯利亚的风的影响, 气 溶胶在大气传输过程中发生二次氧化。然而, 太平洋 西部的气溶胶受局部海洋源排放和大气长距离传输 的陆源化合物的共同作用。西安气溶胶存在 C_3/C_4 的显著低值, 但 C_3/C_4 夏季的比值比其他季节偏高, 说明西安气溶胶夏季存在增强的光化学氧化反应。

与 C_3/C_4 比值相似, 环境的光氧化过程能影响 马来酸对富马酸的转化 (Kawamura *et al.*, 1999)。 西安气溶胶的 M/F 均值 (夏: 2.22, 冬: 2.38) 与韩国 孤山 (春: 1.38, 夏: 0.76, 秋: 1.62, 冬: 2.21) 的值相当 或偏大, 表明西安的细颗粒物主要与局部地区的一 次源排放有关, 因此顺式对反式异构体的转化并不 显著。

通常, 人为源对二元酸及相关化合物的贡献越 大, 则陆地颗粒物中的 Ph/ C_9 质量浓度比越大。西 安 Ph/ C_9 均值 (夏: 1.7, 冬: 1.78) 显著高于西太 (1.41), 然而济州岛孤山的 Ph/ C_9 冬季值 (5.71) 明 显高于西安, 这可能是由于大量前体物 (如萘) 在大 气长距离传输途径中的二次生成所致。

2 二元酸、酮酸与 α -羰基化合物的粒径分布与源 解析

2.1 粒径分布

有机气溶胶化学组成的粒径分布可以提供颗粒

物来源的信息。城市及海洋地区的气溶胶受陆源影响显著,则二元羧酸主要位于细粒子中,而远海的二元羧酸在粗粒子模态中呈大值,表明与天然海洋源有关。

Agarwal 等(2010)对日本札幌的二元酸、酮酸及羰基化合物进行了粒径分布研究,结果显示,二元酸大部分存在于粒径小于 $1.1\ \mu\text{m}$ 的颗粒物中,与其他人为污染物分布一致(如 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 和 K^+)。与此同时,Agarwal 等(2010)认为,二元酸及相关化合物主要来自于西伯利亚的生物质燃烧,并在大气远程传输中发生二次氧化。Mochida 等(2003)也发现,东亚沿海和北太平洋地区的二元羧酸主要位于细粒子中;然而,远海的二元羧酸在粗粒子模态中呈大值,这可能是由于气相的二元羧酸冷凝于液化的海盐颗粒物表面或在长距离传输过程中发生多相反应所致。以上研究说明,东亚沿海和北太的海洋气溶胶受陆源影响显著。

低分子量二元羧酸在东亚沿岸和远海呈现双峰数粒度模态分布。尤其是东亚沿海的 C_2 在粗粒子气溶胶中的相对含量为 11%~25%,但在偏远北太增长至 29%~42%。与此同时, C_3 酸和 C_4 酸在粗粒子模态中呈大值(Mochida *et al.*, 2003)。东亚沿海的低分子量二元羧酸与 nss-SO_4^{2-} 粒径分布一致,主要位于积聚模态($0.1\sim 1.0\ \mu\text{m}$)。细粒子的低分子量二元羧酸与 nss-SO_4^{2-} 具有好的相关系数,说明受东亚大陆污染的强影响。基于海盐的海表分布与二元酸粒径分布的一致性,远海地区粗模态的二元羧酸主要与海盐和矿尘有关。

香港城市大气中,二元酸主要位于凝结核($0.097\sim 0.32\ \mu\text{m}$)和液滴($0.32\sim 1.0\ \mu\text{m}$)中。二元酸和硫酸在液滴模态的共同存在表明云内形成过程;但该研究也发现,草酸盐与 NO_3^- 结合在粗粒子模态中浓度呈现大值,反映多种形成路径(Yao *et al.*, 2002)。此外,丙酮酸在粒径为 $3.1\sim 6.2\ \mu\text{m}$ 范围的颗粒物中呈现浓度大值,表明与海盐反应有关。Löfflund 等(2002)认为,云雾水中二元羧酸的存在反映了云内形成途径的重要性。

2.2 源解析

主成分分析法原理:基于实测数据和降维处理技术,构建多阶矩阵,对选取的指标与数据进行标准化分析,最后得到指标之间的相关性判定。主成分分析法(PCA)能有效对气溶胶的化学组成进行源解析,并对研究结论做出合理的解释。Hedge 等

