

中国海洋大学

硕士学位论文

千里岩大气颗粒态二元羧酸的形成和来源研究

姓名：杨帆

申请学位级别：硕士

专业：环境科学

指导教师：姚小红

20120528

千里岩大气颗粒态二元羧酸的形成和来源研究

摘 要

颗粒态二元羧酸是大气二次有机气溶胶(SOA)中化学组成特征方面研究较多的一类。分析它的来源以及形成过程对研究其对于人体健康、地球辐射平衡和全球气候的影响,以及大气 SOA 形成机制等具有十分重要的意义。颗粒物化学组分模态的不同可以反映其不同的来源,因此颗粒态二元羧酸的形成机理大多可以通过分析它的粒径分布进行判别。目前,国内有关千里岩海岛大气中颗粒态二元羧酸的形成机理及来源方面缺乏系统的认识,本文通过采集 2011 年 4 月 24 日至 2011 年 5 月 4 日期间千里岩海岛春季大气的分粒径气溶胶样品,并利用离子色谱方法对其中的乙二酸、丙二酸、丁二酸三种二元羧酸以及其他主要的水溶性无机离子进行分析,总结了非沙尘天气(晴天)和沙尘天气下、白天和夜间颗粒态二元羧酸的粒径分布特征,并据此结合主要离子间的相关性分析结果对颗粒态二元羧酸的来源和形成机制进行了探讨。研究表明:

(1)受千里岩当地发电机等设备的局地污染源影响,各离子组分的粒径分布结果较为复杂,尤其在小于 $0.048\mu\text{m}$ 以及大于 $9.9\mu\text{m}$ 粒径范围内极易出现浓度较高的现象,并且在非沙尘天气时这种影响更为明显。

(2)颗粒态乙二酸的浓度在两种天气状况下均呈现类似的双模态粒径分布,即 $0.54\sim 1.0\mu\text{m}$ 范围内的液滴模态和 $3.1\sim 6.2\mu\text{m}$ 范围内的粗模态,并以液滴模态为主。虽然晴天的样品数比沙尘天气下多一倍,但乙二酸的浓度水平在沙尘天气中要明显高于前者,并且其双模态分布特征更为显著,而且在 $>6.2\mu\text{m}$ 的粗粒子中也没有明显的浓度上升趋势。与乙二酸不同的是,丁二酸和丙二酸在液滴模态上的分布并不明显,并且在有模态分布现象时主要表现为凝结模态($0.093\sim 0.32\mu\text{m}$)以及粗模态($1.8\sim 6.2\mu\text{m}$)。丁二酸在沙尘天气中的浓度水平略高于非沙尘时期,并且在沙尘条件下明显集中在 $0.093\sim 0.32\mu\text{m}$ 范围内的凝结模态。丙二酸的含量在沙尘天气状况下有所降低,并且粒径分布不明显,反而在非沙尘时期呈现较为显著的凝结模态(白天)以及粗模态(夜间)分布特征。

(3)非沙尘天气下, 千里岩海岛大气中的颗粒态二元羧酸来自于陆地源和海洋源的混合源, 并以陆地源输送为主。白天时间段内, 乙二酸在液滴模态(0.54~1.0 μm)的分布主要来自于云过程中的液相氧化反应; 对于其他粒径段下二元羧酸的存在可能来自于气-粒转化凝结、非均相反应以及海洋生物源的真菌代谢排放, 其中, 非均相反应的作用对粗粒径上乙二酸的分布作用可能更大。在夜间, 液滴模态下乙二酸的形成为云过程的作用较大, 而在粗模态下的分布则以气态前体物同海盐气溶胶的非均相反应为主。

(4)在沙尘暴发的时期内, 二元羧酸的来源受东亚陆源影响较大, 并且沙尘时期 C_3/C_4 比值在白天、夜间分别为 0.23、0.29, 低于非沙尘时期, 说明沙尘气溶胶中携带的陆源离子对千里岩颗粒物中二元羧酸浓度的贡献显著, 其反应前体物也可能主要来自于陆地源沙尘的输送作用。颗粒态乙二酸在白天多分布于液滴模态(0.54~1.8 μm)中, 并且同 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 Mg^{2+} 等离子的相关性分别为 0.90、0.88 和 0.86, 说明乙二酸主要来自于气相光化学氧化凝结以及云过程。夜间颗粒态乙二酸同非沙尘时期夜间的分布类似, 表现为双模态分布, 而且 C_2 同 NO_3^- 、 NH_4^+ 和 nss-SO_4^{2-} 的相关系数分别为 0.98、0.87、0.80, 因此其形成机制可以归纳为云过程(液滴模态)、沙尘气溶胶表面的非均相化学过程(粗模态)。

关键词: 颗粒态二元羧酸; 粒径分布; 来源; 形成机制; 千里岩岛

Study on sources and formation of atmospheric particulate dicarboxylic acids in Qianliyan Island

Abstract

Study on chemical composition characteristic of particulate dicarboxylic acids, which could influence human health, radiation balance, climate, and formation mechanisms of secondary organic aerosol (SOA), have received more attention in recent years. We can estimate the formation mechanisms of dicarboxylic acid through its size distribution as different distribution modes of chemical constituents in atmospheric particle may reflect various sources. There is no much systematic understanding on the sources and formation mechanisms of particulate dicarboxylic acids in Qianliyan Island so far. Based on the size distribution measurement samples collected during the period from 24th April to 4th May, 2011 in Qianliyan Island followed by analyzed using IC (Ion Chromatography), the sources and formation mechanisms of dicarboxylic acids, i.e. oxalate, malonate, and succinate, are discussed. The different characteristics of size distributions of major chemical constituents in different weathers (i.e. sunny and dust weather) are compared and diurnal variation is also analyzed. The main conclusions are shown as follows:

(1) The size distributions of major ionic species are complex since the influence of local pollution source, i.e. generating equipment, in Qianliyan Island can not be ignored. Moreover, the concentrations of ionic species are relatively high in the range of $<0.048\mu\text{m}$ and $>9.9\mu\text{m}$ in sometimes. However, this kind of influence is much more significant in sunny days.

(2) There are mainly two concentration distribution modes (i.e. droplet mode and coarse mode) of particulate oxalate in both weather conditions. The peak range of each mode is $0.54\sim 1.0\mu\text{m}$ and $3.1\sim 6.2\mu\text{m}$ respectively, while the former one is the dominant mode all the time. Although the numbers of samples in sunny days are more

than twice of that in dust weather, the concentration of oxalate is obviously higher and the bimodal distribution of oxalate is much more significant in dust weather. And meanwhile there is no significant increase of concentration in coarse particle range of $>6.2\mu\text{m}$. It's different from oxalate that malonate and succinate have no obvious droplet mode but present condensation mode ($0.093\sim 0.32\mu\text{m}$) and coarse particle mode ($1.8\sim 6.2\mu\text{m}$) in some times. Succinate in dust weather shows a condensation mode in range of $0.093\sim 0.32\mu\text{m}$ while its concentration is higher than that in sunny days. In other hand, the concentration of malonate is decreased during the dust weather, however, it presents obvious condensation mode in the daytime and coarse mode in nighttime.

(3) Particulate dicarboxylic acids in Qianliyan Island may come from continent source followed by marine source in sunny days. Liquid phase reaction in cloud process dominates the formation of oxalate in droplet mode ($0.54\sim 1.0\mu\text{m}$) during the daytime while other mode distributions may resulted from gas-particle condensation formation, heterogeneous formation, and metabolic activity of fungi from marine source. Moreover, heterogeneous reaction may be a major pathway to generate oxalate in particles with coarse size. In nighttime, the formation of particle oxalate in droplet mode is affected by the cloud process while heterogeneous reaction between gaseous precursors and sea-salt aerosol may dominates its distribution in coarse size mode.

(4) In dust weather, the sources of particulate dicarboxylic acids in Qianliyan Island are greatly influenced by continent sources of East Asia. Meanwhile, dust aerosol from long distance transport could be an important source of dicarboxylic acids or precursors, since the concentration ratios of malonate to succinate in the daytime and nighttime are 0.23 and 0.29 respectively which are obviously lower than that in sunny days. Particulate oxalate always distributes in droplet mode in range of $0.54\sim 1.8\mu\text{m}$ in the daytime during dust weather. The correlation coefficients between oxalate and nitrate, ammonium and magnesium are 0.90, 0.88 and 0.86 respectively which means that oxalate may be produced from gaseous photochemical reaction and

cloud process. Additionally, particulate oxalate in dust weather presents bimodal distribution in nighttime as well as in sunny days. The correlation coefficients between oxalate and nitrate, ammonium and non-sea-salt sulfate are 0.98, 0.87 and 0.80, respectively. Therefore, the conclusion is indicated that the major formation mechanisms of oxalate in droplet mode and coarse mode are cloud process and heterogeneous reaction on the surface of dust aerosol, respectively.

Keywords: Particulate dicarboxylic acid; Size distributions; Sources; Formation mechanisms; Qianliyan Island

0 前言

二次有机气溶胶(Secondary Organic Aerosol, SOA)的健康和气候效应在世界范围内引起了广泛的关注,它是气相中的挥发性有机物氧化形成的低挥发性产物在粒子表面的浓缩、吸附,但是有关 SOA 的来源、化学组成、物化性质以及形成机制等仍然存在极大的不确定性(IPCC, 2007),因此需要选择某种或多种代表性组分作为突破口,为 SOA 形成机制的研究提供参考。

二元羧酸(或其盐)是大气 SOA 中化学组成特征方面研究较多的一类。在世界范围内,以乙二酸(或其盐)为主,在污染的城市大气中二元羧酸占总颗粒态有机物的 1%,在清洁的大气中能够达到 40% (Kanakidou et al., 2005)。分析二元羧酸的来源以及形成过程对研究其对于人体健康、地球辐射平衡和全球气候的影响,以及大气 SOA 形成机制等具有十分重要的意义。但是,世界范围内有关这方面的研究仍然存在较大的争议。

作为二元羧酸的主要组成成分,颗粒态乙二酸盐(草酸盐)一直受到广泛的关注。在近些年的研究中,有关乙二酸的来源和形成机制,许多传统假设都被相继否定,例如长链二元羧酸的降解生成、主要来源是矿石燃料燃烧和生物质燃烧之类的一次排放源等。目前在世界范围的研究中被广泛认同的主要生成机理包括云(或雾)过程、非均相过程和气-粒转化凝结过程等,而一次来源对其影响不大。

这些主要的形成机理大多可以通过分析气溶胶中二元羧酸的粒径分布进行判别。粒径分布是大气颗粒物的重要特征,它能够决定颗粒物自身的物化性质以及环境效应。颗粒物及其某种化学组分的粒径分布特征可以反映其来源以及在大气中的物化性质。大气颗粒物的粒径分布可以大体分为核膜态、积聚模态(包括凝结模态和液滴模态)和粗模态,而二元羧酸主要分布在细粒子(即核膜态和积聚模态)中。颗粒物化学组分模态的不同可以反映其不同的来源,由此可以为推测颗粒态二元羧酸的来源及形成过程提供重要的依据。

在我国沿海较发达地区分布着许多大中型城市,这些城市或其下风向经常受到空气污染的影响(Chan and Yao, 2008)。亚洲季风携带自然源和人为源排放的大气污染物横跨中国近海沿岸、边缘海,可传输至中纬度北太平洋的广大区域,甚

至远及极地地区(Uno et al., 2009)。研究近海海域海岛大气颗粒物中二元羧酸的来源及形成机制对进一步了解 SOA 及其对人体健康和气候环境的影响具有十分显著的科学意义,同时也能够为今后的各项同类研究提供具有一定参考价值的理论基础。

目前,国内有关千里岩海岛大气中颗粒态二元羧酸的形成机理及来源方面缺乏系统的认识,本文基于近些年有关二元羧酸来源和形成机制的研究,通过对千里岩海岛春季不同粒径段的大气颗粒物进行采样和化学分析,了解该海域大气气溶胶中主要无机和二元羧酸离子组分在不同粒径范围内的浓度分布特点,研究颗粒态二元羧酸的粒径谱分布特征,探讨主导其形成的物化过程并对主要来源进行合理分析,进而为今后的深入探讨提供具有一定价值的参考资料。

1 综述

1.1 大气中颗粒态二元羧酸的研究意义

作为在大气环境各相中含量最为丰富的有机物种之一，大气中有机酸的化学组成特征受到了十分广泛的研究，并且在雨水、雪水、冰、气溶胶粒子以及气相中均有发现(Norton et al., 1983; Chebbi et al., 1996; Kawamura et al., 1996)。其中，低分子量有机酸在各种环境条件下(包括海洋、城市、郊区、极地等偏远地区等大气环境)都被检测出来。二元羧酸是大气环境中比较重要的有机酸物种之一，对于其组成特征以及形成机制等方面的研究同样受到了比较广泛的关注。研究大气中颗粒态二元羧酸具有以下重要意义：

- (1) 二元羧酸是大气颗粒物中可检测出的主要水溶性有机组分，对气溶胶粒子的吸湿性具有一定程度上的影响(Cruz and Pandis, 1998; Brooks et al., 2002; Kumar et al., 2003; Saxena et al., 1995);
- (2) 颗粒态二元羧酸能够作为云凝结核(CCN)或通过降低粒子表面张力促进云凝结核的形成，云凝结核数量的增多能够增强云层的反射作用，进而对气候产生间接的影响，当CCN大量形成时，能够降低大气能见度并增加气溶胶的酸度(Facchini et al., 1999; Kerminen, 2001; Shulman et al., 1996; Cruz and Pandis, 1997);
- (3) 以乙二酸为主的二元羧酸的存在及其辐射强迫作用能够影响气溶胶粒子的折射率，进而直接散射或通过成云间接散射对全球辐射平衡造成一定的影响；
- (4) 二元羧酸能够与金属发生螯合反应，从而对建筑物的材料以及外露电线等可能造成一定程度上的危害(刘晨书, 2009);
- (5) 乙二酸作为低分子量的二元羧酸，在雨水、雾滴和云滴等中普遍存在，是降水中主要的有机化合物的主要组成成分之一，可以通过沉降的方式输送到陆地、海洋，导致土壤和水体的酸化，从而对陆地以及海洋生态系统造成潜在的影响；
- (6) 此外，颗粒态二元羧酸对气溶胶的光化学性质和过渡金属生物利用率等方面

以及人体健康都具有一定程度上的影响(Deguillaume et al., 2005; Jickells et al., 2005; Gundel et al., 1993);

(7) 二元羧酸主要经二次反应生成, 是光化学链反应的最终产物, 在大气中比较稳定, 研究其来源以及形成机制能够帮助我们获得大气中有机物二次转化方面的重要信息。

1.2 大气中颗粒态二元羧酸的组成、来源以及形成机制

1.2.1 大气环境中颗粒态二元羧酸的化学组成特征

世界范围内, 目前在大气气溶胶粒子中已经鉴别出几百种有机化合物, 其中包括脂肪族和芳香族一元、二元羧酸、羟基酸、酮基酸等在内的极性化合物是其主要组成部分, 此外还包含大量的羟基化合物(Yokouchi and Ambe, 1986; Nolte et al., 2001)。其中, 二元羧酸是不同地区大气气溶胶细粒子中含量最高的有机化合物之一(Seinfeld et al., 1998; Rogge et al., 1993; Schauer et al., 2000; Zheng et al., 2002)。低分子量二元羧酸是城市、乡村、海洋以及极地地区大气中普遍存在的组分, 浓度水平由每立方米几个纳克至每立方米一微克以上不等。总体上说来, 城市地区二元羧酸的浓度水平要高于偏远地区, 随其碳数的增加含量一般呈现下降趋势。并且, 二元羧酸在海洋大气气溶胶中呈现较高的质量分数, 是海洋大气颗粒物中水溶性有机化合物的重要组分。

通常情况下, 除南极大气外, 乙二酸(Oxalate, C_2)是已观测的大气颗粒物中含量最为丰富的二元羧酸, 其次是丙二酸(Succinate, C_3)或丁二酸(Malonate, C_4)。除乙二酸、丙二酸和丁二酸以外, 己二酸(Adipate, C_6)和壬二酸(Azelate, C_9)的相对含量较高(Kawamura and Kaplan, 1987; Kawamura and Ikushima, 1993; Saxena et al., 1995; Kawamura et al., 1996; Kerminen et al., 2000; Rohrl and Lammel, 2001; Yao et al., 2002)。

低分子量二元羧酸是大气颗粒物中重要的水溶性有机组分, 具有极性化合物的一般特征。

(1) 二元羧酸具有较强的极性和高水溶性, 且沸点相对较高, 有潜力改变大气颗粒物的吸湿性, 其钠盐的吸湿能力与 NaCl 和 $(NH_4)_2SO_4$ 相当, 并因其对云凝

结核活性的潜在影响而被关注(Peng et al., 2001a; Peng and Chan, 2001b);

- (2) 由于在标准状况下, 二元羧酸由于两个羧基的存在使其具有较低的蒸气压, 在近地的对流层中具有较低的挥发性, 容易富集在气溶胶颗粒内, 因此二元羧酸主要存在于大气的颗粒相中, 是大气气溶胶颗粒物中含量最为丰富的有机物种之一;
- (3) 大气中生成的二元羧酸容易被大气中的碱性粒子中和成盐, 并因其吸湿性能够与其它物质在气溶胶表面发生混合后成为有效的云凝结核。

1.2.2 颗粒态二元羧酸的来源以及形成机制

有关颗粒态二元羧酸的来源以及形成机制方面的研究一直受到十分广泛的关注。在多数研究中, 通常参考二元羧酸在气溶胶粒子中的粒径分布特征来推断其来源及形成机制。

1.2.2.1 大气气溶胶颗粒物粒径分布与来源、形成机制的关系

大气气溶胶颗粒物的粒径分布特征是颗粒物最重要的物理性质之一, 它能够反映颗粒物的不同来源特征, 并能够影响光的散射性质和气候效应等, 气溶胶粒子的体积、质量以及沉降速率等重要的物理化学性质都与其粒径大小关系密切。气溶胶中各化学组分浓度的粒径分布可以为研究者提供有关气溶胶颗粒物来源的重要信息(唐孝炎等, 2006)。

