

陈诚, 石金辉, 周冰, 等. 2013. 东海大气气溶胶中二元羧酸的分布特征及来源[J]. 环境科学学报, 33(9): 2378-2387

Chen C C, Shi J H, Zhou B, et al. 2013. Distributions and sources of dicarboxylic acids in atmospheric aerosols over the East China Sea[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 33(9): 2378-2387

东海大气气溶胶中二元羧酸的分布特征及来源

陈诚², 石金辉^{1,2,*}, 周冰², 姚小红^{1,2}, 刘素美³

1. 中国海洋大学海洋环境与生态教育部重点实验室, 青岛 266100
2. 中国海洋大学环境科学与工程学院, 青岛 266100
3. 中国海洋大学海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 青岛 266100

收稿日期: 2012-12-03 修回日期: 2013-01-11 录用日期: 2013-01-25

摘要: 大气气溶胶中的二元羧酸因其在全球气候变化中的潜在作用而受到广泛关注. 利用 2011 年 5 月 12 日—6 月 6 日在东海采集的气溶胶样品, 分析其中水溶性二元羧酸及常量离子浓度, 探讨东海气溶胶中二元羧酸的时空分布特征及来源. 结果显示东海大气气溶胶中乙二酸、丙二酸和丁二酸的浓度分别为 $26.0 \sim 1475.5 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $0.1 \sim 61.4 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $0.1 \sim 132.4 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 乙二酸在这 3 种二元羧酸中的贡献最大, 为 88.3%. 东海气溶胶中二元羧酸浓度的昼夜变化不显著. 空间分布整体呈现近海高、远海低的趋势. 气团的来源和迁移路径以及气象因素影响气溶胶中二元羧酸的分布, 气团来自污染较重的陆源时气溶胶中二元羧酸的浓度较高, 气团来自清洁的海洋源时, 二元羧酸的浓度则较低; 阴雾天气时气溶胶中二元羧酸浓度相对较高, 降雨发生时二元羧酸的浓度较低. 二元羧酸与常量离子的相关性分析表明, 自然源和人为源释放的挥发性有机物质在液相中氧化生成二元羧酸是东海大气气溶胶中二元羧酸的主要源, 而汽车尾气和生物质燃烧的一次排放、海洋源以及碱性粗颗粒吸收气体二元羧酸不是主要源. 液相中乙醛酸氧化形成的乙二酸和长链二元羧酸氧化形成的乙二酸对东海气溶胶中乙二酸的贡献分别为 41% 和 59%.

关键词: 二元羧酸; 乙二酸; 气溶胶; 东海

文章编号: 0253-2468(2013)09-2378-10 中图分类号: X513 文献标识码: A

Distributions and sources of dicarboxylic acids in atmospheric aerosols over the East China Sea

CHEN Chengcheng², SHI Jinhui^{1,2,*}, ZHOU Bing², YAO Xiaohong^{1,2}, LIU Sumei³

1. Key Laboratory of Marine Environmental Science and Ecology, Ministry of Education of China, Ocean University of China, Qingdao 266100
2. College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100
3. Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology of Ministry of Education of China, Ocean University of China, Qingdao 266100

Received 3 December 2012; received in revised form 11 January 2013; accepted 25 January 2013

Abstract: Dicarboxylic acids in the atmospheric aerosols have received great attention because of their potential roles in influencing the global climate. 26 total suspended particles (TSP) samples were collected over the East China Sea during the period from 12 May to 6 June 2011. Concentrations of water-soluble dicarboxylic acids and major ions in TSP were measured to investigate their temporal and spatial distribution characteristics and to identify potential sources. The concentrations of oxalic acid, malonic acid and succinic acid were $26.0 \sim 1475.5 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, $0.1 \sim 61.4 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ and $0.1 \sim 132.4 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, respectively. Oxalic acid was the most abundant dicarboxylic acid, accounting for 88.3% of the sum of the three dicarboxylic acids. No significant difference between daytime and nighttime samples was observed for the concentrations of dicarboxylic acids. The concentrations of dicarboxylic acids decreased with increasing distance from the coast. The spatial distributions of dicarboxylic acids in aerosols were associated with sources and transport pathways of air mass and meteorological factors. High concentrations of dicarboxylic acids were observed when the air mass passed over polluted regions. Low concentrations were observed when the air mass came from the clean marine atmosphere. The concentrations of dicarboxylic acids also increased in cloudy and fog days, while decreased in rainy days. Correlation analysis between dicarboxylic acids and major ions suggested that aqueous-phase oxidation of volatile organic compounds from natural/anthropogenic sources was likely the major formation pathway of dicarboxylic acids in the East China Sea.

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目 (No. 2011CB409802); 国家自然科学基金项目 (No. 41176097, 40976063); 中日国际科技合作项目 (No. 2010DFA91350)

Supported by the National Key Basic Research and Development Program of China (No. 2011CB409802), the National Natural Science Foundation of China (No. 41176097, 40976063) and the Strategic Japanese - Chinese Cooperative Program (No. 2010DFA91350)

作者简介: 陈诚 (1987—), 女, E-mail: chenchengcheng@ouc.edu.cn; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: engroup@ouc.edu.cn

Biography: CHEN Chengcheng (1987—), female, E-mail: chenchengcheng@ouc.edu.cn; * **Corresponding author**, E-mail: engroup@ouc.edu.cn

Dicarboxylic acids were mainly emitted from vehicular exhaust/biomass burning, while marine sources and dicarboxylic acids in the gas phase adsorbed onto alkaline coarse particles made little contribution. Aqueous secondary productions of oxalic acid via the oxidation of glyoxylic acids and decays of higher diacids contributed to 41% and 59% of the level of oxalic acid in the East China Sea, respectively.

Keywords: dicarboxylic acids; oxalic acid; aerosol; the East China Sea

1 引言 (Introduction)

低分子量的二元羧酸及其盐类因具有较低的蒸汽压,极易富集在气溶胶颗粒物上,从而改变大气颗粒物的吸湿性,影响颗粒物的粒径分布和云凝结核(CCN)活性(Malm, 1997; Yao *et al.*, 2002). 同时二元羧酸还可以降低 CCN 的表面张力,改变成云过程,影响全球的能量平衡,进而影响区域和全球气候(Facchini *et al.*, 1999). 因此,近些年来,有关气溶胶中二元羧酸的研究越来越受到人们的关注.

大气中的二元羧酸既可来自机动车尾气和生物质燃烧排放的一次源(Kawamura and Kaplan, 1987; Narukawa *et al.*, 1999),又可来自挥发性有机物(VOCs)化学/光化学氧化的二次源(Warneck, 2003). 大气中二元羧酸的去除主要通过湿沉降过程,干沉降的去除效率较低. Myriokefalitakis 等(2011)报道,湿沉降可去除大气中约 62% 的乙二酸,在云中与 OH 自由基和 NO 自由基反应去除的乙二酸分别占 30% 和 4%,通过干沉降去除的仅为剩余的 4%.

