

华南背景山区云中草酸的形成机制及影响因素

蔡晓銮^{1,2,3}, 孙伟^{1,2,3}, 张国华^{1,2,4}, 胡晓东^{1,2,3}, 郭子雍^{1,2,3}, 毕新慧^{1,2,4*}, 王新明^{1,2,4}

1. 中国科学院广州地球化学研究所, 有机地球化学国家重点实验室, 广东省环境资源利用与保护重点实验室, 广东 广州 510640

2. 中国科学院深地科学卓越创新中心, 广东 广州 510640

3. 中国科学院大学, 北京 100049

4. 粤港澳大湾区环境污染过程与控制联合实验室, 广东 广州 510640

摘要: 草酸(C₂)是大气颗粒物中有机物的重要组成部分, 现有研究推测草酸主要来源于云中液相反应, 然而, 关于其云中形成机制的研究较少. 本文系统分析对比了华南背景山区的云水和云间隙颗粒物中二羧酸类物质, 包括直链饱和二羧酸(C₂-C₉)、支链饱和二羧酸(iC₄-iC₆)、不饱和二羧酸[马来酸(M)、富马酸(F)、柠康酸(mM)]以及多官能团羧酸[苹果酸(hC₄)、丙酮酸(Pyr)和乙醛酸(ωC₂)]的浓度分布. 利用随机森林和多元线性回归方法进一步定量评估了草酸前体物、温度及云水性质(云水中液态水含量、pH、化学组成)对云水中草酸形成的影响. 结果表明: ①云水和云间隙颗粒物中草酸的平均浓度分别为431 μg/L和27.28 ng/m³, 分别占直链饱和二羧酸浓度的78.9%和70.0%, 占水溶性有机碳浓度的2.4%和1.1%. ②云水中C₂/总二羧酸类物质(浓度比)与二羧酸类物质浓度比[如C₂/(C₃-C₉)、C₂/(iC₄-iC₆)、C₂/(hC₄+Pyr+ωC₂)和C₂/(M+F+mM)]均呈显著正相关(R²为0.47~0.76, P均小于0.01), 表明C₃-C₉、iC₄-iC₆、hC₄+Pyr+ωC₂和M+F+mM可能是云水中草酸形成的重要前体物. ③前体物对云水中草酸浓度变化贡献最大, 贡献率为79%, 其中hC₄+Pyr+ωC₂是最重要的前体物; 其次是云水性质, 贡献率为20%; 温度的贡献率为1%. 研究显示, 云中过程是草酸形成的重要途径, 其形成过程受前体物、云水性质和温度等因素的影响.

关键词: 草酸; 二羧酸类物质; 液相反应; 有机气溶胶; 云水; 云间隙颗粒物

中图分类号: X513

文章编号: 1001-6929(2022)06-1362-09

文献标志码: A

DOI: 10.13198/j.issn.1001-6929.2022.03.23

Formation Mechanism of Oxalic Acid in Cloud Water and Influencing Factors in Background Mountainous Area of Southern China

CAI Xiaoluan^{1,2,3}, SUN Wei^{1,2,3}, ZHANG Guohua^{1,2,4}, HU Xiaodong^{1,2,3}, GUO Ziyong^{1,2,3}, BI Xinhui^{1,2,4*}, WANG Xinming^{1,2,4}

1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangdong Provincial Key Laboratory of Environmental Protection and Resources Utilization, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

2. CAS Center for Excellence in Deep Earth Science, Guangzhou 510640, China

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

4. Guangdong-Hong Kong-Macao Environmental Pollution Process and Control Laboratory, Guangzhou 510640, China

Abstract: As an important component of organic matter in the atmospheric particles, oxalic acid is considered to be formed from the in-cloud aqueous-phase reactions. However, there is no convincing evidence for the main factors affecting its formation. This paper systematically analyzed the dicarboxylic acids in cloud water and cloud interstitial particles in a mountainous area of southern China, including linear saturated dicarboxylic acids (C₂-C₉), branched dicarboxylic acids (iC₄-iC₆), unsaturated dicarboxylic acids (maleic acid (M), fumaric acid (F), citraconic acid (mM)), and multifunctional carboxylic acids (malic acid (hC₄), pyruvic acid (Pyr) and glyoxylic acid (ωC₂)). The results show that: (1) The concentrations of oxalic acid in cloud water and cloud interstitial particles are 431 μg/L and 27.28

收稿日期: 2021-12-29 修订日期: 2022-03-22

作者简介: 蔡晓銮(1996-), 女, 广东汕头人, caixiaoluan@gig.ac.cn.

* 责任作者, 毕新慧(1973-), 女, 山西侯马人, 研究员, 博士, 博导, 主要从事大气环境化学研究, bixh@gig.ac.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(No.41877307, 42077322); 广东省科技计划项目(No.2020B1212060053)

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.41877307, 42077322); Guangdong Foundation for Program of Science and Technology Research of China (No.2020B1212060053)

ng/m³, respectively, accounting for 78.9% and 70.0% of the total linear saturated dicarboxylic acids, and 2.4% and 1.1% of WSOC (water soluble organic carbon), respectively. (2) The percentage of oxalic acid in the total dicarboxylic substances in cloud water is significantly positively correlated with $C_2/(C_3-C_9)$, $C_2/(iC_4-iC_6)$, $C_2/(hC_4+Pyr+\omega C_2)$ and $C_2/(M+F+mM)$ ($R^2 = 0.47-0.76$, $P < 0.01$), indicating that C_3-C_9 , iC_4-iC_6 , $hC_4+Pyr+\omega C_2$ and $M+F+mM$ are important precursors of oxalic acid in cloud water. (3) The influence of the precursors, temperature, and the properties of cloud water (liquid water content of cloud water, pH, chemical composition) on the variation of oxalic acid is assessed by random forest and multiple linear regression analysis. The results show that the precursors contribute the most (79%) to the variation of oxalic acid, among which $hC_4+Pyr+\omega C_2$ are the major precursors. The second is the properties of cloud water, accounting for 20%, while the influence of temperature is 1%. The results show that the in-cloud process is an important pathway for the formation of oxalic acid, and its formation process is affected by factors such as precursors, cloud water properties and temperature.