概括说来, 大气气溶胶粒子的粒径分布可以分为三个主要的模态, 即爱根核膜态(Aiken Nuclei Mode, 粒径小于 $0.05\mu\text{m}$)、积聚模态(Accumulation Mode, 粒径范围为 $0.05\sim 2\mu\text{m}$)以及粗粒子模态(Coarse Particle Mode, 粒径大于 $2\mu\text{m}$) (Whitby, 1978)。其中, 粒径范围在 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ 积聚模态内的粒子还可以细分为小粒径的凝结模态(Condensation Mode)以及较大粒径的液滴模态(Droplet Mode), 而爱根核膜态和积聚模态统称为细粒子。粗、细粒子以 $2\mu\text{m}$ 作为划分依据, 不同的文献中具体划分也存在区别, 一般定为 $2.5\mu\text{m}$, 此外还有 $1\mu\text{m}$ 或 $3.5\mu\text{m}$ 。

粗、细粒子的划分是因为两者之间存在着一些根本的差别, 进而反映其不

同的来源,例如粗粒子主要来自于机械过程造成的包括土壤扬尘、海盐溅沫、飞灰等一次性气溶胶粒子,而核膜、积聚模粒子则包含燃烧排放的一次粒子以及气-粒转化生成的二次粒子。其中,气溶胶粒子在凝结模态的分布反映其主要是气相反应过程的产物,归因于已有颗粒物上化学转化生成的蒸汽冷凝;而液滴模态的存在同小粒子的成核长大以及在液滴中经化学反应生成有关,例如云(或雾)过程中的液相氧化反应。

1.2.2.2 颗粒态二元羧酸的来源以及形成机制

从总体上说,二元羧酸的来源可以分为直接的人为源、生物源等一次排放源以及通过大气中的化学转化生成等二次来源。

化石燃料燃烧、生物质燃烧等人为排放源以及生物活动排放等生物源都是颗粒态二元羧酸的直接排放源,在一次来源中对大气环境浓度贡献相对较大。例如在非城市区域,生物源对二元羧酸的贡献较为常见。而一些城市区域中,除了一次机动车排放源以及二次来源之外,生物活动排放也比较重要,真菌的代谢过程便是主要的途径,它能够通过草酰乙酸的水解作用产生乙二酸,但是这些过程并不能产生丙二酸或丁二酸(Dutton and Evans, 1996)。总之,由于真菌主要存在于粗粒子中,它的代谢排放对细粒子中乙二酸的贡献较小(Dutton and Evans, 1996; Bauer et al., 2002; Yao et al., 2003)。

但是,相对于一次来源,许多研究相继表明在全球尺度范围内,人为或天然源产生有机物的二次转化过程是大气环境中二元羧酸的主要来源(Kawamura et al., 1995; Kawamura and Sakaguchi, 1999; Kerminen et al., 2000; Yao et al., 2002)。以乙二酸盐为例,目前在世界范围的研究中,被广泛认同的乙二酸盐主要形成机制包括云(雾)过程、非均相过程以及气-粒转化凝结等二次反应过程。乙烯、甲苯、异戊二烯等挥发性有机物是其主要的前体物,它们的化学/光化学氧化反应能够生成大部分的颗粒态乙二酸盐(Warnecke, 1999; Carlton et al., 2007; Sullivan et al., 2007)。此外,在多项研究的基础上,乙二酸盐的最高浓度一般分布在液滴模态(0.54~1.0 μm)上(Yao et al., 2002; Huang et al., 2006)。在细粒子模态中,乙二酸盐主要来自于包括云内过程(液相氧化反应)以及气态前体物的氧化凝结等在内的

二次生成过程(Seinfeld and Pandis, 1998; Blando and Turpin, 2000; Yao et al., 2002, 2003; Crahan et al., 2004)。并且, 乙二醛、甲基乙二醛由气相向颗粒相分配后的羟基氧化也被认为是颗粒态乙二酸盐的主要形成机制(Ervens et al., 2007; Tan et al., 2009), 这也提升了非均相反应在乙二酸盐形成过程中的重要性。

此外, 某些二元羧酸的浓度比值也可以反映其不同的来源特征, 许多研究中对于丙二酸与丁二酸的浓度比(C_3/C_4)都进行了一定的描述。在机动车排放源的研究中, 该比值约为0.3~0.5 (Kawamura and Kaplan, 1987)。在一些有关西洛杉矶、日本东京以及中国南京等市区的研究中, 相对较低的 C_3/C_4 值多与机动车排放源对二元羧酸浓度贡献的主导作用有关 (Kawamura et al. Kaplan, 1987; Kawamura and Ikushima, 1993; Wang et al., 2002)。另一方面, 在大气二次颗粒物中二者的质量比相对一次来源要高很多。Kawamura和Ikushima(1993)在对东京夏季颗粒物进行研究分析后发现, C_3/C_4 质量比值在氧化剂浓度升高时最大可以达到3, 而氧化剂则提高了二元羧酸的二次反应生成。在二元羧酸主要来自于二次转化过程的太平洋海域, 该比值也在3左右 (Kawamura and Sakaguchi, 1999)。因此, 丙二酸与丁二酸在大气颗粒物中的质量比是区分一次源(主要是机动车排放)和二次来源十分有效的指标。

1.3 国内外研究进展

在世界范围内, 关于大气中二元羧酸的来源及形成机制方面的研究具有较大的争议性, 以下就国内外的研究现状及发展动态分别进行阐述。

1.3.1 国外研究现状及发展动态

Kawamura 等(1993, 1995, 1996, 1999)对不同地区大气中的颗粒态有机酸进行了一系列的研究:

对 1988-1989 年东京大气颗粒物中低分子量二元羧酸的分析研究表明乙二酸为主要的二元羧酸组分, 其次是丙二酸和丁二酸, 其他多碳二元羧酸则相对含量很少, 并且二元羧酸主要来自于气相碳氢化合物和其它挥发性有机化合物(如醛类)的光化学氧化反应 (Kawamura and Ikushima, 1993)。

对 1987-1988 年加拿大北极地区气溶胶样品的化学分析表明, 北极气溶胶内存在一系列 C_2 - C_{11} 的低分子量二元羧酸, 并以乙二酸为主。北极地区这类二元羧酸的主要来源是自中纬度地区远距离输送至北极的污染前体物的光化学氧化作用 (Kawamura et al., 1995)。

Kawamura 等(1996)于 1991 年 2-12 月对南极站点进行了 $<0.7\mu\text{m}$ 的亚微粒子采样, 经分析后发现最主要的二元羧酸并非通常状况下的乙二酸, 而是丁二酸含量最高。人为源不是南极气溶胶的主要来源, 并且部分有机组分易受海洋源有机物及其光化学氧化产物的显著影响。

对 1990 年 10~12 月太平洋区域气溶胶样品的分析结果显示, 乙二酸是二元羧酸的主导成分, 其次是丙二酸(Kawamura et al., 1999)。海洋大气中这两种二元羧酸主要来源于气态前体物的光化学氧化作用, 高分子量有机酸则可能来自于不饱和脂肪酸的直接氧化生成(Kawamura and Sakaguchi, 1999; Keene et al., 2007; Facchini et al., 2008; Matsumoto et al., 1998; Turekian et al., 2003; Miyazaki et al., 2010)。

Kerminen 等(1999)认为北冰洋沿岸大气中二元羧酸主要来源于气相凝结、海盐及陆源气溶胶表面和云滴内的非均相反应, 此外也有部分来自于含水海盐粒子表面的液相氧化作用。

基于乙二酸盐与硫酸盐的良好相关性, Blando 和 Turpin(2000)为大气中 SOA 的形成主要来自于云或雾过程提供了证据。

在利用后向轨迹与污染物排放清单相结合的模式对西北太平洋大气中的二元羧酸进行的研究中, 大部分 C_2 - C_7 二元羧酸受到源自亚洲大陆的远距离输送气团的严重影响, 此外海洋表面生物活动及风应力等因素对其浓度也有一定的影响 (Mochida et al., 2003)。

在偏远或近岸海洋大气中, 来自生物源的乙炔、乙烯等气态前体物经化学转化后生成的乙二醛、乙醇醛能够在云内过程中通过液相氧化生成乙二酸。这种乙二醛或乙醛酸的大气氧化是海洋大气中乙二酸的重要形成机制(Warnecke, 2003; Crahan et al., 2004; Sorooshian et al., 2007)。

利用毛细管气相色谱以及气相色谱质谱联用法测定大气颗粒物中 C₂~C₁₂ 的二元羧酸的研究中,冬、夏季里乙二酸的含量最多,丙二酸次之。在其他二元羧酸中,己二酸被认为是主要来自于人为源环己烷的氧化生成,壬二酸则是以生物源排放为主,因此利用具有相对较高浓度的二者的比值来粗略判断人为源和天然源的相对贡献。并且低分子量二元羧酸与二次光化学反应过程有关,而非机动车排放等一次来源(Ho et al., 2006)。

同世界其他地区类似,美国俄亥俄州以及英国伦敦等地大气中的乙二酸盐与硫酸盐也具有很强的相关性,这也为其在云过程中的液相氧化生成提供了有力的证据。(Sorooshian et al., 2006; Dall'Osto et al., 2009)

Sullivan 和 Prather(2007)在对夏威夷至日本航线进行走航观测分析后认为,大气中颗粒态二元羧酸的生成是由气相光化学反应以及前体物非均相/液相氧化反应共同支配的,而其一次来源可能跟生物质燃烧及其他燃料燃烧有关。

在美国坦帕湾利用双粒径分道采样器进行的研究中,粗粒径级中存在大量的颗粒态乙二酸/乙二酸盐,表明其并非仅仅来自于气-粒转化凝结等过程,与硝酸盐经由 NO₂ 羟基氧化形成类似,颗粒态乙二酸盐可以通过烯烃的液相氧化过程形成(Martinelango et al., 2007)。

此外, Miyazaki 等(2010)认为在西北太平洋生物生产力较高的区域内,海洋气溶胶中的乙二酸大部分来自于生物源有机前体物随海沫进入大气颗粒物后的降解过程。云内过程是海洋边界层大气中细粒子乙二酸的重要来源,并且来自海洋源的乙二醛是其重要的前体物(Rinaldi et al., 2011)。

1.3.2 国内研究现状及发展动态

在香港地区,相对于气相光化学反应,大气中的颗粒态二元羧酸主要来自于云过程内的液相化学反应,并且粗模态下丙二酸盐的存在受海盐粒子的影响较大。此外,同北京、上海等城市类似,大气中的颗粒态二元羧酸以乙二酸为主,其次是丙二酸(Yao et al., 2002, 2004)。细粒子中存在于 0.7 μ m 液滴模态上的乙二酸盐与同模态下的硫酸盐具有良好的相关性,因此二者很有可能来自于同一形成过程——夏季主要来自云过程而春季主要来源于非均相反应,粗模态下二元羧

酸的存在则与真菌的生物代谢过程等机制有关(Yao et al., 2003)。Yao 等(2002, 2003) 同样观测发现, 乙二酸在中性气溶胶条件下主要分布在 $>0.5\mu\text{m}$ 的颗粒中; 而酸性气溶胶中则主要分布于 $1\sim 2\mu\text{m}$ 的粒径范围内, 与硫酸盐的分布明显不同。

黄晓峰等(2004)利用毛细管电泳法在水溶性有机物中检测出 $\text{C}_2\sim\text{C}_5$ 的二元羧酸, 其中乙二酸的浓度最高, 并且在其形成过程中云过程以及非均相反应所起的作用都十分重要。在随后的研究中, Huang 等(2005)利用丙二酸和丁二酸的浓度比来区分一次源和二次源的相对重要性, 并且在二元羧酸受光化学反应影响较大的遥远海域, 这一比值大于 3。

在东亚大范围区域(包括我国北京、南京、珠江三角洲、香港等地), 基于大气粒子中乙二酸盐与硫酸盐的良好相关性, Yu 等(2005)认为乙二酸的形成途径与硫酸盐类似, 主要来自于云内过程。

Wang 等(2007)利用带有电化学检测器的离子色谱仪检测出气溶胶中的乙二酸, 并认为该组分主要来自于臭氧对车辆排放的环烯烃、脂肪族二烯等挥发性有机物的光化学氧化过程。

Huang 等(2007)通过对比观测分析交通源与非交通源影响下的颗粒态乙二酸浓度后发现, 机动车排放并非它的主要来源, 并推测细模态下乙二酸的存在主要归因于云过程, 较粗模态下则来源于非均相反应。

Yang 等(2009)认为上海大气中颗粒态乙二酸的初级来源主要是生物质燃烧, 二次来源则是云过程中的液相氧化反应起重要作用, 其次是含水或液化气溶胶中的非均相反应。

Jiang 等(2011)通过对 2007 年上海各季节气溶胶样品中颗粒态乙二酸盐进行分析检测, 发现乙二酸盐与钾离子在秋季具有较好的相关性, 表明除了机动车排放、工业排放之外, 生物质燃烧也是上海颗粒态乙二酸盐重要的二次来源。二次反应生成是上海地区乙二酸盐的主要来源, 并且主要分布于液滴模态, 这表明云内过程(液相氧化反应)是其颗粒态盐主要的二次来源, 这与乙二酸盐同硫酸盐、钾离子的美好相关性有关。此外, 气-粒转化以及蒸发-凝结过程也是粗模态($>1\mu\text{m}$)乙二酸盐的主要形成机制。

结合以上国内外的研究结果可以发现, 大多数研究都发现在观测到的二元羧酸中, 乙二酸的浓度最高, 其次是丙二酸或丁二酸, 并且二次反应是大气中二元羧酸的主要来源。虽然传统研究假设乙二酸来源于长链二元羧酸的降解以及矿石燃料或生物质燃烧等一次源排放过程, 但是越来越多的研究表明二元羧酸的降解速率随碳数的下降而升高, 而大气中二元羧酸的浓度通常随碳数的升高而下降, 由此便否定了长链二元羧酸的降解生成机制。此外, 可能来自于一次源排放的部分二元羧酸一般分布在 $<0.5\mu\text{m}$ 的范围(Ondov and Wexler, 1998; Yao et al., 2007; Yang et al., 2009), 而由气相至颗粒相的凝结也出现在 $0.2\mu\text{m}$ 左右, 如此并不能解释广泛存在于 $>0.5\mu\text{m}$ 范围内的乙二酸、丙二酸, 比较合理的机制便是云(或雾)过程和非均相化学反应过程(Yao et al., 2002)。

在世界范围内细粒子中的乙二酸盐与硫酸盐普遍具有良好的相关性, 云过程的提出便是为了能更好地解释这一现象。在过去一段时间内, 云过程也一直被认为是颗粒态二元羧酸的主要形成机制, 但随着乙二醛、甲基乙二醛由气相到颗粒相的吸收及羟基氧化这一途径的多次提出(Ervens et al., 2007; Tan et al., 2009), 使得颗粒物表面的非均相反应在二元羧酸形成机制中的作用也越来越重要。由此, 除了二元羧酸的初次源排放, 文献中论及的大气颗粒态二元羧酸的主要形成途径大致可以归纳为如下三种: 气相向颗粒相的吸附凝结、非均相反应、云(或雾)过程中的液相氧化反应。

在国内, 针对近海海岛大气中颗粒态二元羧酸来源及形成机制方面的研究还相对较少, 对这些区域大气中的二元羧酸进行采样分析, 探讨各种可能存在的形成途径, 并结合历史研究结果, 推测出颗粒态二元羧酸的来源及其形成机制, 将为今后大气中 SOA 的研究及控制提供一定的科学依据。

1.4 本文的研究内容

1.4.1 本文的研究目的、意义和研究方法

本论文主要利用离子色谱法对采自中国近海千里岩海岛春季的 MOUDI_s 粒径气溶胶样品进行检测分析, 并在实验过程中尝试采用新方法提高样品的检出

限,进而对不同粒径上包含二元羧酸在内的主要气溶胶水溶性组分分布特征等进行定量化研究,了解不同组分在千里岩海岛的粒径分布特征。并参考近年来诸多文献中关于颗粒态二元羧酸来源以及形成机制的研究基础,通过讨论以乙二酸为主的三种主要二元羧酸的粒径分布特征对其主要来源以及形成途径进行合理的分析,探讨不同形成机制对于颗粒态二元羧酸生成过程的相对重要性,进而为今后对近海海域海岛大气中二次有机气溶胶的研究以及气溶胶的全球环境效应研究提供一定的参考资料。

本研究可以补充千里岩海岛分粒径大气颗粒物中二元羧酸研究的实验和分析数据,并为今后同类目的的实验研究提供一定的参考数据以及相关检测方法的借鉴。

本论文的主要研究方法是:使用多级串联式碰撞采样器 MOUDIs (Micro-Orifice Uniform Deposit Impactors, 美国 MSP 公司)采集千里岩海岛的春季气溶胶分粒径样品,经过一定的预处理后采用离子色谱法进行分析实验,并为加大离子组分的响应信号使用富集浓缩柱对样品进行富集分析,结合国内外其他同类研究的分析方法对春季千里岩海岛大气中颗粒态二元羧酸的来源以及形成机制进行一系列合理的分析与研究。

1.4.2 本文的创新之处

相对于内陆或沿海的大型城市,国内关于边缘海域海岛大气中二元羧酸的来源以及形成机制方面的研究仍然较少。本研究以二元羧酸的早期研究结果为理论基础,使用 MOUDIs 采样器对千里岩海岛的春季气溶胶分粒径样品进行采集,并在离子色谱分析样品的过程中采用阴、阳离子富集浓缩柱提高低浓度组分的检出限。对分析结果进行整理后,综合研究不同的形成机制对颗粒态二元羧酸形成过程的影响,进而为今后开展深入研究提供具有一定参考价值的理论基础。