(2012)选取了一些主要的二元酸及其他化合物来进行因子分析。根据累计贡献率确定主成分个数,相关性较强的变量证明化合物有信息上的重叠,因此具有共同的源和形成/降解路径的化合物会存在相似的变化,可能被归类为一个共同的“因子”中(Wu *et al.*, 2015)。Hedge 等(2012)发现,冬季,第一主成分的累积贡献率达 50%, C_2 、 ωC_2 、Pyr 和羰基化合物之间的相关系数大,反映 C_2 主要来源于异戊二烯的二次氧化(Lim *et al.*, 2005)。 C_3 至 C_9 、M、F 和 Ph 在因子 2 中呈现较强的相关性,说明该类化合物主要来自人为一次排放。马来酸和邻苯二甲酸的相关性强,反映出它们具有共同的排放源,主要为人一次源,如机动车尾气的排放、化石燃料燃烧和生物质燃烧。马来酸可通过芳香烃类化合物(如苯、甲苯)的开环作用形成,而邻苯二甲酸能直接由化石燃料燃烧和汽车尾气中的芳香烃类的不完全燃烧产生(Kawamura *et al.*, 1999),两者均是污染环境中含量丰富的化合物(Mochida *et al.*, 2003)。而在因子 3 中, ωC_2 与 tPh 具有较高的相关系数,表明大量的露天塑料垃圾焚烧活动(Simoneit *et al.*, 1999)。例如,对苯二甲酸二甲酯的重要前体物之一的 *p*-二甲苯,经光氧化反应后生成乙二醛(Volkamer *et al.*, 2001)。

与之相反的是,夏季 C_2 与 C_3 至 C_6 的二元酸具有强的相关性,而与酮酸的相关性较弱,表明该因子主要受人为一次源排放影响,气溶胶随后在大气中发生光化学氧化。相对高分子量(HMW)的二元酸及其前体物的碳链断裂是大气中低分子量二元酸的重要来源之一。Ph 与 C_9 在因子 2 中存在强的相关性,可能来自人为污染和生物源。此外, Pyr、Gly 和 MeGLy 也呈现良好的相关性,表明陆地/海洋释放的乙炔、乙烯及异戊二烯的氧化对该类有机酸贡献大(Warnecke, 2003)。而因子 3 中 tPh 的大值说明夏季塑料垃圾焚烧的大量排放。

3 二元羧酸的稳定碳同位素组成

3.1 $\delta^{13}\text{C}$ 值指示光化学氧化过程

二元羧酸衍生物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值采用气相色谱仪/同位素比值质谱(IRMS)测定,再在衍生物和衍生剂(正丁醇)测得 $\delta^{13}\text{C}$ 值的基础上,用同位素质量平衡方程的基础计算有机二元酸的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,对于解析气溶胶的老化程度至关重要(Kawamura *et al.*, 2004)。研究表明,气溶胶的老化程度愈高,则有机二元酸的

$\delta^{13}\text{C}$ 值愈偏正。其中,草酸(C_2)是 ^{13}C 富集程度最高的二元酸化合物。例如,日本札幌为一个典型的岛屿城市,此处的气溶胶能解析东亚大陆对北太平洋的源排放影响和大气长距离传输的光化学氧化程度。Aggarwal 等(2008)对日本札幌气溶胶中二元羧酸的稳定碳同位素值进行分析,发现草酸的 $\delta^{13}\text{C}$ 值最高($-14.0\text{‰} \sim -22.4\text{‰}$, 均值: -18.8‰),显著高于壬二酸的 $\delta^{13}\text{C}$ 值($-25.1\text{‰} \sim -31.4\text{‰}$, 均值: -28.1‰)。 C_3 、 C_4 和 C_6 酸的稳定碳同位素值在该变化范围内。此研究同时也说明了二元酸(C_2 、 C_3 和 C_4)在老化的气溶胶中 $\delta^{13}\text{C}$ 值偏正(随 WSOC/OC 的比值升高, ^{13}C 富集程度愈高)。

大气的动力同位素分离过程使二元酸及相关化合物的同位素组成成分具有系统性的差别,如无机离子的同位素交换过程,蒸发和光化学氧化等过程(Hoefs *et al.*, 1997)。其中,二元酸及相关化合物的二次氧化是造成二元羧酸的碳原子 ^{13}C 富集的主要过程之一(Wang *et al.*, 2006)。如脂肪酸、芳香烃类的 ^{13}C 富集是因 OH 自由基参与化学过程的动力学同位素效应(KIE)所致(Anderson *et al.*, 2004; Irei *et al.*, 2006)。通过与 OH 自由基反应去除 CO_2/CO ,可能使短链二元酸的 ^{13}C 更加富集,这一过程可以通过长链二元酸的化学断裂产生。相反,碳原子数越小的二元羧酸,稳定碳同位素越富集,也越难以与 OH 自由基反应。因此,大气气溶胶的光化学氧化反应使短链二元酸的稳定碳同位素值($\delta^{13}\text{C}$)偏正。