已有研究表明,二元羧酸及其相关物质在城市、沿海/大洋、北极和南极地区的大气中普遍存在(Ho *et al.*, 2011; Legrand *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2006; Kawamura *et al.*, 1996). 其中乙二酸、丙二酸和丁二酸为大气气溶胶中含量较高的二元羧酸(Mochida *et al.*, 2003a; Miyazaki *et al.*, 2009). 在污染的大气环境中二元羧酸常被检测到具有较高的浓度,而在洁净的海洋大气中二元羧酸的浓度一般较低(Ho *et al.*, 2011; Jung *et al.*, 2010; Mochida *et al.*, 2003a; 2003b). 海洋大气中的二元羧酸普遍被认为来自陆源大气颗粒物的远距离输送(Mochida *et al.*, 2003a, 2003b; Aggarwal and Kawamura, 2008),但最近有研究发现大气中二元羧酸还可以来自自然海洋源(Rinaldi *et al.*, 2011). Rinaldi 等(2011)报道,来源于海洋边界层的气态乙二醛在云中的氧化是遥远海洋大气中乙二酸的来源之一;且与污染大气中乙二酸主要集中在 0.25 ~ 0.5 μm 颗粒物上不同,海洋大气中的乙二酸

在 1.0 ~ 2.5 μm 颗粒物上也出现峰值.

东海是世界最大的陆架边缘海之一,位于西北太平洋和中国东海岸之间,毗邻东亚大陆. 近年来,东亚地区快速的工业化发展以及土地利用、生活方式的改变,对东亚地区和西北太平洋海域的大气氧化能力、气溶胶组成和浓度以及雨水的酸度等有重要影响(石金辉等, 2011; Huebert *et al.*, 2003). 本文利用 2011 年 5—6 月在东海采集的气溶胶样品,分析其中二元羧酸的浓度,讨论东海气溶胶中二元羧酸的时空分布特征以及来源,为进一步认识中国近海大气中二元羧酸对区域气候的影响奠定基础.

2 样品采集与分析 (Sample collection and analysis)

2.1 样品采集

于 2011 年 5 月 12 日—6 月 6 日随“实验 3 号”科学调查船在东海海域采集大气气溶胶样品(总悬浮颗粒物, TSP), 采样器置于船体顶部前甲板上. 为避免船体自身排放大气污染物的影响,仅在船航行过程中采样. 本航次共采集 TSP 样品 26 个,采样点位见图 1.

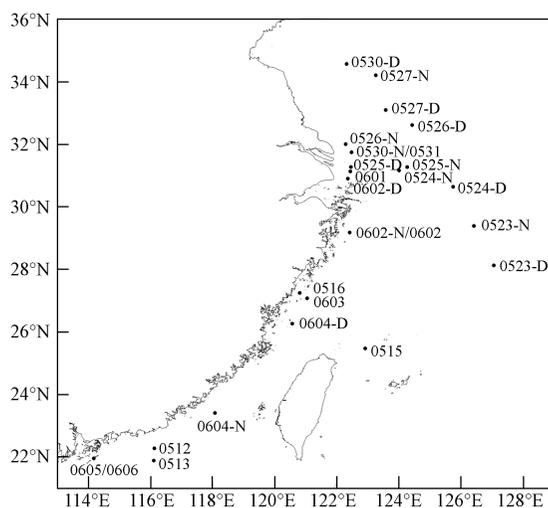


图 1 东海大气气溶胶样品采集点位图(样品编号为采样开始的时间(月份/日期, mm/dd),若一天内样品采集分白天和夜晚,则在样品编号后分别加注 D 和 N,下同. 采样点位标注的为样品采集的终点站位)

Fig. 1 Locations of sampling for aerosols over the East China Sea

TSP 样品采用 KC-1000 大流量气溶胶采样器

(青岛崂山电子公司)采集,采样流量为 $1.05 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$,采样膜为 Whatman QM-A 石英滤膜.采样结束后将滤膜对折放入洁净的聚乙烯封口袋中,

于 -20°C 冷冻保存至分析,样品采集时间和采样地点详见表 1.

表 1 东海大气气溶胶采集期间的气象信息

Table 1 Meteorological information during sampling over the East China Sea

| 样品编号 | 采样时间 | | 采样地点 | | 风向 | 风级 | 能见度等级 | 气象条件 |
|--------|-------------|-------------|----------------|----------------|-------|-----|-------|------|
| | 开始 | 结束 | 开始 | 结束 | | | | |
| 0512 | 05-12 16:06 | 05-13 08:42 | 21.9°N 114.2°E | 22.3°N 116.1°E | SE | 3~4 | 6~7 | 晴天 |
| 0513 | 05-13 12:30 | 05-14 12:30 | 22.3°N 116.1°E | 21.9°N 116.1°E | NE/SW | 5~7 | 5~7 | 大雨 |
| 0515 | 05-15 10:03 | 05-16 07:10 | 25.8°N 122.7°E | 25.5°N 122.9°E | NE/SE | 4~6 | 5~7 | 阴有雨 |
| 0516 | 05-16 10:50 | 05-17 06:30 | 25.5°N 122.9°E | 27.3°N 120.8°E | NE | 4~6 | 6 | 阴有小雨 |
| 0523-D | 05-23 07:20 | 05-23 18:42 | 28.1°N 127.0°E | 28.1°N 127.1°E | SW | 4 | 6~7 | 毛毛雨 |
| 0523-N | 05-23 19:45 | 05-23 07:45 | 28.1°N 127.1°E | 29.4°N 126.4°E | S | 3~5 | 6~7 | 阴有小雨 |
| 0524-D | 05-24 08:30 | 05-24 18:43 | 29.4°N 126.4°E | 30.6°N 125.7°E | N | 3~5 | 6~7 | 阴天 |
| 0524-N | 05-24 19:10 | 05-24 06:47 | 30.6°N 125.7°E | 31.2°N 124.0°E | NE | 3~4 | 2~7 | 阴有雾 |
| 0525-D | 05-25 07:52 | 05-25 18:05 | 31.2°N 124.0°E | 31.3°N 122.5°E | NE | 4 | 5~6 | 阴天 |
| 0525-N | 05-25 20:50 | 05-26 07:05 | 31.3°N 122.5°E | 31.3°N 124.3°E | NE | 4 | 6~7 | 晴天 |
| 0526-D | 05-26 08:30 | 05-26 18:55 | 31.3°N 124.3°E | 32.6°N 124.4°E | NE | 4 | 2~6 | 阴有雾 |
| 0526-N | 05-26 19:25 | 05-27 07:40 | 32.6°N 124.4°E | 32.0°N 122.3°E | NE | 3~4 | 3~5 | 雾 |
| 0527-D | 05-27 07:50 | 05-27 18:50 | 32.0°N 122.3°E | 33.1°N 123.6°E | NE | 4 | 3~6 | 雾 |
| 0527-N | 05-27 18:50 | 05-28 07:10 | 33.1°N 123.6°E | 34.2°N 123.3°E | NE | 4 | 5~6 | 云 |
| 0530-D | 05-30 15:00 | 05-30 18:49 | 36.4°N 122.4°E | 34.6°N 122.5°E | S | 4~6 | 6 | 轻雾 |
| 0530-N | 05-30 19:05 | 05-31 07:10 | 34.6°N 122.5°E | 31.7°N 122.5°E | SE | 4~6 | 4~6 | 阴 |
| 0531 | 05-31 07:50 | 06-01 13:50 | 31.7°N 122.5°E | 31.7°N 122.5°E | NE | 5 | 6 | 阴 |
| 0601 | 06-01 14:15 | 06-01 17:40 | 31.3°N 122.5°E | 31.1°N 122.4°E | NE | 4 | 5 | 轻雾 |
| 0602-D | 06-02 06:30 | 06-02 18:18 | 31.1°N 122.4°E | 30.9°N 122.4°E | NE | 3 | 2~7 | 云/浓雾 |
| 0602-N | 06-02 18:40 | 06-02 20:35 | 30.9°N 122.4°E | 29.2°N 122.4°E | NE | 4 | 3 | 雾 |
| 0602 | 06-02 20:40 | 06-03 20:40 | 29.2°N 122.4°E | 29.2°N 122.4°E | NE | 3~4 | 2~7 | 阴有轻雾 |
| 0603 | 06-03 21:42 | 06-04 07:17 | 29.2°N 122.4°E | 27.1°N 121.0°E | NE | 3 | 4~7 | 阴云 |
| 0604-D | 06-04 07:35 | 06-04 18:02 | 27.1°N 121.0°E | 26.3°N 120.6°E | S | 4~5 | 2~7 | 雾 |
| 0604-N | 06-04 19:06 | 06-05 07:20 | 26.3°N 120.6°E | 23.4°N 118.1°E | SW | 3~5 | 5~7 | 晴 |
| 0605 | 06-05 07:50 | 06-06 13:35 | 23.4°N 118.1°E | 22.0°N 114.2°E | NE | 3~5 | 5~7 | 晴 |
| 0606 | 06-06 13:50 | 06-07 07:20 | 22.0°N 114.2°E | 22.0°N 114.2°E | - | - | - | 晴 |