2 实验部分

2.1 实验仪器与试剂

2.1.1 实验仪器及配件

2.1.1.1 分粒径样品采样仪器

(1)串联式多级碰撞采样器 MOUDIs (Micro-Orifice Uniform Deposit Impactors, 美国 MSP 公司), 采样器各粒径分级如下表所示:

表 2-1 串联式多级碰撞采样器 MOUDIs 各粒径分级(μm)

采样器分级	粒径级(μm)	采样器分级	粒径级(μm)
第 1 级	9.9~18	第 7 级	0.32~0.54
第 2 级	6.2~9.9	第 8 级	0.18~0.32
第 3 级	3.1~6.2	第 9 级	0.093~0.18
第 4 级	1.8~3.1	第 10 级	0.048~0.093
第 5 级	1.0~1.8	第 11 级	< 0.048
第 6 级	0.54~1.0		

(2)隔膜真空泵(GM-1.0A, 天津津腾实验设备有限公司)。

2.1.1.2 样品处理及分析仪器

(1)KQ-300E 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);

(2)Unique 多功能超纯水仪(厦门锐思捷科学仪器有限公司);

(3)AB204-S 万分之一分析天平(梅特勒-托利多公司);

(4)ICS-3000 离子色谱仪(美国戴安公司)。

2.1.1.3 分析仪器配件

(1)IonPac CS12A(4×250mm) + CG12A(4×50mm)阳离子分析柱、保护柱, IonPac AS11-HC(4×250mm) + AG11-HC(4×50mm)阴离子分析柱、保护柱(美国戴安公司);

(2) IonPac TCC-LP1(4×35mm)阳离子富集浓缩柱、IonPac TAC-LP1(4×35mm)阴离子富集浓缩柱(美国戴安公司)。

2.1.1.4 其它

(1)样品采集：三通转接头、橡胶管、铁丝、电源插板等。

(2)实验分析：

移液器(100~1000 μ l、500~5000 μ l, 德国 EPPENDORF 公司); 一次性针头注射器(1ml、10ml)、一次性针头滤器(0.45 μ m, 美国 PALL 公司)、一次性离心管(15ml, 美国 ITI SCIENTIFIC 公司); 广口直身瓶(250ml, 美国 NALGENE 公司)、容量瓶(50ml、100ml、500ml, 天津玻璃厂)、移液管(1ml、5ml、10ml, 天津玻璃厂)、PS 无菌培养皿(60 × 15 mm, 青岛科宇工贸有限公司)、一次性 PE 手套、铝箔、镊子、标签纸、胶带等。

2.1.2 采样膜及实验试剂

2.1.2.1 MOUDI_s 分粒径样品采样膜

聚四氟乙烯(PTFE 或 Teflo)圆盘滤膜(R2PJ047, 美国 PALL 公司), 直径 47mm、孔径 2 μ m, 含 PHP 支撑环。

2.1.2.2 实验试剂

(1)草酸钠 ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$)、一水合丙二酸钠 ($\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4\text{Na}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$)、六水合丁二酸钠 ($\text{C}_4\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$);

(2)Inorganic Ventures 多种离子混合标准溶液 IC-SCS1-1 (Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^{2+} 、 Li^+ 、 NH_4^+)、IC-FAS-1A (Br^- 、 NO_2^- 、 Cl^- 、 PO_4^{3-} 、 F^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^-);

(3)水电阻率为 18.2 M Ω .cm 的 Milli-Q 水(超纯水)、无水乙醇(优级纯)、甲基磺酸(优级纯)。

2.2 样品采集

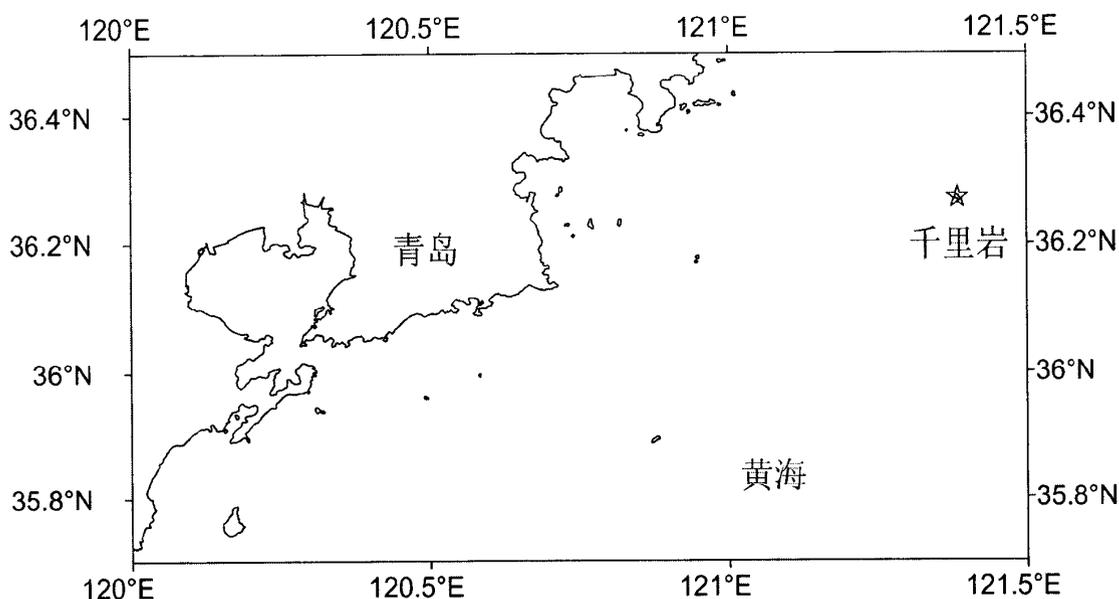
2.2.1 采样点及采样时间设置

2.2.1.1 采样点设置

千里岩海岛(36°15'57"N, 121°23'09"E)位于黄海中部西岸陆架之上, 海拔高度约 90.9m, 岛长 0.82km, 宽 0.24km, 面积 0.2 平方公里, 距离青岛 114km, 距岸边最近距离为 50km, 是我国东部外海最远处的一个岛屿(地理位置见图 2-1)。

大气分粒径样品采样点设置于千里岩海岛气象观测站, 采样供电的发电机设备在采样点东南侧约 60m 距离处, 此外在采样点西南侧也设置有当地发电机一部。采样装置由 MOUDI_s 采样器、真空泵以及采样架(带顶盖, 内部双层结构)组成, MOUDI_s 采样器置于采样架上层, 同时两台真空泵放置于采样架下层以满足 MOUDI_s 抽气流量的要求。使用铁丝将采样装置固定于采样点, 避免采样装置的倾斜或倾倒(示意图见图 2-2)。

图 2-1 千里岩岛地理位置示意图



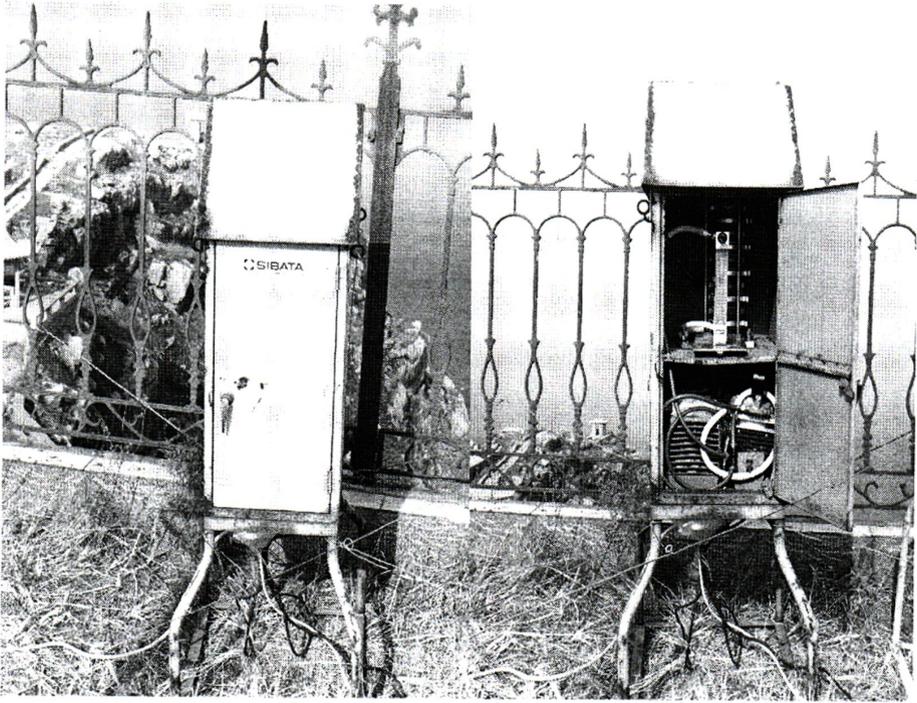


图 2-2 千里岩气溶胶分粒径样品采样装置示意图

2.2.1.2 采样时间设置

千里岩站点采样于 2011 年 4 月 24 日开始, 至 2011 年 5 月 4 日结束, 共采集 20 组 MOUDIs 分粒径样品(含空白膜), 每日采集白天、夜间两组样品(白天采样时间大致为 8:00~19:30, 夜间采样时间大致为 20:00~次日 7:30), 实际平均采样时间为 671.3min, 采样流量为 30L/min。

2.2.2 MOUDIs 分粒径样品采集方法

采样前将空白圆盘滤膜放入采样器中, 开机设定流量后开始采样, 同时记录天气、温度、气压、风向、风速等气象条件。采样结束时将滤膜取下放入铝箔内包好, 并单独存放于塑料培养皿中用胶带封好以防止滤膜被挤压, 标记好各粒径级样品膜编号(样品编号格式为“QLYM”+年月日+“(白/晚)”+粒径级, 如“QLYM110424(白)-1”), 同时记录各项气象条件。样品的采集信息见表 2-2:

表 2-2 2011 年春季千里岩 MOUDI_s 气溶胶分粒径样品采集信息

样品编号(组)	采样开始时间	采样结束时间	累计时间 (min)	备注
QLYM110424(晚)	2011-04-24 20:20	2011-04-25 07:20	660	晴
QLYM110425(白)	2011-04-25 08:10	2011-04-25 19:40	690	晴
QLYM110425(晚)	2011-04-25 20:20	2011-04-26 07:20	660	晴
QLYM110426(白)	2011-04-26 08:20	2011-04-26 19:40	680	晴
QLYM110426(晚)	2011-04-26 20:10	2011-04-27 07:45	555	晴, 中间停电 140min
QLYM110427(白)	2011-04-27 08:25	2011-04-27 19:20	665	晴
QLYM110427(晚)	2011-04-27 20:10	2011-04-28 07:30	680	晴
QLYM110428(白)	2011-04-28 08:10	2011-04-28 19:25	675	晴
QLYM110428(晚)	2011-04-28 19:55	2011-04-29 07:30	696	晴
QLYM110429(白)	2011-04-29 08:05	2011-04-29 19:00	655	晴
QLYM110429(晚)	2011-04-29 19:30	2011-04-30 07:25	685	晴, 中间停电 30min
QLYM110430(白)	2011-04-30 08:00	2011-04-30 19:30	630	晴, 中间停电 60min
QLYM110430(晚)	2011-04-30 20:00	2011-05-01 07:00	660	沙尘暴
QLYM110501(白)	2011-05-01 07:45	2011-05-01 19:20	695	沙尘暴
QLYM110501(晚)	2011-05-01 20:00	2011-05-02 06:55	655	沙尘暴
QLYM110502(白)	2011-05-02 07:30	2011-05-02 19:20	710	沙尘暴
QLYM110502(晚)	2011-05-02 19:50	2011-05-03 07:00	670	沙尘暴
QLYM110503(白)	2011-05-03 07:40	2011-05-03 19:10	690	扬尘天气
QLYM110503(晚)	2011-05-03 19:40	2011-05-04 07:15	695	晴
QLYM110504(白)- blank	2011-05-04 07:45	2011-05-04 19:45	720	晴

采集的分粒径样品应放于冰箱冷冻室内进行保存, 留待日后用于实验分析。
全部操作过程中应使用洁净的不锈钢镊子以及一次性 PE 手套以防止样品污染。

2.3 MOUDI s 分粒径样品的处理与分析

2.3.1 分粒径样品的预处理

(1)使用洁净的不锈钢镊子将待测样品膜取出，并将其正面向下放入广口直身瓶中；

(2)使用移液器向样品膜上加入无水乙醇 500 μ l，以利于各离子组分的充分溶解，再向其中加入 Milli-Q 水 10ml，旋紧瓶盖以备萃取；

(3)将广口直身瓶直立放入超声波清洗器中萃取 20min；

(4)使用 10ml 注射器将萃取后的样品溶液吸出后，经 0.45 μ m 针头滤器过滤入 15ml 的离心管中，标好样品编号后待测，样品编号格式为日期+粒径级+白/晚(D/N)，如“110424-1D”。

2.3.2 分粒径样品的测定

2.3.2.1 标准溶液配制

分析样品阴、阳离子组分浓度前需要配制具有一定浓度梯度的标准溶液并绘制标准曲线。

(1)阳离子标准溶液由多种离子混合标液 IC-SCS1-1 逐级稀释得到，共 6 个标准浓度梯度；

(2)称取一定量的草酸钠、二水合丙二酸钠和六水合丁二酸钠定容得到二元羧酸混合储备溶液。由二元羧酸储备液以及多种离子混合标液 IC-FAS-1A 共同配制阴离子标准溶液并逐级稀释，共 6 个标准浓度梯度。

其中，混合储备溶液中三种二元羧酸的理论浓度均为 1000mg/L，实际浓度根据试剂称量后计算得到，误差不超过 2%；IC-SCS1-1、IC-FAS-1A 多种离子混合标液中各离子的具体浓度如下表所示(表 2-3)：

表 2-3 多种离子混合标液各离子浓度表

IC-SCS1-1		IC-FAS-1A	
离子名称	浓度(mg/L)	离子名称	浓度(mg/L)
锂(Li ⁺)	50	氟(F ⁻)	20
钠(Na ⁺)	200	氯(Cl ⁻)	30
氨(NH ₄ ⁺)	400	亚硝酸根(NO ₂ ⁻)	100
钾(K ⁺)	200	溴(Br ⁻)	100
镁(Mg ²⁺)	200	硝酸根(NO ₃ ⁻)	100
钙(Ca ²⁺)	1000	硫酸根(SO ₄ ²⁻)	150
		磷酸根(PO ₄ ³⁻)	150

2.3.2.2 分粒径样品的分析测定

关于大气颗粒物中二元羧酸的分析,在我国很多方法都已被广泛应用。其中,离子色谱法(IC)可定量测定 C₂~C₃ 的二元羧酸,毛细管电泳(CE)和气相色谱质谱联用(GC-MS)可测定更多的二元羧酸,高效液相色谱(HPLC)也可以检测出 C₄~C₆ 的二元羧酸。

本次研究主要运用离子色谱法对气溶胶样品中主要的水溶性无机离子(SO₄²⁻、NO₃⁻、NO₂⁻、Cl⁻、K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、NH₄⁺)和二元羧酸(C₂~C₄)进行分析。

使用 ICS-3000 型离子色谱仪对 MOUDIs 样品中各离子组分进行分析测定。仪器的工作参数及主要分析条件如下表所示(表 2-4):

表 2-4 ICS-3000 型离子色谱仪的工作参数及分析条件

	阳离子(Cation)	阴离子(Anion)
色谱柱	IonPac CS12A(4×250mm)分析柱	IonPac AS11-HC(4×250mm)分析柱
	IonPac CG12A(4×50mm)保护柱	IonPac AG11-HC(4×50mm)保护柱
富集浓缩柱	IonPac TCC-LP1(4×35mm)富集浓缩柱	IonPac TAC-LP1(4×35mm)富集浓缩柱
六通阀切换时间	300s	300s
抑制器 / 抑制电流	CSRS-ULTRA II 4mm 抑制器 / 71mA	ASRS-ULTRA II 4mm 抑制器 / 120mA
检测器	电导检测器	电导检测器
淋洗液 / 浓度设定	甲基磺酸溶液 / 18mmol·L ⁻¹	KOH 淋洗液自动生成装置系统 / 梯度淋洗
淋洗液流量	1.0ml·min ⁻¹	1.2ml·min ⁻¹
柱温	30℃	30℃

由于分粒径样品采集时间不到 12 个小时, 样品溶液中各组分的浓度普遍较低, 直接进样可能导致某些离子组分在电导检测器中的响应信号值偏低, 因此为提高检测的灵敏度必须增加淋洗液中待测组分的浓度。所以, 在样品溶液的分析过程中除了使用常规阴、阳离子色谱分析柱之外, 本文还应用了阴、阳离子富集浓缩柱(Concentrator Column)。

富集浓缩柱的作用是从相对清洁的样品基体中富集低浓度的待测组分, 与使用大定量环直接进样等其他富集方法对比, 采用浓缩柱浓缩后样品溶液的死体积要更小一些。富集浓缩柱一般情况下安装在进样阀的样品环位置上, 用以取代装载样品量较少的定量环(牟世芬等, 2005)。

本文中使用的聚醚酮管(PEEK tubing)将富集浓缩柱连接至样品环位置, 并且将进样阀上的进样口与废液口互换, 从而避免样品装载与分析两个不同过程中相反的流向对浓缩柱造成不良影响。