基于实验模拟和采样分析,Anderson 等(2004)认为,源于化石燃料和生物质燃烧的脂肪族和芳香族化合物,与 OH 自由基反应的动力学同位素效应(KIE)使产物的 ^{13}C 富集。环境大气中的短链二元酸由长链同系物的光化学氧化或碳链断裂而生成(Kawamura *et al.*, 1999)。此外,即使水溶性有机化合物(如 ωC_2 、Gly 和 Pyr)的 $\delta^{13}\text{C}$ 值具有大的范围变化,但这些化合物的均值与 C_2 相似(Aggarwal *et al.*, 2008),说明 ωC_2 、Gly 和 Pyr 可以进一步氧化生成 C_2 (Carlton *et al.*, 2009)。

Aggarwal 等(2008)将札幌的二元酸 $\delta^{13}\text{C}$ 值与西太远海和海洋南部的值(Wang *et al.*, 2006)进行对比,发现西太远海区域的 C_6 和 C_9 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值相对于札幌更加偏正,远海区域 C_6 与 C_9 的 ^{13}C 富集归因于海洋表层的未饱和脂肪酸的二次氧化反应。此外,远海大气中海洋源的有机颗粒物(-20‰)比陆地植物源的气溶胶(-27‰) ^{13}C 富集程度高。值得

一提的是,草酸 C_2 在西太赤道附近的 $\delta^{13}\text{C}$ 值增大至 -6.7‰ (Wang *et al.*, 2006)。该现象导致的部分原因可能是因光氧化过程对 C_2 的贡献加大,且 C_2 的 ^{13}C 富集程度高,在远海气溶胶中 C_2 在二元酸总浓度中的相对含量高达 10%(Kawamura *et al.*, 1999)。

与之相反的是,札幌气溶胶中 C_6 和 C_9 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值相对于远海的值偏负可能是由于人为污染(化石燃料和生物质燃烧)及陆地高等植物的排放(Kawamura *et al.*, 1999)。一般而言,远海气溶胶中二元酸的 $\delta^{13}\text{C}$ 值高于札幌,归因于气溶胶老化过程的动力学同位素效应(Aggarwal *et al.*, 2008)。此外,Pavuluri 等(2011)发现 C_2 是南亚沿海城市气溶胶中 ^{13}C 富集程度最高的二元酸($-17.1\text{‰} \pm 2.5\text{‰}$),其次是 C_3 酸($-20.8\text{‰} \pm 1.8\text{‰}$)和 C_4 酸($-22.5\text{‰} \pm 1.8\text{‰}$)。从冬季到春季, C_6 和 C_9 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值明显降低(约 5%)。虽然人为燃烧源所释放的环烯烃经光化学氧化生成 C_6 ,但 C_6 也可来源于生物壬二酸的光降解过程(Kawamura *et al.*, 1996)。夏季 C_6 和 C_9 的 $\delta^{13}\text{C}$ 相对低值归因于陆地的生物未饱和脂肪酸对二元酸及相关化合物的贡献加大,是 C_9 的主要二次生成途径(Matsunaga *et al.*, 1999; Tedetti *et al.*, 2007),且 C_5 - C_{12} 在夏季呈现高浓度,尤其是 C_6 与 C_9 的浓度明显高于冬季的 1.6 和 2.5 倍。因此,高等植物的未饱和脂肪酸使壬二酸和己二酸的稳定碳同位素值偏负(Pavuluri *et al.*, 2011)。