采样期间记录同期的气象参数(表 1). 采样时间为春末夏初,调查海域受陆地风和海洋风的共同作用,其主导风向以东北风和西南风为主;风级一般为 3~6 级;采样期间,能见度较低;5 月 13—23 日样品采集期间均有降雨,其他样品采集期间多以阴雾天为主,晴天较少.

2.2 样品预处理

截取一定面积的样品膜,加入 Milli-Q 水在 0°C 下超声波萃取,萃取液经 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后定容至 100 mL,滤液用于乙二酸、丙二酸和丁二酸以及其他常量离子分析.同时取同批次空白采样膜,采用上述方法得到空白样品滤液,用于对比分析.

2.3 样品分析

东海大气气溶胶样品中乙二酸、丙二酸和丁二酸以及常量离子采用 ICS-3000 离子色谱仪(美国戴安公司)分析.阳离子(Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+})使用

CS12A 分析柱进行测定,淋洗液为 $18 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的甲基磺酸(MSA),流速为 $1.00 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.阴离子(F^- 、 Br^- 、 PO_4^{3-} 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、乙二酸、丙二酸、丁二酸)使用 AS11-HC 分析柱进行测定,淋洗液为 KOH 溶液,梯度淋洗,流速为 $1.20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.为保证分析质量,每运行 10 个样品进行一次重复分析,两次分析结果的相对标准偏差,对乙二酸、丙二酸和丁二酸分别为 2.3%、2.5% 和 1.9%,其他常量离子为 0.5%~5.0%.乙二酸、丙二酸和丁二酸在空白膜中均未检出.

2.4 气团的后向轨迹分析

后向轨迹常用来判断大气样品采集期间气团的来源.利用美国国家海洋和大气局(NOAA)的 HYSPLIT 后向轨迹模式(Draxler and Rolph, 2012; Rolph, 2012),及美国国家环境预报中心(NCEP)/国家大气研究中心(NCAR)再分析资料(NCEP/

NCAR Reanalysis Data, ftp://arlftp.arlhq.noaa.gov/pub/archives/reanalysis), 计算东海气溶胶样品采集期间气团在 500m 高度处 72 h 后向轨迹, 以反映云下输送过程气团的来源. 由于样品采集在移动的调查船上完成, 不同时间和地点的后向轨迹在一定程度上存在差异. 因此, 对每个样品计算了采集期间每间隔 1 h 的气团后向轨迹, 这些后向轨迹一般 70% 以上来自同一方向、具有相似的传输路径, 文中选取这一来源的气团轨迹作为该样品代表性的气团后向轨迹.

3 结果与讨论 (Results and discussion)

3.1 东海大气气溶胶中二元羧酸的分布特征

东海大气气溶胶中乙二酸、丙二酸和丁二酸的浓度分别为 $26.0 \sim 1475.5 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $0.1 \sim 61.4 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $0.1 \sim 132.4 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 平均浓度分别为 $(397 \pm 374) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $(15 \pm 18) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $(37 \pm 42) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ (图 2). 乙二酸在东海气溶胶中的浓度最高, 为这 3 种二元羧酸质量的 88.3%; 其次是丁二酸和丙二酸, 分别为 8.3% 和 3.4%.

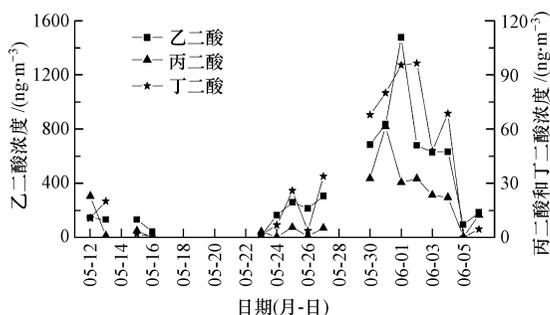


图 2 东海大气气溶胶中乙二酸、丙二酸和丁二酸的浓度 (分早晚采集的样品取其平均值作为当天二元羧酸的浓度)

Fig. 2 Concentrations of oxalic acid, malonic acid and succinic acid in the atmospheric aerosols over the East China Sea

大气气溶胶中乙二酸、丙二酸和丁二酸的浓度在 5 月 30 日—6 月 4 日采集的样品中相对较高, 在 5 月 12—27 日和 6 月 5—6 日采集的样品中则相对较低. 后向轨迹分析发现, 5 月 30 日—6 月 4 日样品采集期间气团受陆源影响显著 (图 3a), 这些来自污染较重的华东地区或沿海地区的气团, 带来了生物质燃烧和化石燃料燃烧排放的污染气体, 为气溶胶中二元羧酸的形成提供了大量的前体物, 从而导致这些样品中二元羧酸的浓度较高. 其中气团受华东地区影响的样品 (0531、0601 和 0602) 中二元羧酸浓度略高于气团受沿海地区影响的样品 (0530、

0603 和 0604). 气象资料显示, 这些样品采集期间以阴雾天为主 (表 1). 由于阴雾天大气稳定度高, 污染物聚集不易扩散, 加之空气的相对湿度较高, 颗粒物表面潮解 (Biswas *et al.*, 2008), 使得气态前体物易于吸收或吸附在颗粒物表面, 并被 OH 自由基氧化生成二元羧酸 (Ervens *et al.*, 2004), 因此阴雾天气也可能是造成这些样品中二元羧酸浓度较高的原因.