鉴于富集浓缩柱的使用, 在使用 1ml 注射器向色谱分析仪中注入样品后, 要

随后注入等量的超纯水，并将阴、阳离子分析过程中的阀切换时间延长至 300s，进而保证样品溶液中所有待测组分都能够在浓缩柱上充分富集。

此外，为同时检测样品溶液中的无机阴离子和乙二酸等二元羧酸离子，本文参考已有文献中的相关浓度设置，并建立了新的淋洗梯度，KOH 淋洗液浓度范围是 10~40mmol·L⁻¹，分析时间设为 37min。分析过程中具体的淋洗条件如下表所示(表 2-5)：

表 2-5 离子色谱分析阴离子梯度淋洗条件设置

淋洗时间(min)	淋洗液浓度(mmol·L ⁻¹)	淋洗时间(min)	淋洗液浓度(mmol·L ⁻¹)
0	10	27.1	40
5	10	31.5	40
20	12	31.6	10
21	25	37	10
27	25		

分粒径样品中各离子组分的出峰顺序如下：

- (1)阳离子——Li⁺、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺；
- (2)阴离子——F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、C₄H₄O₄²⁻(C₄)、C₃H₂O₄²⁻(C₃)、SO₄²⁻、C₂O₄²⁻(C₂)、PO₄³⁻。

2.3.3 分粒径样品采集、保存与分析过程中的质量保证及质量控制

为确保获得真实有效的气溶胶分粒径样品，采样、保存与分析过程中的质量保证及质量控制是十分重要的前提。以下是主要的具体措施：

- (1) 存放样品膜的铝箔经高温灼烧处理后使用；
- (2) 在前一次采样结束、下一次采样开始前使用酒精棉擦拭 MOUDI_s 采样器各级，以确保喷嘴微孔不被堵塞；
- (3) 使用洁净的不锈钢镊子进行放膜、取膜、清洁等操作，以防止滤膜污染；
- (4) 将采集后的样品膜封好后放入冰箱冷冻室内保存留待分析；

- (5) 在样品采集结束后，在流量为零的条件下采集空白膜样品；
- (6) 实验用到的所有玻璃器皿使用前用超纯水清洗 3 次后用铬酸溶液清洗，之后再用超纯水清洗 7~8 次；塑料器皿使用超纯水清洗 3 次后加满超纯水浸泡 1 天，再用超纯水清洗 3~4 次；
- (7) 离子色谱每次开机使用时都重新标定，标准溶液尽量当天配制；
- (8) 一次性注射器(1ml)使用前都用超纯水进行仔细的清洗，以避免注射器内部油性物质对离子组分可能造成的影响；
- (9) 实验过程中使用的超纯水质量都严格保证，电阻率在 18.2MΩ.cm，并且避免放置时间过长。

2.4 分析数据处理与计算

本文数据分析处理过程中使用的软件包括变色龙(Chromleon)色谱工作站、Excel2003、Surfer9.0、Origin8.0、SPSS(Statistical package for social sciences)11.5 等。

MOUDI_s 气溶胶分粒径样品中各离子组分浓度的计算公式如下：

$$C_x = \frac{(C_s - C_0) \times V_s}{V_c \times t} \times \frac{S_t}{S_s} \quad \text{式(2-1)}$$

式中， C_x ——大气中某一组分的浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

C_s ——样品溶液中该离子组分的浓度， mg/L ；

C_0 ——空白溶液中该离子组分的浓度， mg/L ；

V_s ——样品溶液的总体积，L；

V_c ——MOUDI_s 采样器的采样流量，L/min；

t ——采样时间，min；

S_t ——样品滤膜的总有效面积， cm^2 ；

S_s ——样品测定时的取样面积， cm^2 。

对于气溶胶分粒径样品来说，各粒径级的粒径区间划分并不均等，因此各粒径范围内某离子组分的质量浓度不能够直接反映该离子的粒径分布特征。为了更加客观的表达其分布规律，本论文采用质量浓度分布函数 q 对其加以描述(张国权等，1987；王荟，2004)，具体表达公式如下：

$$q=dC/d\log D_p \quad \text{式(2-2)}$$

式中， dC ——某一粒径区间粒子中某离子组分的质量浓度；

$d\log D_p$ ——对应粒径区间内粒径上限与下限对数值的差值。

数据分析过程中需要计算样品中非海盐硫酸盐(non-sea-salt- SO_4^{2-} ，nss- SO_4^{2-})的浓度。假设气溶胶中的 Na^+ 全部来自于本体海水，利用 Na^+ 作为海盐源的参比元素，并参考海水中主要成分的恒比定律，从硫酸盐总浓度中扣除海盐源浓度便可得到非海盐硫酸盐的浓度(Millero, 2006；宿鲁平, 2009)，具体计算公式如下：

$$C(\text{nss-}\text{SO}_4^{2-})=C(\text{SO}_4^{2-}) - C(\text{Na}^+) \times 0.252 \quad \text{式(2-3)}$$

式中，nss 代表非海盐(non-sea-salt)。

3 千里岩大气颗粒态二元羧酸的来源及形成机制

3.1 千里岩海岛大气中颗粒态二元羧酸的粒径分布

采样期间,乙二酸(Oxalate)是千里岩海岛大气中含量最高的颗粒态二元羧酸,其次是丁二酸(Succinate),再次是丙二酸(Malonate),这与各文献中的结果基本一致(Kawamura and Kaplan, 1987; Kawamura and Ikushima, 1993; Saxena et al., 1995; Kawamura et al., 1996; Kerminen et al., 2000; Rohrl and Lammel, 2001; Yao et al., 2002)。在讨论过程中,对于颗粒态二元羧酸的粒径分布,如果在 $0.1\sim 1.0\mu\text{m}$ 范围内呈现两种模态,那么相对较小的模态即凝结模态,较大的便是液滴模态(Finlayson-Pitts and Pitts-Jr., 2000)。三种颗粒态二元羧酸具体的粒径分布特征见下文。

3.1.1 采样期间颗粒态二元羧酸的粒径分布

图 3-1 给出了采样期间(2011 年 4 月 24 日至 2011 年 5 月 3 日)所有样品中颗粒态二元羧酸(乙二酸、丙二酸以及丁二酸)的平均粒径分布,包括整体平均、日平均以及夜平均粒径分布。

其中,由图中可以明显看出三种二元羧酸在最大及最小的两个粒径段($<0.048\mu\text{m}$ 、 $9.9\sim 18\mu\text{m}$)内都呈现较高的浓度水平,在个别样品中甚至高于其他粒径段,造成这种现象的原因可能是采样点附近发电机的一次排放影响较大,由此可以认为千里岩岛局地源对采样点颗粒物浓度的干扰作用不容忽视,进而导致分析结果的复杂性。

由图中可以看出,颗粒态乙二酸的质量浓度在采样期间整体呈现较为明显的液滴模态(图 3-1a),该模态的峰值出现在 $0.54\sim 1.0\mu\text{m}$ 范围内,以及相对较低的粗模态,峰值范围在 $3.1\sim 6.2\mu\text{m}$ 。但结合日平均(图 3-1b)以及夜平均(图 3-1c)粒径分布情况来看,颗粒态乙二酸在白天主要呈现显著的液滴模态($0.54\sim 1.0\mu\text{m}$),夜间则表现为明显的双峰分布(液滴模态以及粗模态),并且夜间乙二酸的浓度水平较白天较高,这可能是夜间温度的降低促进了乙二酸在颗粒态的凝结进而导致其浓度上升。

相较于乙二酸, 丁二酸和丙二酸的浓度水平较低, 且颗粒物中丁二酸的含量明显高于丙二酸。丁二酸在颗粒物中的粒径分布白天主要集中在凝结模态, 模态峰值在 $0.093\sim 0.18\mu\text{m}$ 范围内, 以及相对较小的粗模态($3.1\sim 6.2\mu\text{m}$)(图 3-1b); 夜间则变化趋势较小, 没有明显的模态分布(图 3-1c), 因此丁二酸整体的粒径分布趋于平缓, 仅呈现相对较为明显的凝结模态($0.093\sim 0.18\mu\text{m}$)。

颗粒态丙二酸在气溶胶分粒径样品中的含量明显低于另外两种二元羧酸。由图 3-1a 可以看出, 丙二酸呈现双模态分布, 包括峰值在 $0.093\sim 0.32\mu\text{m}$ 范围内的凝结模态以及粗模态(峰值范围是 $1.8\sim 3.1\mu\text{m}$), 与乙二酸类似, 在白天的时间段内丙二酸仅呈现凝结模态的单峰分布($0.093\sim 0.32\mu\text{m}$), 而其整体表现出的双峰分布主要受夜间粒径分布的影响较大, 尤其丙二酸在夜间的粗模态分布($1.8\sim 3.1\mu\text{m}$)较之细模态更加明显(图 3-1b、图 3-1c)。

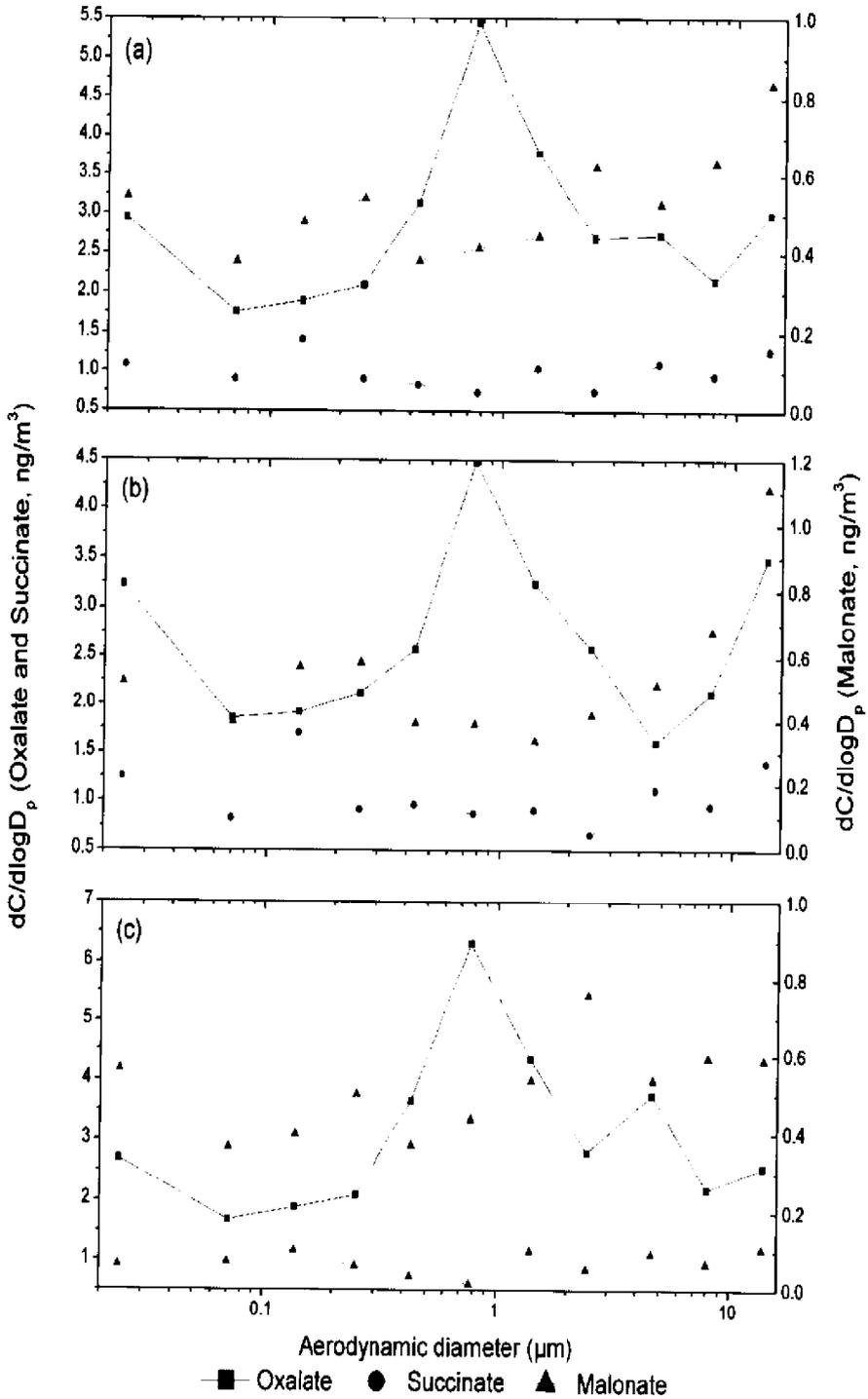


图 3-1 采样期间二元羧酸的粒径分布

(a) 整体平均粒径分布；(b) 日间平均粒径分布；(c) 夜间平均粒径分布

3.1.2 非沙尘天气下颗粒态二元羧酸的粒径分布

采样期间千里岩海岛的天气状况明显分为两种,即采样前期(2011年4月24日夜间至2011年4月30日白天)的晴天以及采样后期(2011年4月30日夜间至2011年5月3日白天)的沙尘天气,其中晴天样品共13组,沙尘天气样品共6组。这里就两种不同天气下颗粒态二元羧酸的粒径分布特征进行分别描述。

由图3-2c可以发现,颗粒态乙二酸在夜间呈现较为明显的双峰分布,即液滴模态和粗模态,两种模态的峰值分别在 $0.54\sim 1.0\mu\text{m}$ 、 $1.8\sim 3.1\mu\text{m}$ 范围内,其中液滴模态较为明显;白天时间段内,由于最高的粒径段内乙二酸的浓度过大,使得乙二酸在液滴模态($0.54\sim 1.0\mu\text{m}$)虽有分布但不甚明显(图3-2b);因此,由图3-2a所示,颗粒态乙二酸在晴天天气条件下总体呈现明显的液滴模态,粗模态次之,此外还在 $9.9\sim 18\mu\text{m}$ 粒径段内具有相当高的浓度水平。

丁二酸在非沙尘天气下的粒径分布比较平缓,并没有特别明显的模态。丙二酸的整体分布状况与丁二酸类似没有明显的模态分布(图3-2a);但相对来说,白天呈现 $0.093\sim 0.18\mu\text{m}$ 范围的凝结模态,并在大于 $1.8\mu\text{m}$ 的粗粒径范围内呈浓度上升的趋势,夜间则是粗模态($1.8\sim 3.1\mu\text{m}$)分布相对较为明显(图3-2b、图3-2c),这可能是由于丙二酸的不稳定性使其在夜间温度降低时更容易从细粒子中挥发并凝结至粗粒子中(Yao et al., 2002, 2004)。

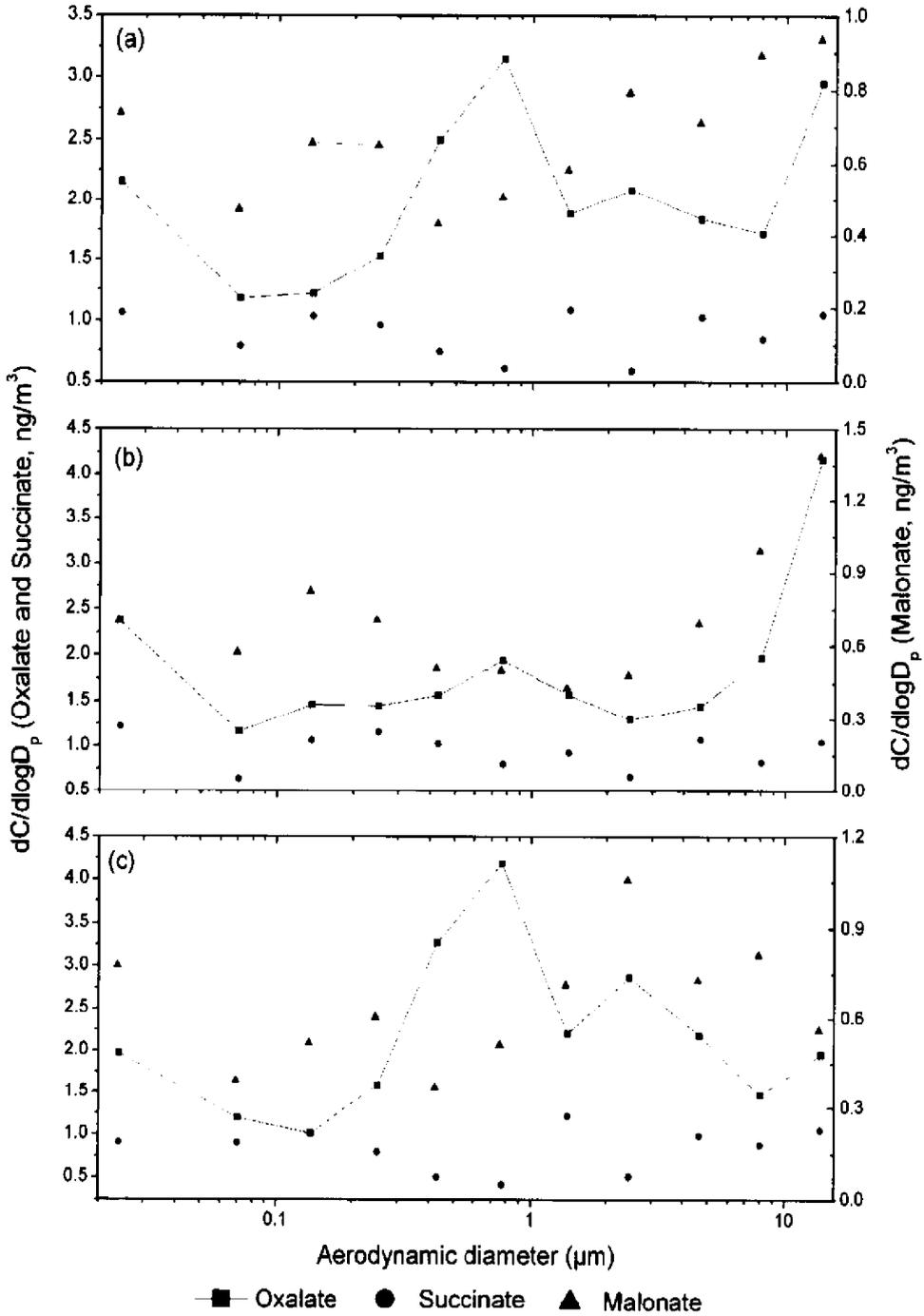


图 3-2 非沙尘天气下二元羧酸的粒径分布

(a) 整体平均粒径分布；(b) 日间平均粒径分布；(c) 夜间平均粒径分布

3.1.3 沙尘天气下颗粒态二元羧酸的粒径分布

千里岩海岛大气中颗粒态二元羧酸在沙尘天气下的平均粒径分布以及此期间各组样品的对比分布见图 3-3~图 3-6。

其中, 乙二酸在分粒径样品中的浓度整体呈现较为明显的双模态分布, 包括液滴模态(峰值范围是 $0.54\sim 1.8\mu\text{m}$)以及粗模态(峰值范围是 $3.1\sim 6.2\mu\text{m}$)(图 3-3a)。此外, 颗粒态乙二酸在白天和夜间的粒径分布对比明显, 白天(图 3-3b)呈现液滴模态的单峰分布, 峰值出现在 $0.54\sim 1.8\mu\text{m}$ 的范围内, 夜间则是除液滴模态外还有比较明显的粗模态分布, 峰值范围在 $3.1\sim 6.2\mu\text{m}$ 。并且由图 3-4 可以看出, 在沙尘爆发前期乙二酸在各粒径段的浓度较高, 而在后期除 $0.32\sim 3.1\mu\text{m}$ 粒径范围外其他粒径段的浓度均明显降低。