3.2 $\delta^{13}\text{C}$ 值与气团后向轨迹的关系

为了充分理解大气气溶胶长距离传输过程对二元酸及相关化合物的稳定碳同位素组成的影响,通过计算气溶胶样品采集期间气团在一定高度处任意天数的后向轨迹,以反映云下输送过程气团的来源(图 2)。本文对日本札幌(Aggarwal *et al.*, 2008)、韩国孤山(Zhang *et al.*, 2016)和偏远海洋地区(Wang *et al.*, 2006)的 $\delta^{13}\text{C}$ 值进行了比较,得出孤山的气溶胶样品含有草酸(C_2)的 $\delta^{13}\text{C}$ 大值。丙二酸的 $\delta^{13}\text{C}$ 季节均值高于札幌和偏远海洋地区,但略低于韩国孤山,可能是因为丙酮酸的光化学降解或草酸的分解。除夏季以外,丁二酸的 $\delta^{13}\text{C}$ 均值与其他地区相似。此外,Pyr 的秋季(-19.6‰)和春季(-22.3‰) $\delta^{13}\text{C}$ 均值也与日本札幌(-20.3‰)和韩国孤山的 $\delta^{13}\text{C}$ 值(秋: -19.0‰ 、冬: -22.2‰ 、春: -19.1‰ 、夏: -17.6‰)相似。 ωC_2 和 Ph 在偏远海洋地区的气溶胶中呈现 $\delta^{13}\text{C}$ 大值,其次是札幌和孤山。

韩国孤山和日本札幌的局地气团受来自东亚、

西伯利亚地区的盛行风影响。 $\delta^{13}\text{C}$ 值反映出札幌的气溶胶颗粒物很大程度上受人为源和陆地高等植物所排放的前体物的二次氧化影响,尤其是 C_6 和 C_9 ; 然而韩国孤山的研究结果表明,有机气溶胶在太平洋西北部严重老化。一般而言,偏远海洋地区的气溶胶老化程度更高,且受陆地源风向和海洋局部源排放的影响。因此,有机二元酸的 ^{13}C 富集可以作为衡量气溶胶老化程度的标识物。

4 总 结

本文系统探讨了以低分子量二元酸($\text{C}_2\text{-C}_{12}$)、酮酸($\omega\text{C}_2\text{-}\omega\text{C}_{12}$, pyr)和 α -羰基化合物($\text{C}_2\text{-C}_3$) 为代表的水溶性有机气溶胶在不同季节的组成与分布特征,探究了气溶胶的氧化程度、有机物的来源及形成转化过程。主要结论如下:

(1) 低分子量二元酸及相关化合物在对流层大气中广泛存在。基于不同城市、海洋与极地二元羧酸的分析对比以及实验,陆地气溶胶主要受一次源排放影响,如化石燃料燃烧、生物质燃烧、食物烹制和塑料垃圾焚烧等,而海洋气溶胶不仅受陆源与海表浮游植物等释放的未饱和脂肪酸、生物挥发性有机物的影响,还和气溶胶在大气长距离传输途中的光氧化过程等有关。

(2) 虽然颗粒物中二元酸、酮酸与羰基化合物的浓度从陆地至海洋呈降低趋势,但在强日照、高温的条件下,气溶胶的光氧化反应剧烈,有机碳中短链二元酸的含量高达 20%。在陆地或海洋气溶胶中,草酸是浓度最高的二元酸,其次是丙二酸或丁二酸,而在极地颗粒物中,由于草酸的光解,丁二酸含量偶尔高于草酸。 C_3/C_4 、 $\text{C}_2/\text{总二元酸}$ 、 M/F 被认为是判断大气颗粒物光化学氧化程度的标识物。

(3) 受陆源影响的二元羧酸主要位于细粒子中,然而,远海的二元酸在粗粒子模态中呈大值,表明气态二元酸冷凝在液化的海盐颗粒物表面或在长距离传输过程中发生多相反应。基于海盐的海表分布与二元酸粒径分布一致性,远海地区粗模态的二元羧酸主要与海盐和矿尘等有关。

(4) 二元酸及相关化合物的光化学氧化是造成二元羧酸的碳原子 ^{13}C 富集的主要过程之一,大气长距离传输途中的氧化反应使短链二元酸的稳定碳同位素值($\delta^{13}\text{C}$) 偏正。气团的后向轨迹分析表明,气团的来源不同会使二元酸及相关化合物的稳定碳同位素组成成分产生差异。受陆源和海洋局部源排

放的影响,与陆地(一次源排放为主)相比,偏远海洋地区的气溶胶老化程度更高,二元羧酸的 $\delta^{13}\text{C}$ 值偏正。因此该类有机酸的 $\delta^{13}\text{C}$ 值是有效衡量气溶胶老化程度的标识物之一。