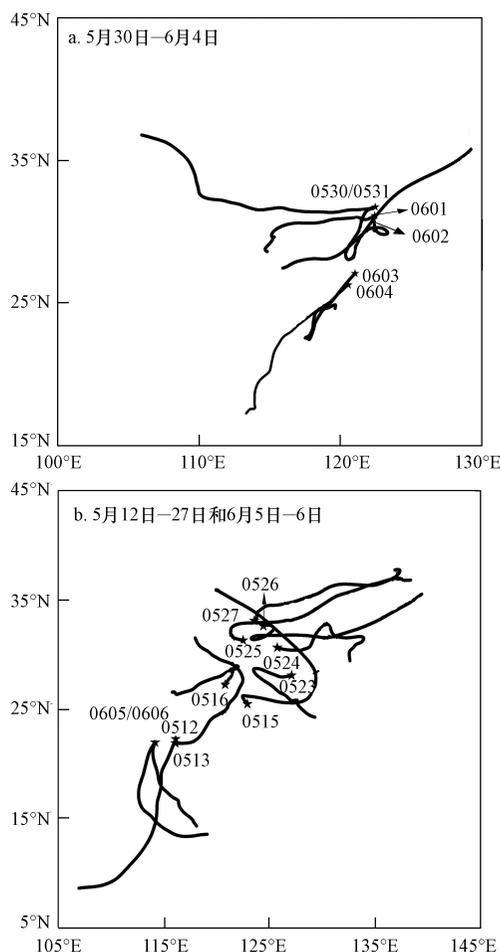


图 3 东海气溶胶样品采集期间气团 72 h 后向轨迹 (500 m 高度)

Fig. 3 72-h air mass back trajectories for the aerosol samples collected from the East China Sea (height: 500 m)

5 月 13—23 日采集的样品中二元羧酸浓度较低. 气象资料表明, 样品采集期间均有降雨 (表 1), 湿沉降的清除作用可能是造成这些样品中二元羧酸浓度较低的原因. 5 月 24—27 日和 6 月 5—6 日采集的样品中二元羧酸的浓度也较低, 这可能是由于样品采集期间气团主要来自洁净的海洋 (图 3b), 人为源影响相对较小的缘故. 在受海洋气团影响的样品中, 0524、0525、0526 和 0527 样品中二元羧酸的浓度略高, 这可能是由于这些样品采集期间天气

主要为阴雾天的缘故。

总之,东海大气气溶胶中二元羧酸浓度受气团来源、迁移路径以及气象因素的影响。受污染大气气团影响的气溶胶中二元羧酸的浓度高于受海洋气团影响的样品。阴雾天气也是导致气溶胶中二元羧酸浓度较高的原因之一,而降雨的湿清除作用则可使气溶胶中二元羧酸的浓度降低。

3.2 东海大气气溶胶中二元羧酸的昼夜变化

在采集的 26 个气溶胶样品中有 16 个样品为白天、夜晚分别连续采集,用以分析二元羧酸的昼夜变化。东海大气气溶胶中乙二酸、丙二酸和丁二酸的平均浓度白天分别为 472.4、17.5 和 53.6 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$,夜晚分别为 292.6、7.7 和 29.6 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ (图 4)。尽管气溶胶中二元羧酸的平均浓度白天高于夜晚,但独立样本检验结果显示,东海气溶胶中乙二酸、丙二酸和丁二酸浓度的昼夜差异并不显著 ($p_{\text{乙二酸}} = 0.299$, $p_{\text{丙二酸}} = 0.267$, $p_{\text{丁二酸}} = 0.325$, 均大于 0.05)。这一研究结果不同于 Kawamura 和 Yasui (2005) 报道的东京大气气溶胶中乙二酸浓度夜晚高于白天的研究结果;该研究指出,二元羧酸的前体物可通过光致氧化芳香烃和环烯烃优先在早晨产生,并在下午进一步氧化生成乙二酸,使得乙二

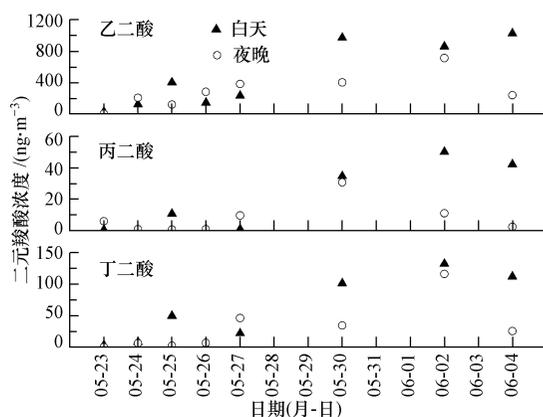


图 4 东海大气气溶胶中二元羧酸浓度的昼夜变化

Fig. 4 Diurnal variation of dicarboxylic acids in the atmospheric aerosols over the East China Sea

酸浓度在早晨 8—11 点或 11—14 点时最小,17 点到夜晚浓度增加。本研究中二元羧酸昼夜变化差异不显著,这可能是由于海上样品采集时采样位置不断变化、海-气界面气体和颗粒物之间的转化复杂以及大气颗粒物的远距离输运等因素的影响。