沙尘天气下, 分粒径样品中丁二酸的浓度水平普遍高于丙二酸, 并且在白天时间段内丁二酸呈现较为显著的凝结模态, 粒径范围在 $0.093\sim 0.32\mu\text{m}$ (图 3-3b), 结合图 3-5 可以发现, 这种分布现象与 5 月 3 日白天的浮尘天气下该粒径段的高浓度分布有关, 其他样品中的模态分布基本平缓; 与之相比, 夜间丁二酸的浓度分布在各粒径级上相当, 没有明显的模态分布特征, 因此其整体的粒径分布受白天影响呈现单峰分布的特征(图 3-3a、图 3-3c)。颗粒态丙二酸的浓度分布并不显著, 但在 $>6.2\mu\text{m}$ 的粗粒径范围内呈现上升趋势, 这主要受丙二酸在 5 月 1 日白天以及 5 月 2 日夜间的在该粒径范围内的高浓度分布影响较大, 而导致这两次样品中丙二酸浓度较大的原因可能是受附近发电机的一次排放影响(图 3-6)。

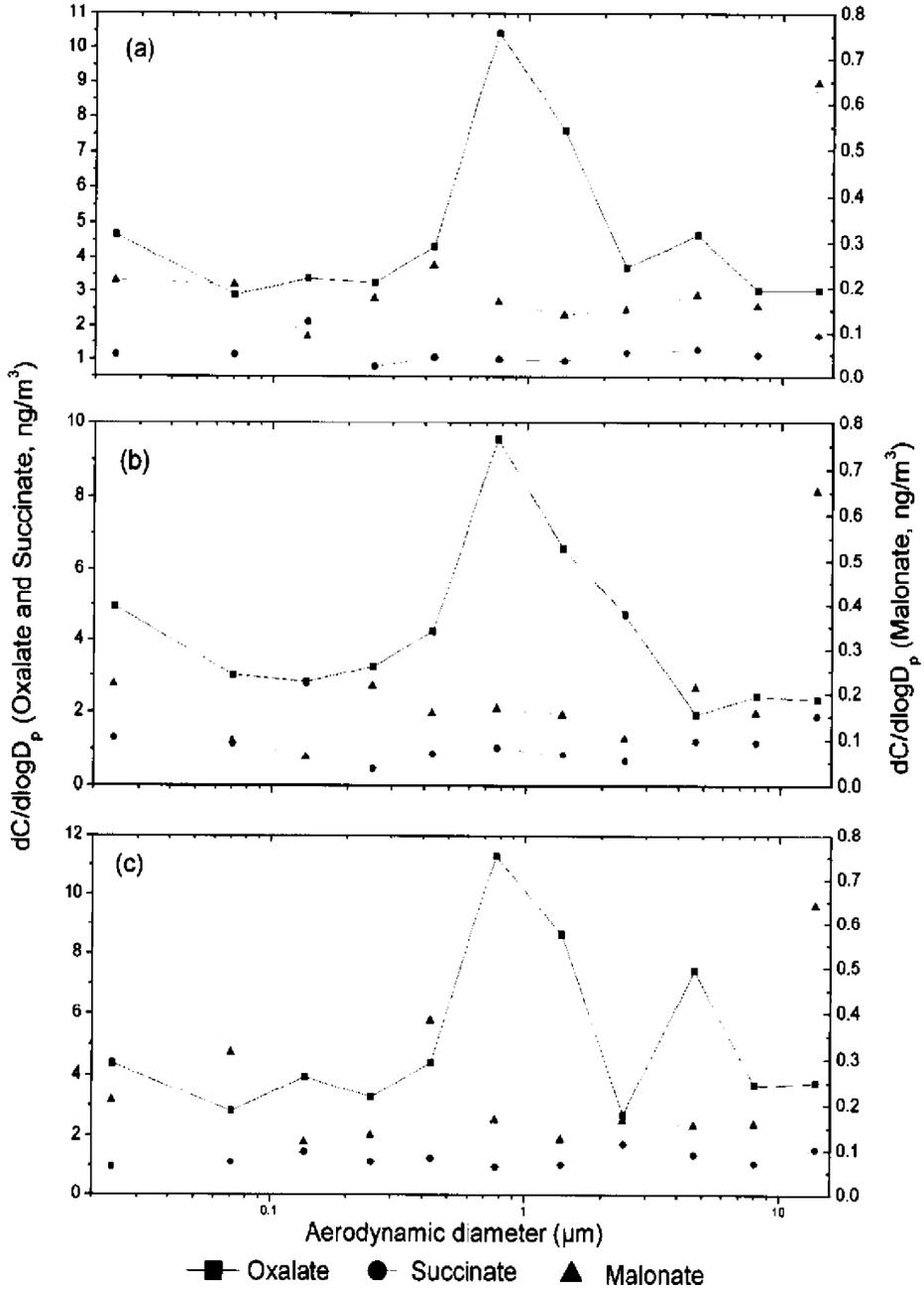


图 3-3 沙尘天气下二元羧酸的粒径分布

(a)整体平均粒径分布；(b)日间平均粒径分布；(c)夜间平均粒径分布

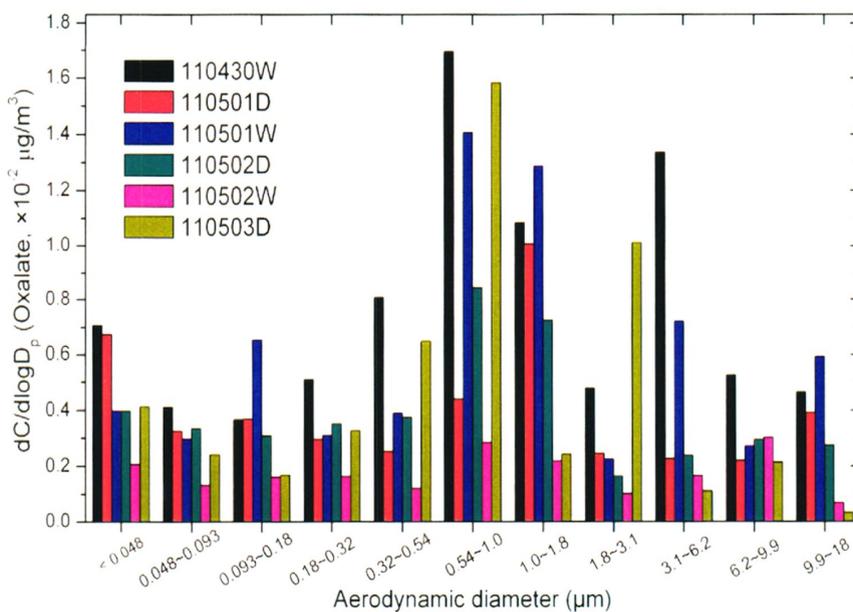


图 3-4 沙尘天气下乙二酸在各组样品中的粒径分布

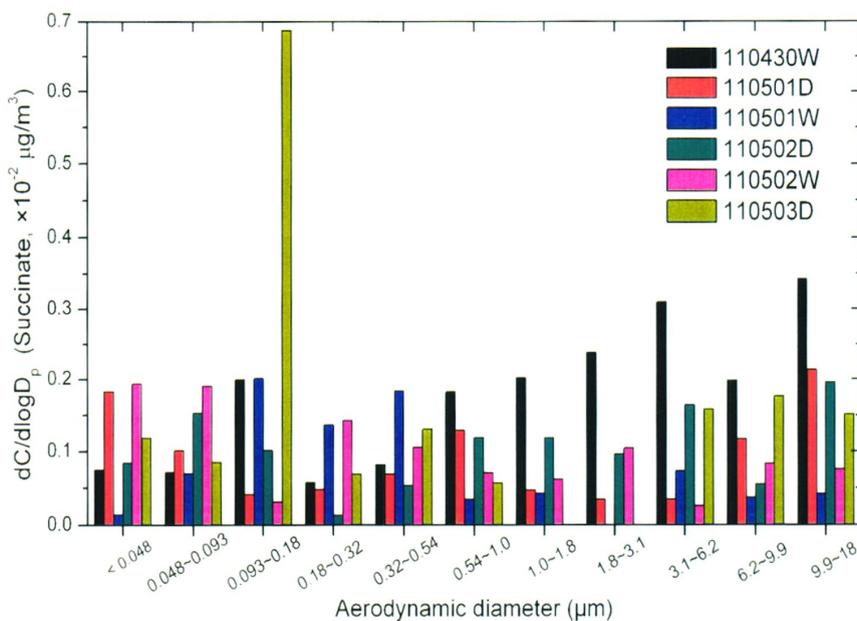


图 3-5 沙尘天气下丁二酸在各组样品中的粒径分布

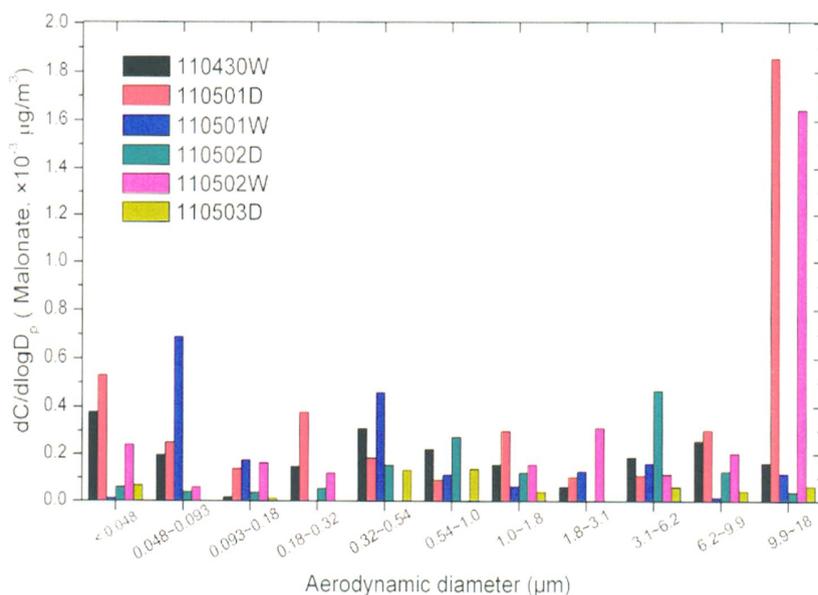


图 3-6 沙尘天气下丙二酸在各组样品中的粒径分布

3.1.4 小结

由以上两个小节的分析中可以清楚的发现，颗粒态乙二酸的浓度在两种天气状况下呈现类似的双模态粒径分(液滴模态和粗模态)。虽然晴天的样品数比沙尘天气下多出一倍，但乙二酸的浓度水平在沙尘天气中明显要高于前者，并且其双模态分布更为显著，在 $>6.2\mu\text{m}$ 的粗粒子中也没有明显的浓度上升趋势。这种浓度变化的现象很有可能与含有较高浓度乙二酸或其前体物的沙尘气溶胶的远距离输送有关。

丁二酸在沙尘天气中的浓度水平虽然也高于非沙尘时期，但并不显著，并且在沙尘条件下明显集中在 $0.093\sim 0.32\mu\text{m}$ 范围内的凝结模态，而非沙尘时期则没有明显的模态分布特征。与之相反，丙二酸在颗粒物中的含量在沙尘天气状况下有所降低，并且粒径分布不明显，反而在非沙尘时期呈现较为明显的白天凝结模态以及夜间粗模态分布特征。

总体上说来，虽然由于局地源对采样点的干扰使得样品中各组分的粒径分布较为复杂，但将受局地一次源影响较明显的粒径段($<0.048\mu\text{m}$, $>9.9\mu\text{m}$)排除后可以发现，颗粒态乙二酸主要呈现双模态分布，即 $0.54\sim 1.0\mu\text{m}$ 范围的液滴模态和

3.1~6.2 μm 的粗模态,并以液滴模态为主。与乙二酸不同的是,丁二酸和丙二酸在液滴模态的分布并不明显,并且在有模态分布现象时主要表现为凝结模态(0.093~0.32 μm)以及粗模态(1.8~6.2 μm)。

3.2 千里岩海岛大气中颗粒态二元羧酸的来源及形成机制

为了更好的分析千里岩海岛大气中颗粒态二元羧酸的来源及形成机制,本文将非沙尘天气(晴天)和沙尘天气两种环境下的结果进行分开讨论,并给出其白天和夜间各自的形成特征。

3.2.1 非沙尘天气下二元羧酸的来源及形成机制

3.2.1.1 二元羧酸与水溶性无机组分的相关性及其来源分析(日间)

运用 SPSS 软件对样品中二元羧酸及主要的水溶性无机离子进行相关分析。表 3-1 给出了非沙尘天气下白天采集的样品中主要水溶性离子组分间的相关性分析结果矩阵。

表 3-1 非沙尘天气下主要水溶性离子组分相关性分析(日间)

	C ₂	C ₃	C ₄	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	K ⁺
C ₂	1.00										
C ₃	0.81**	1.00									
C ₄	0.31	0.31	1.00								
NO ₃ ⁻	0.07	(0.36)	0.03	1.00							
NH ₄ ⁺	0.18	(0.05)	0.15	0.59	1.00						
Mg ²⁺	0.64*	0.17	0.44	0.52	0.27	1.00					
Cl ⁻	(0.15)	(0.38)	0.23	0.58	0.05	0.45	1.00				
Na ⁺	0.19	(0.27)	0.23	0.86**	0.29	0.75**	0.77**	1.00			
SO ₄ ²⁻	0.68*	0.56	0.42	0.23	0.68*	0.48	(0.09)	0.13	1.00		
Ca ²⁺	0.65*	0.32	0.55	0.12	0.16	0.88**	0.22	0.40	0.58	1.00	
K ⁺	0.42	0.35	0.67*	0.01	0.40	0.27	(0.25)	0.04	0.46	0.30	1.00

注:**表示显著水平为 0.01,*表示显著水平为 0.05,括号内表示相关性为负值。

由表中可以看出,白天时间段内, Na^+ 和 Mg^{2+} 、 Cl^- 的具有较好的相关性,说明海洋源是其来源之一。一般情况下, Ca^{2+} 主要来自于土壤、岩石风化以及近岸的建筑活动(Mouli et al., 2003), 进而通过河流输入和大气输送的方式进入大气形成气溶胶, 并且表中显示 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Na^+ 的相关系数分别为 0.88、0.75, 此外 Ca^{2+} 与 Na^+ 浓度比为 0.78, 大于本体海水中的比值 0.25, 因此 Ca^{2+} 的来源可以归为陆地源及海洋源, 由此, Mg^{2+} 也可以被认为来自于两种混合源(Millero, 2006)。采样期间日间平均风速约 7.0m/s, 并以偏西北风向为主, 受陆源排放的影响可能较为明显。海洋大气气溶胶中 SO_4^{2-} 的来源包括海盐硫酸盐和非海盐硫酸盐, 其中非海盐硫酸盐主要来自于陆源人为输入, 大气中的 SO_2 前体物与生源硫化物 DMS 的氧化过程对 nss- SO_4^{2-} 浓度的总贡献并不大(何玉辉等, 2011), SO_4^{2-} 的来源很可能是以陆地源为主。矩阵中显示 C_2 同 SO_4^{2-} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 具有良好的相关性, 同 C_3 的相关系数为 0.88, 说明 C_2 和 C_3 很可能具有相同的来源, 即陆地源和海洋源的混合源。

分析后可以发现, nss- SO_4^{2-} 与 C_2 的粒径分布趋势基本一致, 并且呈现较明显的液滴模态, 峰值范围在 0.54~1.0 μm (图 3-7), 且二者的相关系数为 0.76, 鉴于 nss- SO_4^{2-} 在液滴模态的分布主要来自于云(或雾)过程中的液相氧化反应(Meng and Seinfeld, 1994; Kerminen and Wexler, 1995; Clegg and Toumi, 1998), 因此, 同样模态下的 C_2 也可能来自于同一个二次过程, 即云(或雾)过程; 而对于粗粒径段上 C_2 的分布, 有可能是来自于烯烃的液相氧化过程(Martinelango, 2007), 与海盐气溶胶的非均相反应也可以促进 C_2 在粗粒径上的分布, 此外, 海洋表面真菌的代谢活动也可能产生 C_2 并聚集在粗粒子上(Bauer, 2002)。由于白天的温度和光照有利于光化学反应的发生, 因此, 细粒径上二元羧酸的分布可能来自于气相均相反应后的吸附凝结。对于 <0.048 μm 、>9.9 μm 粒径范围内 C_2 和 nss- SO_4^{2-} 类似的高浓度分布, 很有可能受采样点附近发电机的一次排放影响较大(Ondov and Wexler, 1998; Yao et al., 2007; Yang et al., 2009)。经过计算, C_3/C_4 的值为 1.27 ± 0.60 , 高于 Kawamura and Kaplan(1987)计算的 0.3~0.5, 但低于其他研究中氧化剂浓度较高时的 3(Kawamura and Ikushima, 1993; Kawamura and Sakaguchi, 1999), 这同样说明二元羧酸并不仅仅来自于大气中的二次转化过程, 同样包括来自陆地或海洋表面的一次性排放。