5 展 望

虽然目前二元酸、酮酸及 α -羰基化合物的研究已取得很大进展,但是未来仍需要开展深入的研究并完善相关的研究结论。如:(1)城市地区灰霾产生的原因及演化过程复杂,二元酸及相关化合物可通过多相反应生成,且在污染环境中浓度高。但是我国对二元酸的研究并不是很多。而且,二元酸分析需与其他不同排放源的无机和有机示踪物相结合,才能更好地解析不同排放源对大气气溶胶的贡献。(2)为了进一步分析城市气溶胶颗粒物中有机物的分布情况和形成机制,未来研究工作拟定在同一采样点采集不同粒径的气溶胶样品,确定城市气溶胶中二元酸及相关化合物在多种模态中的分子分布特征,同时在城市霾期和清洁天进行对比研究两相(气相和固相)的二元羧酸,结合不同排放源的标识物,对颗粒物的多相反应做进一步阐释。(3)详细解析二元酸及相关化合物的吸湿性及与气溶胶内其他物质发生混合而造成的地球气候强迫作用,进一步评估微生物降解和颗粒相化学的非均相反应之间的关系,以及这些过程所产生的同位素分馏效应。(4)近年来,随着加速器质谱分析技术的飞速发展,在单分子水平上测定某个化合物(如草酸)的 ^{14}C 组成成为可能,为精确区分其来源(现代生物质源或化石燃烧来源)的相对贡献提供了新的手段,可望为理解中国京津冀等重霾污染地区的大气气溶胶来源提供新的视角。

参考文献

- Agarwal S, Aggarwal SG, Okuzawa K, *et al.* 2010. Size distributions of dicarboxylic acids, ketoacids, α -dicarbonyls, sugars, WSOC, OC, EC and inorganic ions in atmospheric particles over Northern Japan: Implication for long-range transport of Siberian biomass burning and East Asian polluted aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **10**: 5839–5858.
- Aggarwal SG, Kawamura K. 2008. Molecular distributions and stable carbon isotopic compositions of dicarboxylic acids and related compounds in aerosols from Sapporo, Japan: Implications for photochemical aging during long-range atmospheric transport. *Journal of Geophysical Research*, DOI: 10.