3.3 东海大气气溶胶中二元羧酸的空间分布

东海气溶胶中二元羧酸空间分布大体呈现近海高、远海低的趋势(图 5)。为进一步分析二元羧

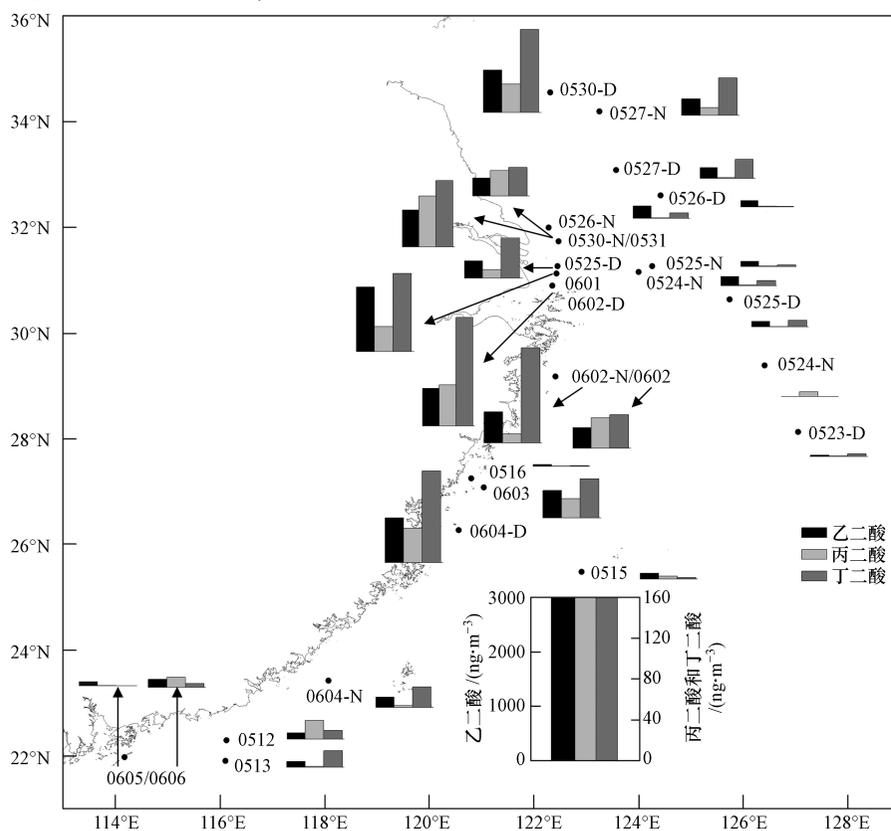


图 5 东海大气气溶胶中二元羧酸浓度的空间分布

Fig. 5 Spatial distributions of dicarboxylic acids in the aerosols over the East China Sea

酸空间分布特征及陆源污染物对其影响,将采集的样品分为近海组和远海组来讨论.为使分组更具代表性,选择同一纬度范围($28^{\circ}\text{N} \sim 33^{\circ}\text{N}$)的 2 组样品.近海组样品为采样站位与海岸线的垂直距离在 30 海里以内的样品,包括:0525-D、0526-N、0530-N、0531、0601、0602-D、0602-N、0602;远海组样品为采样站位与海岸线的垂直距离在 50 海里以外的样品,包括:0523-D、0523-N、0524-D、0524-N、0525-N、0526-D.东海气溶胶中二元羧酸的浓度在近海明显高于远海(表 2),表明陆源输送的影响较为显著.

与世界其它地区相比较,东海大气气溶胶中二

元羧酸(乙二酸、丙二酸和丁二酸)平均浓度低于南京、宝鸡等陆地城市,但明显高于北极、南大洋、西北太平洋($35^{\circ}\text{N} \sim 50^{\circ}\text{S}$)和阿姆斯特丹等大洋/沿海地区(表 2).若仅考虑远海组的样品,其二元羧酸浓度与西北太平洋 Chichi-jima 岛上观测的浓度相当(Mochida *et al.*, 2003a),但明显高于西北太平洋遥远海域的浓度(Wang *et al.*, 2006).这些结果表明,陆源排放的二元羧酸或二元羧酸前体物是东海大气二元羧酸的主要来源(Mochida *et al.*, 2003a),其在远距离输送到东海、西北太平洋的过程中逐渐衰减.

表 2 世界各地大气气溶胶中的二元羧酸的浓度

Table 2 Comparison of dicarboxylic acids in aerosols in different regions worldwide

| 采样地点 | 采样时间 | 粒径 | 二元羧酸/($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$) | | | 文献 |
|---------------------------|---------------------------|-------------------|--|------------------|-------------------|-------------------------------|
| | | | 乙二酸 | 丙二酸 | 丁二酸 | |
| 东海近海(距海岸线 30 海里以内) | 2011.05.12—06.06 | TSP | 282 ~ 1476(700) | 0.7 ~ 61.4(23.3) | 6.7 ~ 132.4(73.5) | 本文 |
| 东海远海(距海岸线 50 海里以外) | 2011.05.12—06.06 | TSP | 26 ~ 204(112) | 0.2 ~ 1.6(0.7) | 0.7 ~ 7.8(4.3) | 本文 |
| 东海 | 2011.05.12—06.06 | TSP | 397 ± 374 | 15 ± 18 | 37 ± 42 | 本文 |
| 北极 | 1987—1988 | TSP | 13.6 | 2.46 | 3.73 | Kawamura <i>et al.</i> , 1996 |
| 南大洋(>50°S, 130°E ~ 150°E) | 1994.11.22— 1995.02.11 | TSP | 1.4 ~ 4.2(2.4) | 0.46 ~ 1.3(0.75) | 0.20 ~ 0.73(0.44) | Wang <i>et al.</i> , 2006 |
| 西北太平洋 (35°N ~ 50°S) | 1994.11.22— 1995.02.11 | TSP | 0.98 ~ 98(38) | 0.32 ~ 43(12) | 0.12 ~ 17(5.0) | Wang <i>et al.</i> , 2006 |
| 西北太平洋 Chichi-jima | 1990—1993(04—06) | TSP | 9.8 ~ 430(130) | 3.0 ~ 50(15) | 0.52 ~ 29(7.5) | Mochida <i>et al.</i> , 2003a |
| 阿姆斯特丹岛 | 2006.12—2007.03 | PM _{2.5} | 3.6 ~ 12(7.0) | 0.5 ~ 5.4(2) | — | Magda <i>et al.</i> , 2010 |
| 葡萄牙, Aveiro | 2002—2004 | PM ₁₀ | 265 | 25 | 20 | Legrand <i>et al.</i> , 2007 |
| 南京 | 2001.02—04 | PM _{2.5} | 569 | 86 | 140 | Wang <i>et al.</i> , 2002 |
| 北京 | 2002—2003 | PM _{2.5} | 218 | 39 | 39 | 黄晓锋等, 2004 |
| 肇庆 | 2007.06.04—08.09 | PM _{2.5} | 212 ± 96.9 | 11.4 ± 7.20 | 11.5 ± 5.84 | Ho <i>et al.</i> , 2011 |
| 广州 | 2007.06.04—08.09 | PM _{2.5} | 216 ± 97.2 | 18.5 ± 8.79 | 11.2 ± 4.24 | Ho <i>et al.</i> , 2011 |
| 香港 | 2006.12.14— 2007.02.28 | PM _{2.5} | 464 ± 249 | 26.5 ± 19.7 | 23.2 ± 18.0 | Ho <i>et al.</i> , 2011 |
| 香港 | 2007.06.04—08.09 | PM _{2.5} | 92.3 ± 50.4 | 5.92 ± 5.23 | 4.32 ± 1.81 | Ho <i>et al.</i> , 2011 |
| 宝鸡 | 2008.04.01—04.06 | PM ₁₀ | 532 ± 247 | 198 ± 25 | 216 ± 30 | Wang <i>et al.</i> , 2010 |
| 乌兰巴托 | 2007.11.29— 2008.01.06 | PM _{2.5} | 35 ~ 166 | 5 ~ 22 | 17 ~ 89 | Jung <i>et al.</i> , 2010 |
| 金奈 | 2007.05.22—31 | PM ₁₀ | 241.0 ± 64.2 | 37.2 ± 15.6 | 27.7 ± 8.8 | Pavuluri <i>et al.</i> , 2010 |

3.4 东海大气气溶胶中二元羧酸的来源分析

3.4.1 相关性分析 东海气溶胶中二元羧酸与常量离子的相关性分析表明,乙二酸和丁二酸与 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 具有很好的相关性,但与 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 和 NO_2^- 的相关性较差.丙二酸与各种常量离子的相关性均较差(表 3).