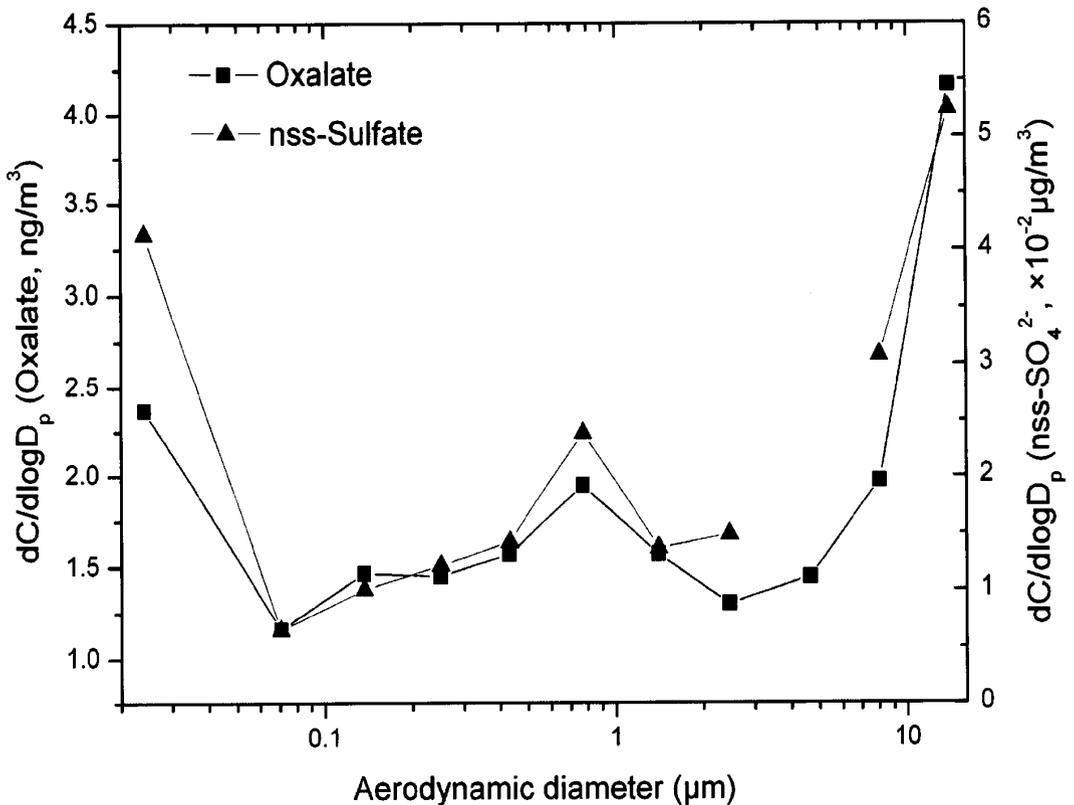


图 3-7 非沙尘天气下日间 C_2 、 $nss-SO_4^{2-}$ 的粒径分布

3.2.1.2 二元羧酸与水溶性无机组分的相关性及其来源分析(夜间)

表 3-2 给出了非沙尘天气下夜间颗粒态二元羧酸同主要无机离子之间的相关系数。 Na^+ 同 NO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 之间具有良好的正相关,这说明在夜间海面较高风速的作用下海盐离子可能进入大气同 H_2SO_4 、 HNO_3 或其他气态前体物发生非均相反应进而形成颗粒物。由表中可以清楚地发现 C_2 与 Na^+ 、 NO_3^- 具有较好的相关性,且与 Na^+ 的相关性显著水平为 0.01,说明 C_2 来自于陆地源及海洋源的混合源。但 C_2 同 SO_4^{2-} 、 $nss-SO_4^{2-}$ 的相关系数则分别为 0.31 和 0.40,说明二者在来源上存在一定的差异。从图 3-8 中可以看出, C_2 、 NO_3^- 、 Na^+ 在夜间的粒径分布基本一致,且主要集中在较大的粒径范围内,这说明海盐气溶胶中的 $NaCl$ 能够为 HNO_3 等气体提供非均相的反应基底,使得 Na^+ 、 NO_3^- 主要存在于粗粒子中 (Clegg and Toumi, 1998; Zhuang et al., 1999), 因此粗粒径上的颗粒态 C_2 很可能来自于非均相反应 (Yao et al., 2002), 而且夜间温度的降低也能够促进 C_2 在粗粒子

中的凝结。一般认为 NO_3^- 和 nss-SO_4^{2-} 在液滴模态上类似的分布主要来自于云过程，因此，同 NO_3^- 变化趋势基本一致的 C_2 也来自于云过程。值得注意的是 C_3 比乙二酸更不稳定，夜间的低温更利于挥发自细粒子的 C_3 在粗粒子中凝结(Yao et al., 2002, 2004)，所以 C_3 在夜间主要呈现粗模态分布(1.8~3.1 μm)。 C_3/C_4 的值约为 1.87 ± 0.64 ，说明夜间颗粒态二元羧酸同白天类似，来自二次过程以及海洋表面的一次性排放的混合源。

表 3-2 非沙尘天气下主要水溶性离子组分相关性分析(夜间)

	C_2	C_3	C_4	NO_3^-	NH_4^+	Mg^{2+}	Cl^-	Na^+	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	K^+
C_2	1.00										
C_3	0.01	1.00									
C_4	(0.73)*	0.03	1.00								
NO_3^-	0.62*	0.12	(0.02)	1.00							
NH_4^+	0.43	0.26	(0.05)	0.71*	1.00						
Mg^{2+}	0.31	(0.24)	0.04	0.40	0.34	1.00					
Cl^-	0.42	(0.11)	0.00	0.73*	0.56	0.05	1.00				
Na^+	0.74**	0.19	(0.29)	0.87**	0.46	0.30	0.64*	1.00			
SO_4^{2-}	0.31	0.46	0.17	0.75**	0.84**	0.20	0.66*	0.61*	1.00		
Ca^{2+}	0.09	(0.20)	0.15	0.23	0.18	0.88**	0.11	0.19	0.18	1.00	
K^+	0.28	0.64*	(0.14)	0.25	0.45	0.00	0.02	0.39	0.61*	(0.08)	1.00

注：**表示显著水平为 0.01，*表示显著水平为 0.05，括号内表示相关性为负值。

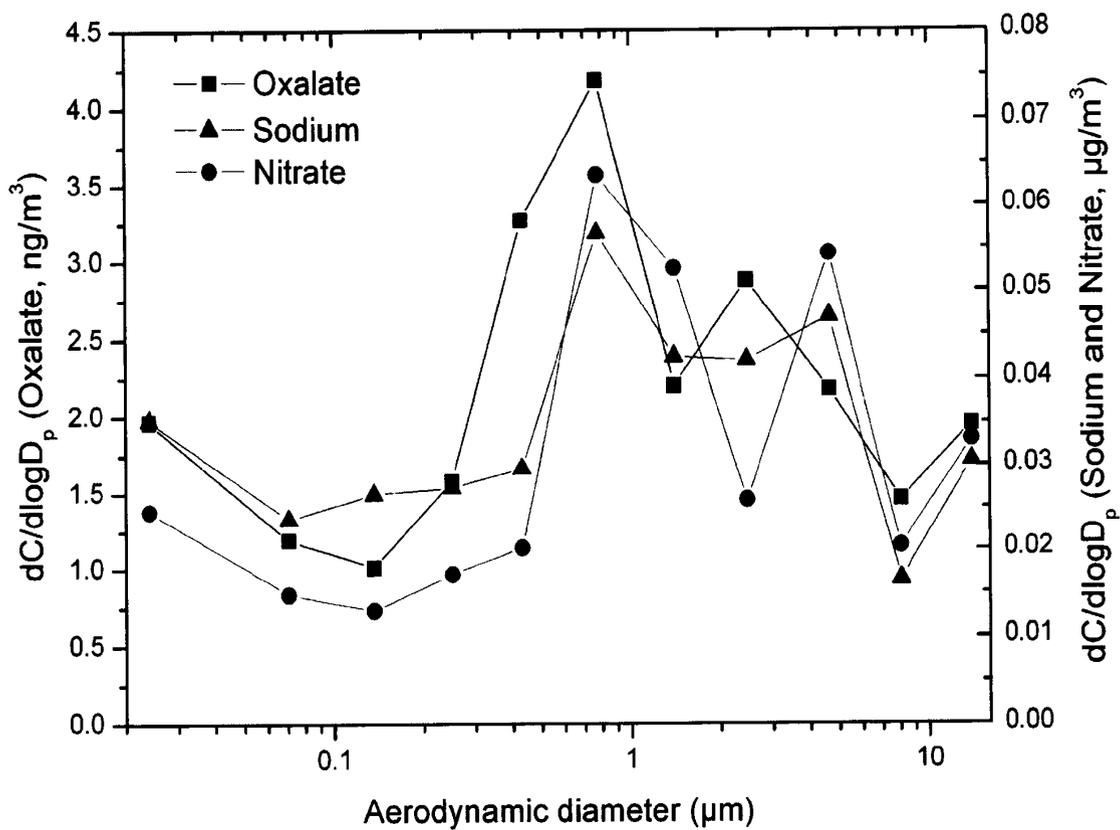


图 3-8 非沙尘天气下夜间 C₂、Na⁺、NO₃⁻的粒径分布

3.2.2 沙尘天气下二元羧酸的来源及形成机制

3.2.2.1 二元羧酸与水溶性无机组分的相关性及其来源分析(日间)

沙尘天气下颗粒态二元羧酸以及主要无机离子的相关性分析结果见下表(表 3-3):

表 3-3 沙尘天气下二元羧酸及主要水溶性离子组分相关性分析 (日间)

	C ₂	C ₃	C ₄	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	K ⁺
C ₂	1.00										
C ₃	(0.23)	1.00									
C ₄	(0.32)	0.17	1.00								
NO ₃ ⁻	0.90**	(0.24)	(0.29)	1.00							
NH ₄ ⁺	0.88**	(0.15)	(0.25)	0.98**	1.00						
Mg ²⁺	0.86**	(0.10)	(0.13)	0.84**	0.82**	1.00					
Cl ⁻	0.49	(0.03)	0.10	0.39	0.42	0.59	1.00				
Na ⁺	0.01	0.68*	0.54	(0.03)	0.10	0.23	0.58	1.00			
SO ₄ ²⁻	0.76**	(0.03)	(0.15)	0.72*	0.75**	0.91**	0.8**	0.39	1.00		
Ca ²⁺	0.78**	(0.07)	(0.10)	0.73*	0.72*	0.98**	0.64*	0.30	0.93**	1.00	
K ⁺	(0.18)	0.88**	0.41	(0.14)	(0.01)	(0.07)	0.12	0.83**	0.00	(0.04)	1.00

注: **表示显著水平为 0.01, *表示显著水平为 0.05, 括号内表示相关性为负值。

由表中可以看出, NO₃⁻和 NH₄⁺、Mg²⁺和 Ca²⁺的相关系数都高达 0.98, 其次, SO₄²⁻和 Mg²⁺、Ca²⁺的相关系数分别为 0.93、0.91, 而且同非沙尘天气相比, Na⁺和 NO₃⁻的相关系数明显有正相关变为无相关性, 这说明在沙尘天气下, 相比于同海盐粒子中的 NaCl 结合反应生成 NaNO₃ 并凝结在粗粒子内, 大气中的 HNO₃ 或其他气相前体物更容易同 NH₃ 等物质结合以 NH₄NO₃ 的形式存在于细粒子中, 并且 SO₄²⁻同 NO₃⁻的相关系数 0.72 也说明二者同沙尘气溶胶颗粒混合导致其相关性较好(图 3-9)。C₂ 在沙尘条件下白天多分布于液滴模态(0.54~1.0μm), 并同 NO₃⁻、NH₄⁺等具有良好的相关性, 与 nss-SO₄²⁻的相关系数为 0.79, 这说明液滴模态下 C₂ 的形成机制更倾向于气相光化学反应凝结或云过程中的液相氧化, 来自海洋源的乙二醛等有机物可能是重要的前体物质(Miyazaki et al., 2010; Rinaldi et al., 2011), 白天的光照及温度也为光化学反应提供了条件。由于东亚沙尘气溶胶向西北太平洋输送最为强烈和明显的季节就是春季, 且沙尘暴发时期白天的风向以

东北方向为主，结合 C_2 与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的相关性，它可能受来自于春季东亚陆源沙尘的输送影响较大。 C_3 同 K^+ 、 Na^+ 的相关系数分别为 0.88(显性相关)和 0.68，因此， C_3 同样受陆源沙尘气溶胶的影响。沙尘气溶胶的输送过程利于大气中的二元羧酸及其前体物的携带，并在沙尘气溶胶表面同碱性或中性组分发生反应进而保留在颗粒相中，因此， C_2 、 C_4 在沙尘天气下颗粒物中的含量要高于非沙尘时期。 C_3 由于其挥发性，随着沙尘输送过程能够从细粒子挥发至粗粒子中凝结，因此 C_3 主要集中在粗粒子中。 C_3/C_4 比值为 0.23 ± 0.16 ，低于非沙尘时期的 1.27 ± 0.60 ，且同 Kawamura and Kaplan(1987)计算的 0.3~0.5 结果类似，说明一次性陆源输入可能是 C_4 的重要来源。此外，在小于 $0.048\mu m$ 粒径范围内各离子组分的含量普遍较高，这说明该粒径段离子的分布可能受千里岩当地发电机等设备的一次性排放影响较大，但相对于晴天天气状况来说，局地源的干扰作用在沙尘天气下有所降低。

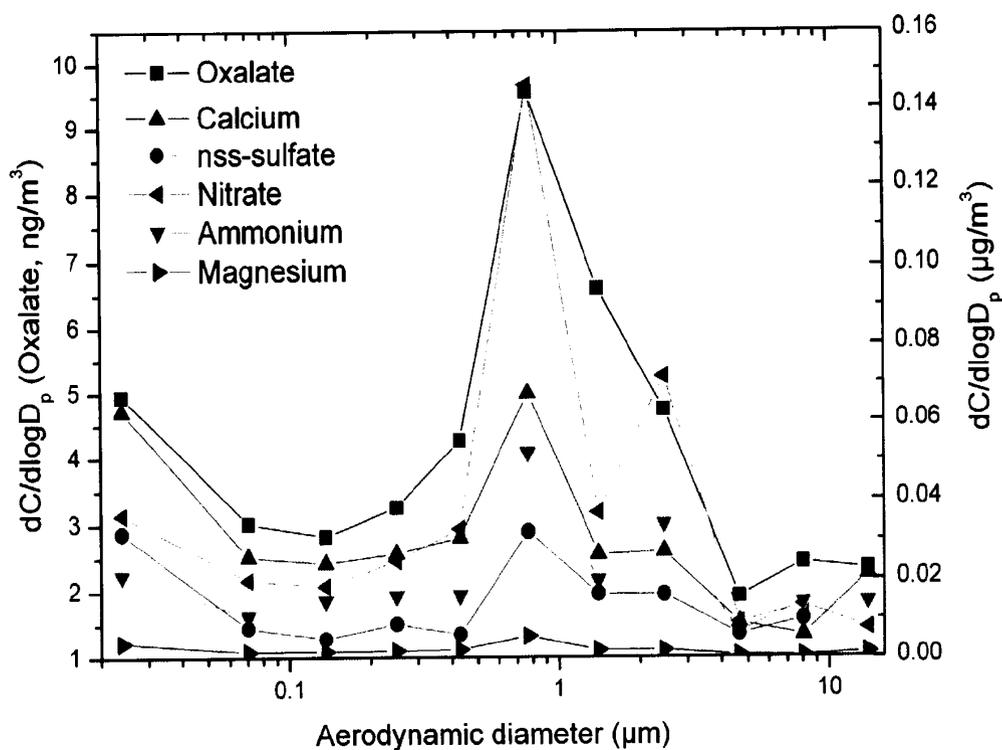


图 3-9 沙尘天气下日间 C_2 、 Ca^{2+} 、 $nss-SO_4^{2-}$ 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 和 Mg^{2+} 的粒径分布

3.2.2.2 二元羧酸与水溶性无机组分的相关性及其来源分析(夜间)

表 3-4 列出了夜间沙尘天气下主要离子组分的相关系数。与日间类似, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 仍然具有较好的相关性, 表明沙尘气溶胶的存在有利于三种离子在其粒子表面的吸附凝结, 并且夜间没有光照的影响, NO_3^- 和 NH_4^+ 更容易以 NH_4NO_3 的形式存在于细粒子中, 且反应速度要高于 NaNO_3 的生成。 C_2 同 NO_3^- 、 nss-SO_4^{2-} 的相关系数分别为 0.98、0.65, 结合图 3-10, 在液滴模态($0.54\sim 1.8\mu\text{m}$) 下 nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的存在一般是云内液相氧化过程的主导作用, 因此同模态与两种离子相关性较好的 C_2 极有可能来自同一过程, 而且液滴模态下 C_2 与 NH_4^+ 结合的形式能够降低其挥发性(Peng and Chan, 2001b), 因而两者相关性较好(0.87); 对于 $3.1\sim 6.2\mu\text{m}$ 范围内的粗粒径下几种离子的分布则应该是气-粒表面的氧化反应与凝结(NO_3^-)、云过程(nss-SO_4^{2-})的共同作用, 且在沙尘气溶胶表面的非均相反应作用较大(Jiang et al., 2011; Pakkanen, 1996; Clegg and Toumi, 1998; Zhuang et al., 1999), 而且部分细粒径上的乙二酸可能会挥发后凝结在粗粒子中(Yao et al., 2002)。与白天类似, C_3/C_4 浓度比值为 0.29 ± 0.18 , 低于非沙尘时期的比值, 说明一次来源对二元羧酸浓度的贡献较为明显, 此外, 千里岩海岛上的人为污染源较少, 颗粒物主要来自于陆地传输和海洋气溶胶的贡献, 而二元羧酸同海源离子 Na^+ 没有任何相关性, 因此, 颗粒态二元羧酸主要来自于东亚陆地源。