- 1029/2007JD009365.
- Anderson RS, Huang L, Iannone R, *et al.* 2004. Carbon kinetic isotope effects in the gas phase reactions of light alkanes and ethene with the OH radical at 296 ± 4 K. *The Journal of Physical Chemistry A*, **108**: 11537–11544.
- Andreae M, Rosenfeld D. 2008. Aerosol-cloud-precipitation interactions. Part 1. The nature and sources of cloud-active aerosols. *Earth-Science Reviews*, **89**: 13–41.
- Bikkina S, Kawamura K, Miyazaki Y, *et al.* 2014. High abundances of oxalic, azelaic, and glyoxylic acids and methylglyoxal in the open ocean with high biological activity: Implication for secondary OA formation from isoprene. *Geophysical Research Letters*, **41**: 3649–3657.
- Bikkina S, Kawamura K, Miyazaki Y. 2015. Latitudinal distributions of atmospheric dicarboxylic acids, oxocarboxylic acids, and α -dicarbonyls over the western North Pacific: Sources and formation pathways. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **120**: 5010–5035.
- Borrás E, Tortajada-Genaro LA. 2012. Secondary organic aerosol formation from the photo-oxidation of benzene. *Atmospheric Environment*, **47**: 154–163.
- Carlton AG, Turpin BJ, Lim HJ, *et al.* 2006. Link between isoprene and secondary organic aerosol (SOA): Pyruvic acid oxidation yields low volatility organic acids in clouds. *Geophysical Research Letters*, **33**: 272–288.
- Carlton AG, Wiedinmyer C, Kroll JH. 2009. A review of Secondary Organic Aerosol (SOA) formation from isoprene. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **9**: 4987–5005.
- Cong Z, Kawamura K, Kang S, *et al.* 2015. Penetration of biomass-burning emissions from South Asia through the Himalayas: New insights from atmospheric organic acids. *Scientific Reports*, **5**: 9580.
- Destevou PO, Montenat C, Ladure F, *et al.* 1998. Tectonic-sedimentary evolution of the eastern Prebetic domain (Spain) during the Miocene. *Comptes Rendus De L Academie Des Sciences Serie II: Mecanique Physique Chimie Sciences De L Univers Sciences De La Terre*, **87**: 111–123.
- Donnelly TH, Shergold JH, Southgate PN. 1988. Anomalous geochemical signals from phosphatic middle Cambrian rocks in the southern Georgina basin, Australia. *Sedimentology*, **35**: 549.
- Ervens B, Feingold G, Frost GJ, *et al.* 2004. A modeling study of aqueous production of dicarboxylic acids. 1. Chemical pathways and speciated organic mass production. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **109**: 1265–1277.
- Facchini MC, Mircea M, Fuzzi S, *et al.* 1999. Cloud albedo enhancement by surface-active organic solutes in growing droplets. *Nature*, **401**: 257–259.
- Falkovich AH, Graber ER, Schkolnik G, *et al.* 2005. Low molecular weight organic acids in aerosol particles from Rondônia, Brazil, during the biomass-burning, transition and wet periods. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **5**: 781–797.
- Fu P, Kawamura K, Usukura K, *et al.* 2013. Dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and glyoxal in the marine aerosols collected during a round-the-world cruise. *Marine Chemistry*, **148**: 22–32.
- Grosjean D, Van Cauwenberghe K, Schmid JP, *et al.* 1978. Identification of C_3 - C_{10} aliphatic dicarboxylic acids in airborne particulate matter. *Environmental Science & Technology*, **12**: 313–317.
- Hamilton JF, Lewis AC, Reynolds JC, *et al.* 2006. Investigating the composition of organic aerosol resulting from cyclohexene ozonolysis: Low molecular weight and heterogeneous reaction products. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **6**: 4973–4984.
- Hatakeyama S, Ohno M, Weng J, *et al.* 1987. Mechanism for the formation of gaseous and particulate products from ozone-cycloalkene reactions in air. *Environmental Science & Technology*, **21**: 52–57.
- He N, Kawamura K, Okuzawa K, *et al.* 2014. 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. *Science of the Total Environment*, **499**: 154–165.
- Hegde P, Kawamura K. 2012. Seasonal variations of water-soluble organic carbon, dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids, and α -dicarbonyls in Central Himalayan aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **12**: 6645–6665.
- Ho KF, Cao JJ, Lee SC, *et al.* 2007. Dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids, and dicarbonyls in the urban atmosphere of China. *Journal of Geophysical Research*, DOI: 10.1029/2006JD008011.
- Hoefs J, Hoefs J. 1997. Stable isotope geochemistry. Berlin: Springer.
- Hopke PK. 1985. Receptor Modeling in Environmental Chemistry. New York: John Wiley and Sons.
- Irei S, Huang L, Collin F, *et al.* 2006. Flow reactor studies of the stable carbon isotope composition of secondary particulate organic matter generated by OH-radical-induced reactions of toluene. *Atmospheric Environment*, **40**: 5858–5867.
- Kanakidou M, Seinfeld J, Pandis S, *et al.* 2005. Organic aerosol and global climate modelling: A review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **5**: 1053–1123.
- Kawamura K, Kaplan IR. 1987. Motor exhaust emissions as a primary source for dicarboxylic acids in Los Angeles ambient air. *Environmental Science & Technology*, **21**: 105–110.
- Kawamura K. 1993. Identification of C_2 - C_{10} omega-oxocarboxylic acids, pyruvic acid, and C_2 - C_3 alpha-dicarbonyls in wet precipitation and aerosol samples by capillary GC and GC/MS. *Analytical Chemistry*, **65**: 3505–3511.
- Kawamura K, Ikushima K. 1993. Seasonal changes in the distribution of dicarboxylic acids in the urban atmosphere. *Envi-*