NO_2^- 常作为机动车尾气一次排放源的指示物(Pitts *et al.*, 1984),二元羧酸与 NO_2^- 相关性较差,表明机动车尾气的一次源排放对东海气溶胶中二元羧酸的贡献很小.

Na^+ 和 Cl^- 常作为海盐源的指示物(Lee *et al.*, 2000).尽管有研究表明,大气中的二元羧酸可来自

海洋源(Rinaldi *et al.*, 2011),但东海大气气溶胶中二元羧酸与 Na^+ 和 Cl^- 的相关关系较差,表明海洋源对东海大气中二元羧酸的贡献很小。

表3 东海大气气溶胶中二元羧酸与主要水溶性离子的相关性分析

Table 3 Correlation analysis of dicarboxylic acids and common ions in the aerosols over the East China Sea

| | 乙二酸 | 丙二酸 | 丁二酸 | Na^+ | NH_4^+ | K^+ | Mg^{2+} | Ca^{2+} | Cl^- | NO_2^- | NO_3^- | SO_4^{2-} |
|--------------------|----------|----------|----------|---------------|-----------------|--------------|------------------|------------------|---------------|-----------------|-----------------|--------------------|
| 乙二酸 | 1 | | | | | | | | | | | |
| 丙二酸 | 0.766 ** | 1 | | | | | | | | | | |
| 丁二酸 | 0.896 ** | 0.758 ** | 1 | | | | | | | | | |
| Na^+ | 0.268 | -0.023 | 0.196 | 1 | | | | | | | | |
| NH_4^+ | 0.665 ** | 0.37 | 0.723 ** | 0.261 | 1 | | | | | | | |
| K^+ | 0.542 ** | 0.113 | 0.533 ** | 0.020 | 0.605 ** | 1 | | | | | | |
| Mg^{2+} | 0.465 * | 0.248 | 0.402 * | 0.913 ** | 0.408 * | 0.084 | 1 | | | | | |
| Ca^{2+} | 0.298 | 0.095 | 0.201 | 0.430 * | 0.137 | 0.220 | 0.420 * | 1 | | | | |
| Cl^- | 0.147 | -0.146 | 0.088 | 0.779 ** | 0.162 | 0.085 | 0.777 ** | 0.139 | 1 | | | |
| NO_2^- | 0.335 | 0.01 | 0.419 * | 0.331 | 0.608 ** | 0.629 ** | 0.360 | -0.022 | 0.306 | 1 | | |
| NO_3^- | 0.556 ** | 0.252 | 0.662 ** | 0.263 | 0.882 ** | 0.513 ** | 0.345 | 0.115 | 0.123 | 0.580 ** | 1 | |
| SO_4^{2-} | 0.772 ** | 0.308 | 0.759 ** | 0.340 | 0.828 ** | 0.790 ** | 0.392 * | 0.355 | 0.160 | 0.620 ** | 0.818 ** | 1 |

注: $n=26$, * $p<0.05$, ** $p<0.01$

以往的研究显示,低分子量的二元羧酸可吸附在碱性的粗颗粒上,如海盐、沙尘和土壤颗粒物(Neusüss *et al.*, 2000; Mochida *et al.*, 2003b; Huang *et al.*, 2006),但二元羧酸与作为海盐和沙尘指示离子的 Na^+ 和 Ca^{2+} 的相关关系较差,表明碱性粗颗粒吸收气体二元羧酸不是东海气溶胶中二元羧酸的主要来源。

对流层大气中的 NO_x 和 VOCs(如:烯烃)是光化学体系的重要物质。 NO_x 主要来自化石燃料燃烧、汽车尾气和生物质燃烧等的排放(Kirchner *et al.*, 2005; Liu *et al.*, 2011);VOCs 主要来自植物释放的自然源和燃料的生产、运输和消耗等的人为源(Guenther *et al.*, 1995; Klimonta *et al.*, 2002)。大气中的 NO_x 和 VOCs 是气溶胶中 NO_3^- 和二元羧酸的气态前体物,OH 自由基可将 NO_x 和烯烃氧化为 NO_3^- 和二元羧酸(Martinelango *et al.*, 2007)。乙二酸与 NO_3^- 有较好的相关性,表明 NO_x 和 VOCs 在大气中二次反应产物的远距离输送是东海大气二元羧酸的主要来源。

K^+ 主要来自生物质燃烧过程,同时该过程还产生二元羧酸(Yamasoe *et al.*, 2000)。东海气溶胶中乙二酸和丁二酸与 K^+ 较好的相关性表明,生物质燃烧过程是东海大气二元羧酸的来源之一。但值得注意的是,生物燃烧过程可能是气溶胶中二元羧酸的一次源,也可能是二次源。Yamasoe 等(2000)报道,生物质燃烧一次排放的气溶胶中乙二酸与 K^+

的比值为 0.03 ~ 0.1。Gao 等(2003)在研究生物质燃烧与气溶胶中二元羧酸的关系时发现,木材燃烧 40 min 后乙二酸与 K^+ 比值从 0.02 增加到 0.25,气溶胶中乙二酸的快速生成主要归因于燃烧释放的有机物的二次反应。东海气溶胶中乙二酸与 K^+ 的比值为 1.58,高于生物质燃烧一次排放的比值,表明生物质燃烧释放的挥发性物质在大气中的二次反应是东海气溶胶中二元羧酸的又一形成途径。

Yao 等(2002)研究发现,香港大气气溶胶中乙二酸、丙二酸和丁二酸与 SO_4^{2-} 的峰值粒径均出现在 0.32 ~ 1 μm ,认为二元羧酸和 SO_4^{2-} 可能具有相似的形成路径。东海气溶胶中乙二酸和丁二酸与 SO_4^{2-} 有很好的相关性,表明它们与 SO_4^{2-} 有相似的来源或形成路径。考虑到气溶胶中 SO_4^{2-} 主要通过液相氧化生成,而最近的研究发现二元羧酸的形成也需要水介质(Carlton *et al.*, 2007; Jiang *et al.*, 2011),因此有机物在液相中氧化生成二元羧酸可能是东海气溶胶中二元羧酸的主要来源。与乙二酸和丁二酸不同,东海气溶胶中丙二酸与 SO_4^{2-} 相关性较差,这可能是由于丙二酸较乙二酸和丁二酸更容易挥发的缘故(Peng *et al.*, 2001a)。乙二酸在含有铵盐的气溶胶中能与水和铵形成氢键,因而液相中的乙二酸铵是不挥发的(Peng and Chan, 2001b)。