表 3-4 沙尘天气下二元羧酸及主要水溶性离子组分相关性分析（夜间）

	C ₂	C ₃	C ₄	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	K ⁺
C ₂	1.00										
C ₃	(0.28)	1.00									
C ₄	(0.43)	0.29	1.00								
NO ₃ ⁻	0.98**	(0.38)	(0.53)	1.00							
NH ₄ ⁺	0.87**	(0.37)	(0.63)*	0.91**	1.00						
Mg ²⁺	0.59	(0.31)	(0.55)	0.61*	0.57	1.00					
Cl ⁻	0.36	(0.33)	(0.17)	0.40	0.21	0.56	1.00				
Na ⁺	(0.18)	(0.11)	0.07	(0.16)	(0.04)	0.36	(0.12)	1.00			
SO ₄ ²⁻	0.80**	(0.30)	(0.61)*	0.82**	0.81**	0.69*	0.42	(0.29)	1.00		
Ca ²⁺	0.54	(0.26)	(0.62)*	0.58	0.55	0.98**	0.59	0.27	0.70*	1.00	
K ⁺	(0.31)	(0.12)	0.12	(0.29)	(0.09)	0.19	(0.26)	0.94**	(0.38)	0.13	1.00

注：**表示显著水平为 0.01，*表示显著水平为 0.05，括号内表示相关性为负值。

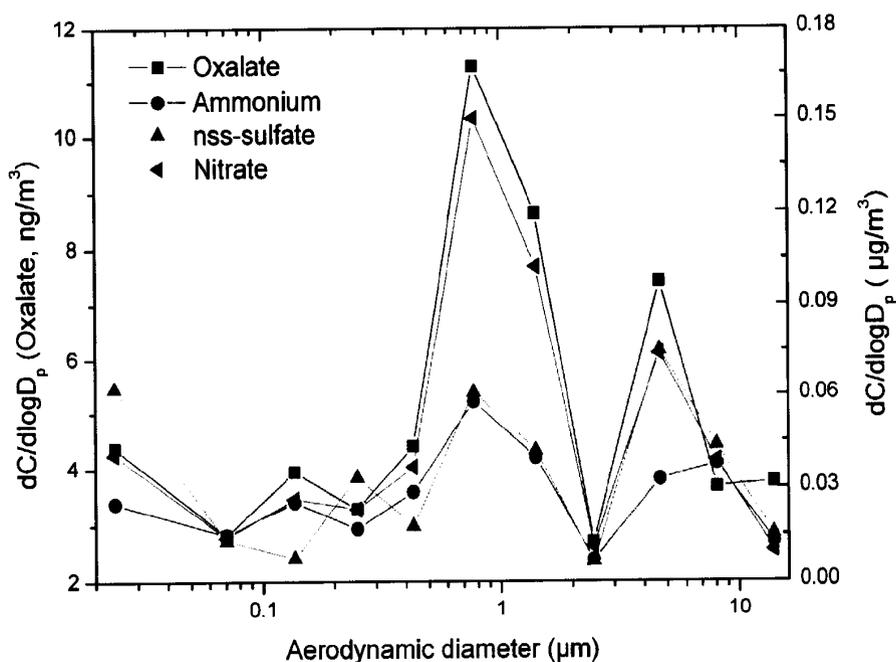


图 3-10 沙尘天气下夜间 C₂、NH₄⁺、NO₃⁻和 nss-SO₄²⁻的粒径分布

3.2.2 小结

非沙尘天气下,千里岩海岛大气中的颗粒态二元羧酸来自于陆地源和海洋源的混合源,并以陆地源输送为主。 C_3/C_4 值在白天和夜间分别为 1.27 ± 0.60 和 1.87 ± 0.64 也表明一次源和二次来源的共同作用特征。此外,对于小于 $0.048 \mu\text{m}$ 以及大于 $9.9 \mu\text{m}$ 粒径范围内颗粒态二元羧酸所呈现较为明显的分布,很可能受当地局地污染源的一次性排放影响较大。

(1)白天时间段内,通过对比乙二酸在液滴模态($0.54\sim 1.0 \mu\text{m}$)的分布及其同 nss-SO_4^{2-} 的相关性分析,认为该模态下两者同样来自于云过程中的液相氧化反应;对于其他粒径段下二元羧酸的存在可能来自于气-粒转化凝结、在海盐气溶胶的非均相反应以及海洋生物源的真菌代谢排放。

(2)在夜间,颗粒态乙二酸在液滴模态和粗模态均有明显的分布,不同模态下的形成机制具有一定的差异。液滴模态下乙二酸的形成受云过程的作用较大,而在粗模态下的分布则以气态前体物同海盐气溶胶的非均相反应为主。

在沙尘暴发的时期内,二元羧酸的来源受东亚陆源影响较大,并且沙尘时期 C_3/C_4 比值在白天、夜间分别为 0.23 ± 0.16 、 0.29 ± 0.18 ,高于非沙尘时期,说明沙尘气溶胶中携带的陆源离子对千里岩颗粒物中二元羧酸浓度的贡献显著,其反应前体物也可能主要来自于陆地源沙尘的输送作用,并且当地发电机的一次源排放对二元羧酸浓度的影响相对较小。

(1)颗粒态乙二酸在白天多分布于液滴模态($0.54\sim 1.8 \mu\text{m}$)中,并且同 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 Mg^{2+} 等离子的相关性分别为 0.90、0.88 和 0.86,说明 C_2 主要来自于气相光化学氧化凝结以及云过程。

(2)夜间颗粒态乙二酸表现为双模态分布,同非沙尘夜间的分布类似,并且 C_2 同 NO_3^- 、 NH_4^+ 和 nss-SO_4^{2-} 仍具有很好的相关性,相关系数分别为 0.98、0.87、0.80,其形成机制归纳为云过程(液滴模态)、沙尘气溶胶表面的非均相化学过程(粗模态)。

4 结论与展望

4.1 结论

通过采集 2011 年 4 月 24 日至 2011 年 5 月 4 日期间千里岩海岛春季大气的分粒径气溶胶样品, 并利用离子色谱方法对以乙二酸为主的三种二元羧酸以及其他主要的水溶性无机离子进行分析, 在对分析结果进行处理归纳后分别总结了非沙尘天气(晴天)以及沙尘天气下颗粒态二元羧酸的粒径分布特征, 并据此结合主要离子间的相关性分析结果对颗粒态二元羧酸的来源和形成机制进行了探讨, 主要结论如下:

(1)受千里岩当地发电机等设备的局地污染源影响, 各离子组分的粒径分布结果较为复杂, 尤其在小于 $0.048\mu\text{m}$ 以及大于 $9.9\mu\text{m}$ 粒径范围内极易出现浓度较高的现象, 并且这种影响在非沙尘天气时的作用更为明显。

(2)颗粒态乙二酸的浓度在两种天气状况下均主要呈现类似的双模态粒径分布, 即 $0.54\sim 1.0\mu\text{m}$ 范围内的液滴模态和 $3.1\sim 6.2\mu\text{m}$ 范围内的粗模态, 并以液滴模态为主。虽然晴天的样品数比沙尘天气下多一倍, 但乙二酸的浓度水平在沙尘天气中明显要高于前者, 并且其双模态分布特征更为显著, 而且在 $>6.2\mu\text{m}$ 的粗粒子中也没有明显的浓度上升趋势。与乙二酸不同的是, 丁二酸和丙二酸在液滴模态的分布并不明显, 并且在有模态分布现象时主要表现为凝结模态 ($0.093\sim 0.32\mu\text{m}$)以及粗模态($1.8\sim 6.2\mu\text{m}$)。具体说来, 丁二酸在沙尘天气中的浓度水平虽然也高于非沙尘时期, 但并不显著, 并且在沙尘条件下明显集中在 $0.093\sim 0.32\mu\text{m}$ 范围内的凝结模态, 而非沙尘时期则没有明显的模态分布特征。与乙二酸和丁二酸的浓度变化相反, 丙二酸在颗粒物中的含量在沙尘天气状况下有所降低, 并且粒径分布不明显, 反而在非沙尘时期呈现较为明显的白天凝结模态以及夜间粗模态分布特征。

(3)非沙尘天气下, 千里岩海岛大气中的颗粒态二元羧酸来自于陆地源和海洋源的混合源, 并以陆地源输送为主。 C_3/C_4 值在白天和夜间分别为 1.27 ± 0.60 和 1.87 ± 0.64 也表明一次源和二次来源的共同作用特征。白天时间段内, 通过对比乙二酸在液滴模态($0.54\sim 1.0\mu\text{m}$)的分布及其同 nss-SO_4^{2-} 的相关性分析, 认为该模

态下两者同样来自于云过程中的液相氧化反应;对于其他粒径段下二元羧酸的存在可能来自于气-粒转化凝结、在海盐气溶胶的非均相反应以及海洋生物源的真菌代谢排放,其中,非均相反应的作用对粗粒径上 C_2 的分布作用可能更大。在夜间,颗粒态乙二酸在液滴模态和粗模态均有明显的分布,不同模态下的形成机制具有一定的差异,比如液滴模态下乙二酸的形成受云过程的作用较大,而在粗模态下的分布则以气态前体物同海盐气溶胶的非均相反应为主。

(4)在沙尘暴发的时期内,二元羧酸的来源受东亚陆源影响较大,并且沙尘时期 C_3/C_4 比值在白天、夜间分别为 0.23 ± 0.16 、 0.29 ± 0.18 , 低于非沙尘时期,说明沙尘气溶胶中携带的陆源离子对千里岩颗粒物中二元羧酸浓度的贡献显著,其反应前体物也可能主要来自于陆地源沙尘的输送作用。颗粒态乙二酸在白天多分布于液滴模态($0.54 \sim 1.8 \mu\text{m}$)中,并且同 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 Mg^{2+} 等离子的相关性分别为 0.90、0.88 和 0.86, 说明 C_2 主要来自于气相光化学氧化凝结以及云过程。夜间颗粒态乙二酸表现为双模态分布,同非沙尘夜间的分布类似,并且 C_2 同 NO_3^- 、 NH_4^+ 和 nss-SO_4^{2-} 仍具有很好的相关性,相关系数分别为 0.98、0.87、0.80, 因此将其形成机制归纳为云过程(液滴模态)、沙尘气溶胶表面的非均相化学过程(粗模态)。

4.2 论文的不足之处及展望

本文探讨了千里岩大气中颗粒态二元羧酸的来源及形成机制,但仍然存在一些不足之处,这就需要在下一步的工作中针对这些存在的问题展开更深入的研究。主要问题如下:

(1)由于实验安排的问题,本次研究对千里岩海岛与 MOUDI_s 样品同时期采集的 TSP 样品并没有进行分析,本文中应用的数据主要是千里岩海岛大气中各离子组分的分粒径数据,而利用分粒径的方式进行采样可能会造成某些离子的损失,因此缺乏对颗粒物总浓度的变化特征等方面的综合分析;

(2)本次研究中,利用离子色谱法对分粒径样品进行分析,并为提高某些离子组分的响应信号值,采用了阴、阳离子富集浓缩柱以加大样品溶液中各离子的进

样装载量,但直接采用注射器手动进样的方式可能造成样品溶液进样量的人为误差,进而影响检测结果;

(3)对于实验分析的检测结果进行处理的过程中发现空白样品中某些粒径级的组分浓度过高,这可能是由于空白样品的采集时间在采样期的最后一天,沙尘天气刚刚结束,在仪器内部或周围大气中可能仍然残留一些沙尘粒子,从而抬高了某些离子的空白浓度。

综合以上几点,可以发现若要更加全面的对千里岩春季大气中颗粒态二元羧酸的来源以及形成机制进行研究分析,则需要结合更为详细的观测分析资料。在进一步的研究中,为了确保分析结果的可靠性与真实性,将除去浓缩柱对剩余样品溶液进行再次离子色谱分析,并根据其中较为稳定且浓度较高的离子组分(如 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+})对本次研究的分析结果进行校正,从而提高本次采样的数据质量,同时结合同时期千里岩 TSP 样品的数据进行综合讨论,以期得到有关颗粒态二元羧酸春季的来源和形成机制方面更为合理、可靠的结论。

参考文献

- [1] Bauer, H., Kasper-Giebl, A., Loflund, M., Giebl, H., Hitzenberger, R., Zibuschka, F., and Puxbaum, H.. The contribution of bacteria and fungal spores to the organic carbon content of cloud water, precipitation and aerosols. *Atmospheric Research*, 2002, 64: 109~119.
- [2] Blando, J.D., and Turpin, B.J.. Secondary organic aerosol formation in cloud and fog droplets: a literature evaluation of plausibility. *Atmospheric Environment*, 2000, 34: 1623~1632.
- [3] Brooks, S.D., Wise, M.E., Cushing, M., and Tolbert, M. A.. Deliquescence behavior of organic/ammonium sulfate aerosol. *Geophysical Research Letters*, 2002, 29(19): 1917, doi:10.1029/2002GL014733.
- [4] Carlton, A. G., Turpin, B. J., Altieri, K. E., Seitzinger, S., Reff, A., Lim, H., and Ervens, B.. Atmospheric oxalic acid and SOA production from glyoxal: Results of aqueous photooxidation experiments. *Atmospheric Environment*, 2007, 41: 7588~7602.
- [5] Chan, C.K., and Yao, X.H.. Air pollution in mega cities in China. *Atmospheric Environment*, 2008, 42: 1~42.
- [6] Chebbi, A., and Carlier, P.. Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: a review. *Atmospheric Environment*, 1996, 30: 4233~4249.
- [7] Clegg, N.A., and Toumi, R.. Non-sea-salt-sulfate formation in sea-salt aerosol. *Journal of Geophysical Research*, 1998, 103: 31095~31102.
- [8] Crahan, K. K., Hegg, D., Covert, D. S., and Jonsson, H.. An exploration of aqueous oxalic acid production in the coastal marine atmosphere, *Atmospheric Environment*, 2004, 38: 3757~3764.
- [9] Cruz, C.N., and Pandis, S.N.. The effect of organic coatings on the cloud condensation nuclei activation of inorganic atmospheric aerosol. *Journal of Geophysical Research*, 1998, 103(D11): 13111~13123.
- [10] Cruz, C.N., and Pandis, S.N.. A study of the ability of pure secondary organic aerosol to act

- as cloud condensation nuclei. *Atmospheric Environment*, 1997, 31: 2205~2214.
- [11] Dall'Osto, M., Harrison, R. M., Coe, H., and Williams, P.. Real-time secondary aerosol formation during a fog event in London. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, 9: 2459~2469, doi:10.5194/acp-9-2459-2009.
- [12] Deguillaume, L., Leriche, M., Desboeufs, K., Mailhot, G., George, C., and Chaumerliac, N.. Transition metals in atmospheric liquid phases: Sources, reactivity, and sensitive parameters. *Chemical Reviews*, 2005, 105: 3388~3431.
- [13] Dutton, M.V., and Evans, C.S.. Oxalate production by fungi: its role in pathogenicity and ecology in the soil environment. *Canadian Journal of Microbiology*, 1996, 42: 881~895.
- [14] Ervens, B., Feingold, G., Frost, G.J., and Kreidenweis, S.M.. A modeling study of aqueous production of dicarboxylic acids: 1. Chemical pathways and speciated organic mass production. *Journal of Geophysical Research — Atmospheres*, 2004, 109, D15205.
- [15] Ervens, B., Cubison, M., Andrews, E., Feingold, G., Ogren, J.A., Jimenez, J.L., DeCarlo, P., and Nenes, A.. Prediction of cloud condensation nucleus number concentration using measurements of aerosol size distributions and composition and light scattering enhancement due to humidity. *Journal of Geophysical Research*, 2007, 112, D10S32, doi:10.1029/2006JD007426.
- [16] Facchini, M.C., Mircea, M., Fuzzi, S., and Charlson, R.J.. Cloud albedo enhancement by surface-active organic solutes in growing droplets. *Nature*, 1999, 401: 257~259.
- [17] Facchini, M.C., et al.. Primary submicron marine aerosol dominated by insoluble organic colloids and aggregates. *Geophysical Research Letter*, 2008, 35, L17814, doi:10.1029/2008GL034210.
- [18] Finlayson-Pitts, B.J., and Pitts Jr., J.N.. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*. Academic Press, New York, 2000, 349~435.
- [19] Gundel, L.A., Dalsey, J.M., de Carvalho, L.R.F., Kado, N.Y., and Schuetzle, D.. Polar organic matter in airborne particles: chemical characterization and mutagenic activity [J]. *Environmental Science and Technology*, 1993, 27: 2112~2119.