- ronmental Science & Technology*, **27**: 2227–2235.
- Kawamura K, Kasukabe H, Barrie LA. 1996a. Source and reaction pathways of dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in arctic aerosols: One year of observations. *Atmospheric Environment*, **30**: 1709–1722.
- Kawamura K, Seméré R, Imai Y, *et al.* 1996b. Water soluble dicarboxylic acids and related compounds in Antarctic aerosols. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **101**: 18721–18728.
- Kawamura K, Sakaguchi F. 1999. Molecular distributions of water soluble dicarboxylic acids in marine aerosols over the Pacific Ocean including tropics. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **104**: 3501–3509.
- Kawamura K, Watanabe T. 2004. Determination of stable carbon isotopic compositions of low molecular weight dicarboxylic acids and ketocarboxylic acids in atmospheric aerosol and snow samples. *Analytical Chemistry*, **76**: 5762–5768.
- Kawamura K, Yasui O. 2005. Diurnal changes in the distribution of dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and dicarbonyls in the urban Tokyo atmosphere. *Atmospheric Environment*, **39**: 1945–1960.
- Kawamura K, Matsumoto K, Tachibana E, *et al.* 2012. Low molecular weight (C_1 - C_{10}) monocarboxylic acids, dissolved organic carbon and major inorganic ions in alpine snow pit sequence from a high mountain site, central Japan. *Atmospheric Environment*, **62**: 272–280.
- Kawamura K, Tachibana E, Okuzawa K, *et al.* 2013. 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. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **13**: 8285–8302.
- Kawamura K, Bikkina S. 2016. A review of dicarboxylic acids and related compounds in atmospheric aerosols: Molecular distributions, sources and transformation. *Atmospheric Research*, **170**: 140–160.
- Kalberer M, Yu J, Cocker DR, *et al.* 2000. Aerosol formation in the cyclohexene-ozone system. *Environmental Science & Technology*, **34**: 4894–4901.
- Kundu S, Kawamura K, Andreae T, *et al.* 2010a. Molecular distributions of dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and α -dicarbonyls in biomass burning aerosols: Implications for photochemical production and degradation in smoke layers. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **10**: 2209–2225.
- Kundu S, Kawamura K, Lee M. 2010b. Seasonal variations of diacids, ketoacids, and α -dicarbonyls in aerosols at Gosan, Jeju Island, South Korea: Implications for sources, formation, and degradation during long-range transport. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, DOI: 10.1029/2010JD013973.
- Lim HJ, Carlton AG, Turpin BJ. 2005. Isoprene forms secondary organic aerosol through cloud processing: Model simulations. *Environmental Science & Technology*, **39**: 4441–4446.
- Liu S, Day DA, Shields JE, *et al.* 2011. Ozone-driven daytime formation of secondary organic aerosol containing carboxylic acid groups and alkane groups. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **11**: 8321.
- Löflund M, Kasper-Giebl A, Schuster B, *et al.* 2002. Formic, acetic, oxalic, malonic and succinic acid concentrations and their contribution to organic carbon in cloud water. *Atmospheric Environment*, **36**: 1553–1558.
- Matsunaga S, Kawamura K, Nakatsuka T, *et al.* 1999. Preliminary study on laboratory photochemical formation of low molecular weight dicarboxylic acids from unsaturated fatty acid (oleic acid). *Researches in Organic Geochemistry*, **14**: 19–25.
- Meng J, Wang G, Li J, *et al.* 2014. Seasonal characteristics of oxalic acid and related SOA in the free troposphere of Mt. Hua, central China: Implications for sources and formation mechanisms. *Science of the Total Environment*, **493**: 1088–1097.
- Miyazaki Y, Aggarwal SG, Singh K, *et al.* 2009. Dicarboxylic acids and water-soluble organic carbon in aerosols in New Delhi, India, in winter: Characteristics and formation processes. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, DOI: 10.1029/2009JD011790.
- Miyazaki Y, Kawamura K, Sawano M. 2010. Size distributions and chemical characterization of water-soluble organic aerosols over the western North Pacific in summer. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, DOI: 10.1029/2010JD014439.
- Mochida M, Kawabata A, Kawamura K, *et al.* 2003. Seasonal variation and origins of dicarboxylic acids in the marine atmosphere over the western North Pacific. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, DOI: 10.1029/2002JD002355.
- Narukawa M, Kawamura K, Li SM, *et al.* 2002. Dicarboxylic acids in the Arctic aerosols and snowpacks collected during ALERT 2000. *Atmospheric Environment*, **36**: 2491–2499.
- Pathak RK, Wang T, Ho K, *et al.* 2011. 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). *Atmospheric Environment*, **45**: 318–325.
- Pavuluri CM, Kawamura K, Swaminathan T, *et al.* 2011. Stable carbon isotopic compositions of total carbon, dicarboxylic acids and glyoxylic acid in the tropical Indian aerosols: Implications for sources and photochemical processing of organic aerosols. *Journal of Geophysical Research*, DOI: 10.1029/2011JD015617.
- Pavuluri CM, Kawamura K. 2012. Evidence for 13-carbon enrichment in oxalic acid via iron catalyzed photolysis in aqueous phase. *Geophysical Research Letters*, DOI: 10.1029/2011GL050398.