总之,机动车尾气和生物质燃烧的一次排放、海洋源的释放及碱性粗颗粒吸收气体二元羧酸等过程对东海气溶胶中二元羧酸的贡献很小,而自然

源和人为源释放的挥发性有机物质在液相中氧化生成二元羧酸的远距离输送可能是东海大气气溶胶中二元羧酸的主要来源。

3.4.2 乙二酸的形成路径 因二元羧酸的一次源(机动车尾气,生物质燃烧)对东海大气气溶胶中乙二酸的贡献很小,故本文近似认为乙二酸的形成均来自挥发性有机物质在液相中的氧化过程.气溶胶中乙二酸通过液相氧化形成的途径主要有 2 个:① 不饱和脂肪酸的氧化:在这个过程中丁二酸被 OH 自由基氧化生成丙二酸,丙二酸进一步被氧化生成乙二酸,因此,乙二酸、丙二酸和丁二酸三者会有很好的相关性,该过程主要发生在海洋大气中(Kawamura and Sakaguchi, 1999);② 烃类化合物(如甲苯、异戊二烯和乙烯)的氧化:氧化过程中会生成乙二醛和乙醛酸等中间产物,这些中间产物在液相中的氧化生成乙二酸,但不生成丙二酸和丁二酸,该过程主要发生在城市大气中(Carlton *et al.*, 2007; Sullivan and Prather, 2007).由于途径①中丙二酸可氧化生成乙二酸,但途径②中,乙二酸的生成过程中不生成丙二酸,因此利用乙二酸和丙二酸的线性关系曲线可分析不同途径对气溶胶中乙二酸的相对贡献.东海大气气溶胶中乙二酸和丙二酸的关系曲线为 $C_{\text{乙二酸}} = 15.7C_{\text{丙二酸}} + 161.3$ ($R^2 = 0.5821$),关系曲线的截距代表经途径②生成的乙二酸浓度,斜率代表途径①中丙二酸生成乙二酸的速率.东海大气气溶胶中乙二酸的浓度为 $397 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$,而通过途径②中乙醛酸等化合物的液相氧化形成的乙二酸的浓度为 $161.3 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$.因此,液相中乙醛酸等化合物氧化形成的乙二酸对东海气溶胶中乙二酸的贡献为 41%,途经①中长链二元羧酸氧化形成的乙二酸对其贡献为 59%.

4 结论(Conclusions)

1) 东海大气气溶胶中乙二酸、丙二酸和丁二酸的浓度分别为 $26.0 \sim 1475.5 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $0.1 \sim 61.4 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $0.1 \sim 132.4 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$,乙二酸在这 3 种二元羧酸中的贡献最大,为 88.3%.气团来源和迁移路径以及气象因素影响气溶胶中二元羧酸的浓度分布.受污染气团影响的气溶胶中二元羧酸的浓度高于受海洋气团影响的二元羧酸浓度.阴雾天气有利于气溶胶中二元羧酸的形成和累积,而降雨对气溶胶中的二元羧酸有明显的清除作用.

2) 东海大气气溶胶中二元羧酸昼夜变化不显

著.空间分布整体呈现近海高、远海低的趋势.与世界其他地区相比较,东海气溶胶中二元羧酸的浓度低于城市大气中的,但高于大洋大气中的.

3) 自然源和人为源释放的挥发性有机物质在液相中氧化是东海大气气溶胶中二元羧酸的主要来源.乙醛酸等的液相氧化生成的乙二酸对东海气溶胶中乙二酸的贡献为 41%,长链二元羧酸液相氧化的贡献为 59%.

4) 机动车尾气和生物质燃烧的一次排放、海洋源的释放及碱性粗颗粒吸收气体二元羧酸等过程不是东海大气气溶胶中二元羧酸的主要来源.

责任作者简介:石金辉,女,博士,教授,主要从事大气环境化学方面的研究工作. E-mail: engroup@ouc.edu.cn.

参考文献(References):

- Aggarwal S G, 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 [J]. *Journal of Geophysical Research*, 113, D14301, doi: 10.1029/2007JD009365
- Biswas K F, Ghauri B M, Husain L. 2008. Gaseous and aerosol pollutants during fog and clear episodes in South Asian urban atmosphere [J]. *Atmospheric Environment*, 42(33): 7775-7785
- Carlton A G, Turpin B J, Altieri K E, *et al.* 2007. Atmospheric oxalic acid and SOA production from glyoxal: Results of aqueous photooxidation experiments [J]. *Atmospheric Environment*, 41: 7588-7602
- Draxler R R, Rolph G D. 2012. HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website [OL]. Silver Spring: NOAA Air Resources Laboratory, <http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>
- Ervens B, Feingold G, Frost G J, *et al.* 2004. A modeling study of aqueous production of dicarboxylic acids: 1. Chemical pathways and speciated organic mass production [J]. *Journal of Geophysical Research*, 109, D15205, doi:10.1029/2003JD004387
- Facchini M C, Mircea M, Fuzzi S, *et al.* 1999. Cloud albedo enhancement by surface-active organic solutes in growing droplets [J]. *Nature*, 410: 257-259
- Gao S, Hegg D A, Hobbs P V, *et al.* 2003. Water-soluble organic components in aerosols with savanna fires in southern Africa: Identification, evolution, and distribution [J]. *Journal of Geophysical Research*, 108 (D13): 8491, doi: 10.1029/2002JD002324
- Guenther A, Hewitt C N, Erickson D, *et al.* 1995. A global model of natural volatile organic compound emissions [J]. *Journal of Geophysical Research*, 100 (D5): 8873- 8892, doi: 10.1029/94JD02950