- [20] Huang, X.F., He, L.Y., and Hu, M.. Chemical characterization of water-soluble organic acids in PM_{2.5} in Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39(16):2819~2827.
- [21] Huang, X.F., Yu, J.Z., He, L.Y., and Yuan, Z.B.. Water-soluble organic carbon and oxalate in aerosols at a coastal urban site in China: Size distribution characteristics, sources, and formation mechanism. *Journal of Geophysical Research*, 2006, 111, D22212, doi: 10.1029/2006JD007408.
- [22] Huang, X.F., and Yu, J.Z.. Is Vehicular Exhaust a Significant Primary Source of Oxalic Acid in Ambient Aerosols? *Geophysical Research letters*, 2007, 34, L02808, doi: 10.1029/2006GL028457.
- [23] Ho, K.F., Lee, S.C., and Kawamura, K.. Dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and dicarbonyl in the urban roadside area of Hong Kong [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(17): 3030~3040.
- [24] IPCC. *Climate Change: The Physical Science Basis. Summary for Policymakers*, 2007.
- [25] Jiang, Y., Zhuang, G., Wang, Q., Liu, T., Huang, K., Fu, J. S., Li, J., Lin, Y., Zhang, R., and Deng, C.. Characteristics, sources and formation of aerosol oxalate in an Eastern Asia megacity and its implication to haze pollution. *Atmospheric Chemistry and Physics Discuss*, 2011, 11: 22075~22112.
- [26] Jickells, T.D., An, Z.S., Andersen, K.K., Baker, A.R., Bergametti, G., Brooks, N., Cao, J.J., Boyd, P.W., Duce, R.A., Hunter, K.A., Kawahata, H., Kubilay, N., laRoche, J., Liss, P.S., Mahowald, N., Prospero, J.M., Ridgwell, A.J., Tegen, I., and Torres, R.. Global iron connections between desert dust, ocean biogeochemistry, and climate. *Science*, 2005, 308: 67~71.
- [27] Kanakidou, M., Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., Barnes, I., Dentener, F.J., Facchini, M.C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C.J., Swietlicki, E., Putaud, J.P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G.K., Winterhalter, R., Myhre, C.E.L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E.G., and Wilson, J.. Organic aerosol and global climate modelling: A review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2005, 5: 1053~1123, doi:10.5194/acp-5-1053-2005.

- [28] Kawamura, K., and Kaplan, I.R.. Motor exhaust emission as a primary source for dicarboxylic acids in Los Angeles Ambient Air. *Environmental Science and Technology*, 1987, 21: 105~110.
- [29] Kawamura, K., and Ikushima, K.. Seasonal changes in the distribution of dicarboxylic acids in the urban atmosphere. *Environmental Science and Technology*, 1993, 27: 2227~2233.
- [30] Kawamura, K., Kasukabe, H., and Yasui, O.. Production of dicarboxylic acids in the arctic atmosphere at polar sunrise. *Geophysical Research letters*, 1995, 22: 1253~1256.
- [31] Kawamura, K., Semere, R., and Imai, Y.. Water soluble dicarboxylic acids and related compounds in Antarctic aerosols. *Journal of Geophysical Research*, 1996, 101: 18721~18728.
- [32] Kawamura, K., and Sakaguchi, F.. Molecular distributions of water soluble dicarboxylic acids in marine aerosols over the Pacific Ocean including tropics. *Journal of Geophysical Research*, 1999, 104: 3501~3509.
- [33] Keene, W. C., et al. Chemical and physical characteristics of nascent aerosols produced by bursting bubbles at a model air-sea interface. *Journal of Geophysical Research*. 2007, 112, D21202, doi:10.1029/2007JD008464.
- [34] Kerminen, V.M., Ojanen, C., Pakkanen, T., Hillamo, R., Aurela, M., and Merilainen, J.. Low molecular weight dicarboxylic acids in an urban and rural atmosphere. *Journal of Aerosol Science*, 2000, 31: 349~362.
- [35] Kerminen, V.M.. Relative roles of secondary sulfate and organics in atmospheric cloud condensation nuclei production. *Journal of Geophysical Research*, 2001, 106(D15): 17321~17333.
- [36] Lim, H.J., Carlton, A.G., and Turpin, B.J.. Isoprene forms secondary organic aerosol through cloud processing: model simulations. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39 (12): 4441~4446.
- [37] Martinelango, P. K., Dasgupta, P.K., and Al-Horr, R.S.. Atmospheric production of oxalic acid/oxalate and nitric acid/nitrate in the Tampa Bay airshed: Parallel pathways. *Atmospheric*

Environment, 2007, 41: 4258~4269.

- [38] Matsumoto, K., Nagao, I., Tanaka, H., Miyaji, H., Iida, T., and Ikebe, Y.. Seasonal characteristics of organic and inorganic species and their size distributions in atmospheric aerosols over the northwest Pacific Ocean. *Atmospheric Environment*, 1998, 32(11): 1931~1946, doi:10.1016/S1352-2310(97)00499-8.
- [39] Miyazaki, Y., Kawamura, K., and Sawano, M.. Size distributions and chemical characterization of water soluble organic aerosols over the western North Pacific in summer. *Journal of Geophysical Research*, 2010, 115, D23210, doi:10.1029/2010JD014439.
- [40] Millero, F.J.. *Chemical Oceanography*. 3rd Ed. New York: CRC Press, 2006.
- [41] Mochida, M., Kawabata, A., Kawamura, K., Hatsushika, H., and Yamazaki, K.. Seasonal variation and origins of dicarboxylic acids in the marine atmosphere over the western North Pacific. *Journal of Geophysical Research*, 2003, 108: 4193.
- [42] Mouli, P.C., Mohan, S.V., and Reddy, S.J.. A study on major inorganic ion composition of atmospheric aerosols at Tirupati [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, 96(2-3): 217~228.
- [43] Nolte, C.G., Schauer, J.J., Cass, G.R., and Simoneit, B.R.T.. Highly Polar Organic Compounds Present in Wood Smoke and in the Ambient Atmosphere [J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, 35(10): 1912~1919.
- [44] Norton, R.B., Roberts, J.M., and Huebert, B.J.. Tropospheric oxalate. *Geophysical Research Letters*, 1983, 10: 517~520.
- [45] Ondov and Wexler. Where do particulate toxins reside? An improved paradigm for the structure and dynamics of the urban mid-atlantic aerosol. *Environmental Science and Technology*, 1998, 32: 2547~2555.
- [46] Pakkanen, T.A.. Study formation of coarse particle nitrate aerosol. *Atmospheric Environment*, 1996, 30A: 2475~2482.
- [47] Peng, C., Chan, M.N., and Chan, C.K.. The hygroscopic properties of dicarboxylic and multifunctional acids: measurements and UNIFAC predictions. *Environmental Science and*

- Technology, 2001a, 35: 4495~4501.
- [48] Peng, C., and Chan, C.K.. The water cycle of water-soluble organic salts of atmospheric importance. *Atmospheric Environment*, 2001b, 35, 1183~1192.
- [49] Pradeep Kumar, P., Broekhuizen, K., and Abbatt, J.P.D.. Organic acids as cloud condensation nuclei: Laboratory studies of highly soluble and insoluble species. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2003, 3: 509~520, doi:10.5194/acp-3-509-2003.
- [50] Rinaldi, M., Decesari, S., Carbone, C., Finessi, E., Fuzzi, S., Ceburnis, D., O'Dowd, C.D., Sciare, J., Burrows, J.P., Vrekoussis, M., Ervens, B., Tsigaridis, K., and Facchini, M.C.. Evidence of a natural marine source of oxalic acid and a possible link to glyoxal. *Journal of Geophysical Research*, 2011, 116, D16204, doi:10.1029/2011JD015659.
- [51] Rogge, W.F., Mazurek, M.A., and Hildemann, L.M.. Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: identification, abundance and seasonal variation [J]. *Atmospheric Environment*, 1993, 27(8): 1309~1330.
- [52] Rohrl, A., and Lammel, G.. Low-molecular weight dicarboxylic acids and glyoxylic acid: seasonal and air mass characteristics. *Environmental Science and Technology*, 2001, 35: 95~101.
- [53] Saxena, P., Hildemann, L.M., Memurry, P.H., and Seinfeld, J.H.. Organics alter hygroscopic behavior of atmospheric particles [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1995, 100: 18755~18770.
- [54] Schauer, J.J., and Cass, G.R.. Source Apportionment of Wintertime Gas-Phase and Particle-Phase Air Pollutants Using Organic Compounds as Tracers [J]. *Environmental Science and Technology*, 2000, 34: 1821~1832.
- [55] Seinfeld, J.H., and Pandis, S.N.. *Atmospheric chemistry and physics from air pollution to climate change* [M]. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1998. 714~723.
- [56] Shulman, M.L., Jacobson, M.C., Charlson, R.J., Synovec, R.E., and Young, T.E.. Dissolution behavior and surface tension effects of organic compounds in nucleating cloud droplets. *Geophysical Research Letters*, 1996, 23: 277~280.

- [57] Sorooshian, A., Varutbangkul, V., Brechtel, F. J., Ervens, B., Feingold, G., Bahreini, R., Murphy, S. M., Holloway, J. S., Atlas, E. L., Buzorius, G., Jonsson, H., Flagan, R. C., and Seinfeld, J.H.. Oxalic acid in clear and cloudy atmospheres: Analysis of data from International Consortium for Atmospheric Research on Transport and Transformation 2004. *Journal of Geophysical Research*, 2006, 111, D23S45, doi:10.1029/2005JD006880.
- [58] Sorooshian, A., Lu, M.-L., Brechtel, F.J., Jonsson, H., Feingold, G., Flagan, R.C., and Seinfeld, J.H.. On the source of organic acid aerosol layers above clouds. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41(13): 4647~4654, doi:10.1021/es0630442.
- [59] Sullivan, R.C., and Prather, K.A.. Investigations of the diurnal cycle and mixing state of oxalic acid in individual particles in Asian aerosol outflow. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41: 8062~8069.
- [60] Tan, Y., Perri, M.J., Seitzinger, S.P., and Turpin, B.J.. Effects of Precursor Concentration and Acidic Sulfate in Aqueous Glyoxal-OH Radical Oxidation and Implications for Secondary Organic Aerosol. *Environmental Science and Technology*, 2009, 43: 8105~8112.
- [61] Turekian, V.C., Macko, S.A., and Keene, W.C.. Concentrations, isotopic compositions, and sources of size-resolved, particulate organic carbon and oxalate in near-surface marine air at Bermuda during spring. *Journal of Geophysical Research*, 2003, 108(D5): 4157, doi:10.1029/2002JD002053.
- [62] Uno, I., Eguchi, K., Yumimoto, K., Takemura, T., Shimizu, A., Uematsu, M., Liu, Z., Wang, Z., Hara, Y., and Sugimoto, N.. Asian dust transported one full circuit around the globe. *Nature Geoscience LETTERS*, 2009, doi: 10.1038/NGEO583.
- [63] Wang, G., Niu, S., Liu, C., and Wang, L.. Identification of dicarboxylic acids and aldehydes of PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols in Nanjing, China. *Atmospheric Environment*, 2002, 36: 1941~1950.
- [64] Wang, Y., Zhuang, G.S., and Chen, S., Characteristics and sources of formic, acetic and oxalic acids in PM_{2.5} and PM₁₀ aerosols in Beijing, China [J]. *Atmospheric Research*, 2007, 84: 169~181.

- [65] Warneck, P. The relative importance of various pathways for the oxidation of sulphur dioxide and nitrogen dioxide in sunlit continental fair weather clouds. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1999, 1: 5471~5483.
- [66] Warneck, P. In-cloud chemistry opens pathway to the formation of oxalic acid in the marine atmosphere. *Atmospheric Environment*, 2003, 37 (17): 2423~2427.
- [67] Warneck, P. Multi-phase chemistry of C₂ and C₃ organic compounds in the marine atmosphere. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2005, 51 (2): 119~159.
- [68] Whitby, K.T. The Physical Characteristics of Sulfur Aerosols. *Atmospheric Environment*, 1978, 12: 135~159.
- [69] Yang, F., Chen, H., Wang, X., Yang, X., Du, J., and Chen, J.. Single particle mass spectrometry of oxalic acid in ambient aerosols in Shanghai: Mixing state and formation mechanism. *Atmospheric Environment*, 2009, 43, 3876~3882.
- [70] Yao X.H., Fang M., and Chan C.K.. Size distributions and formation of dicarboxylic acids in atmospheric particles. *Atmospheric Environment*, 2002, 36: 2099~2107.
- [71] Yao X.H., Lau A. P. S., Fang M., Chan, C.K., and Hu, M.. Formation and size distribution characteristics of ionic species in atmospheric particulate matter in Beijing, China: 2-dicarboxylic acids [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37: 3001~3007.
- [72] Yao, X.H., Fang, M., Chan, C.K., Ho, K.F., and Lee, S.C.. Characterization of dicarboxylic acids in PM_{2.5} in Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 2004, 38: 963~970.
- [73] Yao, X.H., Lau, N.T., Chan, C.K., and Fang, M.. Size distributions and condensation growth of submicron particles in on-road vehicle plumes in Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 2007, 41: 3328~3338.
- [74] Yokouchi, Y., and Ambe, Y.. Characterization of polar organics in airborne particulate matter [J]. *Atmospheric Environment*, 1986, 9: 1727~1734.
- [75] Yu, J.Z., Huang, X.F., Xu, J.H., and Hu, M.. When aerosol sulfate goes up, so does oxalate: implication for the formation mechanisms of oxalate. *Environmental Science and Technology*,

2005, 39 (1): 128~133.

- [76] Zheng, M., Cass, G.R., Schauer, J.J., and Edgerton, E.S.. Source Apportionment of PM_{2.5} in the Southeastern United States Using Solvent-Extractable Organic Compounds as Tracers [J]. Environmental Science and Technology, 2002, 36: 2361~2371.
- [77] Zhuang, H., Chan, C.K., Fang, M., and Wexler, A.S.. Size distribution of particulate sulfate, nitrate and ammonium at a coastal site in Hong Kong. Atmospheric Environment, 1999, 33: 843~853.
- [78] 何玉辉, 杨桂朋, 张洪海. 冬季中国东海大气气溶胶中水溶性离子的组成与来源分析. 环境科学, 2011, 32(8): 2197~2203.
- [79] 黄晓峰, 胡敏, 何凌燕. 北京市大气气溶胶 PM_{2.5} 中水溶性有机酸的测定 [J], 环境科学, 2004, 25(5): 22~26.
- [80] 刘晨书. 北京大气气溶胶及干沉降中有机酸的来源特征研究: [硕士学位论文]. 北京: 首都师范大学, 2009.
- [81] 牟世芬, 刘克纳, 丁晓静. 离子色谱方法及应用. 北京: 化学工业出版社, 2005. 227~230.
- [82] 宿鲁平. 中国东部近海大气气溶胶中水溶性离子成分分析及季节性差异: [硕士学位论文]. 青岛: 中国海洋大学海洋化学, 2009.
- [83] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学. 北京: 高等教育出版社, 2006. 269~290.
- [84] 王芸, 常卫民, 杨丽波, 王格慧, 高士祥, 王连生. 南京市大气气溶胶中部分无机离子的粒径分布 [J]. 环境科学研究, 2004, 17(6): 12~14.
- [85] 张国权. 气溶胶力学——除尘净化理论基础 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1987.

致 谢

本硕士学位论文是在导师姚小红教授的指导和帮助下完成的。从研究主题的确
定、研究进展和研究动态的整体把握，到实验分析方法的创新改进、数据分析以
及论文的定稿，姚小红教授都给予我十分耐心细致的指导和帮助。姚小红教授公
正严谨的学术作风、敏锐独到的科学洞察力、一丝不苟的科研精神以及废寝忘食
的敬业态度，使我在研究生学习的三年时间中受益匪浅，感激良多。借此硕士论
文完成之际，谨向尊敬的姚小红教授表示衷心的感谢和诚挚的敬意！

感谢祁建华老师、石金辉老师在硬件支持及实验方法方面给予的帮助和建
议；感谢高会旺教授在研究过程中给予的关注和支持；感谢樊玉清老师在实验室
使用方面给予的支持；感谢段自强师兄、张云师兄在千里岩的观测采样工作；感
谢能源所色谱室的冀承帅师兄，色谱工程师张婷婷小姐、陈华宝先生在仪器工作
方面给予的援助和意见！诸位的帮助和支持是我能够完成实验的前提保证！

在实验分析过程中，我得到了许多同门的无私帮助。由衷感谢刘晓环老师、
胡清静师姐，师妹张天然、陈诚诚、李非非、李丽萍，师弟贲孝宇，是你们陪我
夜以继日地进行实验，克服了许多实验中难以排除的故障，并且共同进退、毫无
怨言。同时衷心感谢课题组的师妹王以菲、朱玉娇、邓银银、李珍、陈金玲，师
弟林磊等人，愿意牺牲自己的休息时间陪同实验。是诸位强有力的支撑和帮助让
我完成最终的实验，同时你们的陪伴也令我收获了无数的感动，请接受我诚挚的
谢意！

感谢课题组这个温暖的大家庭，让我在三年的时光中收获颇丰。感谢高增祥
老师、刘哲老师、张越美老师等诸位老师的帮助；感谢陈静、王洁、王林慧、李
瑞芃、刘臻等人，师兄邹涛、刘光亮、高涛等人，师姐宫响、王海燕、刘莹、孟
赫等人，师妹王琳、邵倩等人，师弟蔡中亚、贾守伟等人！认识你们是我莫大的
荣幸！同时也感谢于恒、张优等数位同学的热心帮助！

最后，诚挚地感谢我的父母，是你们的包容和关爱呵护我健康成长，是你们的
挂念和鼓励让我身在异乡却毫不怯懦，是你们的理解和支持让我勇往直前！你
们给予我前进的无限动力，是我无限依赖的温柔港湾，请允许我在这里道一声—
—我爱你们，谢谢！

个人简历

杨帆，女，1987年4月4日出生于山东省兖州市。

2005年9月考入中国海洋大学环境科学与工程学院环境科学专业，09年7月本科毕业并获得环境科学学士学位；

2009年9月考入中国海洋大学环境科学与工程学院环境科学专业大气化学方向，攻读硕士学位至今。