- Pereira WE, Rostad CE, Taylor HE, *et al.* 1982. Characterization of organic contaminants in environmental samples associated with Mount St. Helens 1980 volcanic eruption. *Environmental Science & Technology*, **16**: 387–396.
- Ray J, McDow SR. 2005. Dicarboxylic acid concentration trends and sampling artifacts. *Atmospheric Environment*, **39**: 7906–7919.
- Rogge WF, Hildemann LM, Mazurek MA, *et al.* 1991. Sources of fine organic aerosol. 1. Charbroilers and meat cooking operations. *Environmental Science & Technology*, **25**: 1112–1125.
- Rogge WF, Mazurek MA, Hildemann LM, *et al.* 1993. Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: Identification, abundance and seasonal variation. *Atmospheric Environment*, **27**: 1309–1330.
- Saxena P, Hildemann LM, McMurphy PH, *et al.* 1995. Organics alter hygroscopic behavior of atmospheric particles. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **100**: 18755–18770.
- Samy S, Zielinska B. 2010. Secondary organic aerosol production from modern diesel engine emissions. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **10**: 609–625.
- Schauer JJ, Kleeman MJ, Cass GR, *et al.* 1999. Measurement of emissions from air pollution sources. 1. C₁ through C₂₉ organic compounds from meat charbroiling. *Environmental Science & Technology*, **33**: 1566–1577.
- Simoneit BR, Schauer JJ, Nolte C, *et al.* 1999. Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. *Atmospheric Environment*, **33**: 173–182.
- Sun Z, Mu Y, Liu Y, *et al.* 2013. A comparison study on airborne particles during haze days and non-haze days in Beijing. *Science of the Total Environment*, **456**: 1–8.
- Tedetti M, Kawamura K, Narukawa M, *et al.* 2007. Hydroxyl radical-induced photochemical formation of dicarboxylic acids from unsaturated fatty acid (oleic acid) in aqueous solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **188**: 135–139.
- Turnhouse MB. 1987. Role of ¹⁴C dating in paleontology. *Journal of Paleontology*, **75**: 11–15.
- Ulbrich I, Canagaratna M, Zhang Q, *et al.* 2009. Interpretation of organic components from Positive Matrix Factorization of aerosol mass spectrometric data. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **9**: 2891–2918.
- Veres PR, Roberts JM, Cochran AK, *et al.* 2011. Evidence of rapid production of organic acids in an urban air mass. *Geophysical Research Letters*, DOI: 10.1029/2011GL048420.
- Volkamer R, Platt U, Wirtz K. 2001. Primary and secondary glyoxal formation from aromatics: Experimental evidence for the bicycloalkyl-radical pathway from benzene, toluene, and p-xylene. *The Journal of Physical Chemistry A*, **105**: 7865–7874.
- Wang G, Kawamura K, Cheng C, *et al.* 2012. 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. *Environmental Science & Technology*, **46**: 4783–4791.
- Wang H, Kawamura K. 2006. Stable carbon isotopic composition of low-molecular-weight dicarboxylic acids and ketoacids in remote marine aerosols. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, DOI: 10.1029/2005JD006466.
- Wang H, Kawamura K, Yamazaki K. 2006a. Water-soluble dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in the atmospheric aerosols over the Southern Ocean and western Pacific Ocean. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **53**: 43–61.
- Warneck P. 2003. In-cloud chemistry opens pathway to the formation of oxalic acid in the marine atmosphere. *Atmospheric Environment*, **37**: 2423–2427.
- Wu SP, Schwab J, Liu BL, *et al.* 2015. Seasonal variations and source identification of selected organic acids associated with PM₁₀ in the coastal area of Southeastern China. *Atmospheric Research*, **155**: 37–51.
- Yao X, Fang M, Chan CK. 2002. Size distributions and formation of dicarboxylic acids in atmospheric particles. *Atmospheric Environment*, **36**: 2099–2107.
- Zhang J, Sun Y, Liu Z, *et al.* 2014. Characterization of submicron aerosols during a month of serious pollution in Beijing, 2013. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **14**: 2887–2903.
- Zhang YL, Kawamura K, Cao F, *et al.* 2016. Stable carbon isotopic compositions of low-molecular-weight dicarboxylic acids, oxocarboxylic acids, α-dicarbonyls, and fatty acids: Implications for atmospheric processing of organic aerosols. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **121**: 3707–3717.
- Zhao P, Dong F, He D, *et al.* 2013. Characteristics of concentrations and chemical compositions for PM_{2.5} in the region of Beijing, Tianjin, and Hebei, China. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **13**: 4631–4644.
- Zhao Y, Hu M, Slanina S, *et al.* 2007. Chemical compositions of fine particulate organic matter emitted from Chinese cooking. *Environmental Science & Technology*, **41**: 99–105.

作者简介 赵婉余,女,1992年生,硕士研究生,研究方向为大气物理与大气环境。E-mail: zhaowanyu66@sina.com
责任编辑 魏中青