- Ho K F, Ho S H, Lee S C, *et al.* 2011. Summer and winter variations of carboxylic acids, fatty acids and benzoic acid in PM_{2.5} in Pearl Delta River Region, China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11: 2197-2208
- 黄晓锋, 胡敏, 何凌燕. 2004. 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*, 25(5): 21-25
- Huang X F, Yu J Z, He L Y, *et al.* 2006. Water-soluble organic carbon and oxalate in aerosols at a coastal urban site in China: Size distribution characteristics, sources, and formation mechanism[J]. *Journal of Geophysical Research*, 111: D22212, doi: 10.1029/2006JD007408
- Huebert B J, Bates t, Russell P B, *et al.* 2003. An overview of ACE-Asia: Strategies for quantifying the relationships between Asian aerosols and their climatic impacts [J]. *Journal of Geophysical Research*, 108: 8633, doi:10.1029/2003JD003550
- Jiang Y, Zhuang G, Wang Q. 2011. Characteristics, sources and formation of aerosol oxalate in an Eastern Asia megacity and its implication to haze pollution[J]. *Atmospheric Chemistry Physics Discussions*, 11: 22075-22112
- Jung J, Tsalral B, Kim Y J, *et al.* 2010. Organic and inorganic aerosol compositions in Ulaanbaatar, Mongolia, during the cold winter of 2007 to 2008: Dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids, and α -dicarbonyls[J]. *Journal of Geophysical Research*, 115: D22203, doi:10.1029/2010JD014339.
- Kawamura K, Kaplan I R. 1987. Motor exhaust emissions as primary source for dicarboxylic acids in Los Angeles ambient air [J]. *Environmental Science and Technology*, 21: 105-110
- Kawamura K, Kasukabe H, Barrie L A. 1996. Source and reaction pathways of dicarboxylic acids, ketoacids, and dicarbonyls in arctic aerosols at polar sunrise [J]. *Atmospheric Environment*, 30: 1709-1722
- Kawamura K, Sakaguchi F. 1999. Molecular distribution of water soluble dicarboxylic acids in marine aerosols over the Pacific Ocean including tropics[J]. *Journal of Geophysical Research*, 104: 3501-3509
- Kawamura K, Yasui O. 2005. Diurnal changes in the distribution of dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and dicarbonyls in the urban [J]. *Atmospheric Environment*, 39: 1945-1960
- Kirchner M, Jakobi G, Feicht E, *et al.* 2005. Elevated NH₃ and NO₂ air concentrations and nitrogen deposition rates in the vicinity of a highway in Southern Bavaria[J]. *Atmospheric Environment*, 39: 4531-4542
- Klimonta Z, Streets D G, Gupta S, *et al.* 2002. Anthropogenic emissions of non-methane volatile organic compounds in China[J]. *Atmospheric Environment*, 36(8): 1309-1322
- Lee B K, Hong S H, Lee D S. 2000. Chemical composition of precipitation and wet deposition of major ions on the Korean peninsula[J]. *Atmospheric Environment*, 34: 563-575
- Legrand M, Preunkert S, Oliveira T, *et al.* 2007. Origin of C₂-C₅ dicarboxylic acids in the European atmosphere inferred from year-round aerosol study conducted at a west-east transect[J]. *Journal of Geophysical Research*, 112: D23S07, doi: 10.1029/2006JD008019
- Liu X J, Lei D, Mo J M, *et al.* 2011. Nitrogen deposition and its ecological impact in China: An overview [J]. *Environmental Pollution*, 159: 2251-2264
- Magda C, Wang W, Vermeylen R, *et al.* 2010. Chemical characterisation of marine aerosol at Amsterdam Island during the austral summer of 2006—2007[J]. *Aerosol Science*, 41: 13-22
- Malm W C. 1997. The effects of models of aerosol hygroscopicity on the apportionment of extinction [J]. *Atmospheric Environment*, 31: 1965-1976
- Martinelango P K, Dasgupta P K, Al-Horr R S. 2007. Atmospheric production of oxalic acid/oxalate and nitric acid/nitrate in the Tampa Bay airshed: Parallel pathways [J]. *Atmospheric Environment*, 41: 4258-4269
- Miyazaki Y, S. Aggarwal S G, Singh K, *et al.* 2009. Dicarboxylic acids and water-soluble organic carbon in aerosols in New Delhi, India, in winter: Characteristics and formation processes [J]. *Journal of Geophysical Research*, 114: D19206, doi: 10.1029/2009JD011790
- Mochida M, Kawabata A, Kawamura K, *et al.* 2003a. Seasonal variation and origins of dicarboxylic acids in the marine atmosphere over the western North Pacific [J]. *Journal of Geophysical Research*, 108(D6): 4193, doi:10.1029/2002JD002355
- Mochida M, Umemoto N, Kawamura K, *et al.* 2003b. Bimodal size distribution of C₂-C₄ dicarboxylic acids in the marine aerosols[J]. *Geophysical Research Letters*, 30(13): 1672, doi: 10.1029/2003GL017451
- Myriokefalitakis S, Tsigaridis K, Mihalopoulos N, *et al.* 2011. In-cloud oxalate formation in the global troposphere: a 3-D modeling study [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11: 5761-5782
- Narukawa M, Kawamura K, Takeuchi N, *et al.* 1999. Distribution of dicarboxylic acids and carbon isotopic compositions in aerosols from 1997 Indonesian forest fires[J]. *Geophysical Research Letters*, 26: 3101-3104
- Neusüss C, Pelzing M, Plewka A, *et al.* 2000. A new analytical approach for size-resolved speciation of organic compounds in atmospheric aerosol particles: Method and first results[J]. *Journal of Geophysical Research*, 105: 4512-4527
- Pavuluri C M, Kawamura K, Swaminathan T. 2010. Water-soluble organic carbon, dicarboxylic acids, ketoacids and α -dicarbonyls in the tropical Indian aerosols[J]. *Journal of Geophysical Research*, 115: D11302, doi:10.1029/2009JD012661
- Peng C, Chan M N, Chan C K. 2001a. The hygroscopic properties of dicarboxylic and multifunctional acids: measurements and UNIFAC predictions [J]. *Environmental Science and Technology*, 35: 4495-4501
- Peng C, Chan C K. 2001b. The water cycles of water soluble organic salts of atmospheric importance[J]. *Atmospheric Environment*, 35: 1183-1192
- Pitts Jr J N, Biermann H W, Winer A M, *et al.* 1984. Spectroscopic identification and measurement of gaseous nitrous acid in dilute auto exhaust[J]. *Atmospheric Environment*, 18: 847-854

- Rinaldi M, Decesari S, Carbone C, *et al.* 2011. Evidence of a natural marine source of oxalic acid and a possible link to glyoxal [J]. *Journal of Geophysical Research*, 116: D16204, doi: 10.1029/2011JD015659
- Rolph G D. 2012. Real-time Environmental Applications and Display system (READY) Website [OL]. Silver Spring: NOAA Air Resources Laboratory, <http://ready.arl.noaa.gov>
- 石金辉, 张云, 高会旺, 等. 2011. 东海大气气溶胶的化学特征及来源[J]. *环境科学学报*, 31(8): 1750-1757
- Sullivan R C, Prather K A. 2007. Investigations of the diurnal cycle and mixing state of oxalic acid in individual particles in Asian aerosol outflow[J]. *Environmental Science Technology*, 41: 8062-8069
- Wang G H, Niu S L, Liu C, *et al.* 2002. Identification of dicarboxylic acids and aldehyde of PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols in Nanjing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 36(12): 1941-1950
- Wang H B, Kawamura K, Yamazaki K. 2006. Water soluble dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in the atmospheric aerosols over the Southern Ocean and western Pacific Ocean [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 53: 43-61
- Wang G, Xie M, Hu S, *et al.* 2010. Dicarboxylic acids, metals and isotopic compositions of C and N in atmospheric aerosols from inland China: implications for dust and coal burning emission and secondary aerosol formation [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(13): 6087-6096
- Warneck P. 2003. In-cloud chemistry opens pathway to the formation of oxalic acid in the marine atmosphere [J]. *Atmospheric Environment*, 37: 2423-2427
- Yamasoe M A, Artaxo P, Miguel A H, *et al.* 2000. Chemical composition of aerosol particles from direct emissions of vegetation fires in the Amazon Basin: water soluble species and trace elements [J]. *Atmospheric Environment*, 34: 1641-1653
- Yao X H, Fang M, Chan C K. 2002. Size distributions and formation of dicarboxylic acids in atmospheric particles [J]. *Atmospheric Environment*, 36: 2099—2107