Keywords: oxalic acid; dicarboxylic substances; aqueous reaction; secondary organic aerosol; cloud water; cloud interstitial particulate

草酸 (C_2) 是大气有机气溶胶的重要组成部分, 是全球范围内浓度最高的二羧酸^[1-3], 也是 WSOC(水溶性有机碳) 的重要组分^[4]. 观测结果^[5-6] 表明, 草酸最高可占 WSOC 的 3%. 草酸对气溶胶酸度、吸湿性、成云活性和二次有机气溶胶的生成有显著影响^[7]. 此外, 草酸对过渡金属铁以及金属钙的溶解度、光化学活性和生物可利用性等也有较大影响^[8-9].

目前, 已有研究在城市^[10]、高山^[11]、海洋^[2]、极地^[12] 和农村/郊区^[13] 等环境测定了气溶胶中的草酸. 尽管草酸可以来自一次源, 如生物质燃烧^[14]、汽车尾气^[15] 和自然海洋源^[16], 但其主要还是通过二次氧化途径生成^[17], 其中液相氧化是草酸生成的重要途径^[18]. 影响草酸液相生成的前体物主要有直链饱和和二羧酸 (C_2-C_9)、支链饱和和二羧酸 (iC_4 , 甲基丙二酸) 和多官能团羧酸 [苹果酸 (hC_4)、丙酮酸 (Pyr) 和乙醛酸 (ωC_2)] 等^[19-20].

研究^[21] 发现, 云内氧化是草酸形成的主要途径. Sorooshian 等^[22] 通过飞机观测发现, 云间隙颗粒物中草酸盐的浓度比无云颗粒物高. 在我国泰山^[23]、香港大帽山^[24] 等地区的云水中均检测到二羧酸类物质. Zhang 等^[17] 也发现, 中国大陆云中液相过程对草酸生成的重要性. 实验室模拟研究^[7,14,25-28] 发现, 云水的液态水含量、温度, 云水/颗粒物中 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 Ca^{2+} 和水溶性铁等物质的浓度, 以及云水/颗粒物的 pH 等均会影响草酸的形成.

华南地区云覆盖率平均值为 69.46%^[29], 远高于华北地区^[30]. 笔者所在团队通过单颗粒气溶胶质谱在华南背景山区在线观测了无云期间和云事件期间颗粒的混合状态, 定性地发现了云中液相反应可以促进草酸的形成, 特别是在老化的生物质燃烧颗粒和含铁颗粒上^[31]. 但是, 云中过程形成的草酸浓度究竟有多高, 影响草酸形成的主要因素有哪些, 目前还缺乏认识.

因此, 该研究在华南背景山区采集了云间隙颗粒

物样品和云水样品, 采用 GC-MS (气相色谱-质谱仪) 测定了样品中的草酸及其可能的前体物, 通过对比同一时段采集的云水和云间隙颗粒物, 研究云过程对草酸生成的影响, 探讨影响云中草酸形成的主要因素, 以为深入认识草酸的大气化学过程提供数据支撑.

1 材料与方法

1.1 样品采集

采样地点位于广东省韶关市天井山观测站 ($112^\circ 53' 56'' E$ 、 $24^\circ 41' 56'' N$, 海拔 1 690 m), 该站点远离人为活动源, 主要受当地生物源排放和长距离传输的影响. 采样时间为 2020 年 11 月 14 日—12 月 2 日. 采样期间风速、相对湿度和温度分别为 0.6~7.8 m/s、62.0%~93.4% 和 1.3~18.2 °C. 采样期间, 云事件 5 次, 共采集云水样品 31 个、云间隙颗粒物样品 8 个.

云水样品使用 CASCC2 云雾水收集器 (Colorado State University, 美国) 采集^[32]. 云事件的判别标准: 能见度 ≤ 200 m, 相对湿度 $\geq 95\%$, 且无降雨. 采样过程中, 采样器后方的风扇驱动云滴进入采样器, 在特氟龙绳上凝结, 凝结的云水通过采样器底部的特氟龙管流入预先清洗好的样品瓶中. 采样后的云水样品立即通过 0.22 μm 的石英滤膜过滤以去除不溶性组分, 云水的 pH 通过 pH 计 (Mettler Toledo, 瑞士) 测定, 随后放入 -20 °C 冰箱中待分析.

采样过程中云水的液态水含量的计算公式:

$$LWC = \Delta m / (\Delta t \times \eta \times Q) \quad (1)$$

式中: LWC 为液态水含量, g/m^3 ; Δm 为样品的质量, g ; Δt 为采样的间隔, min ; η 为采样效率, %, 对粒径大于 3.5 μm 的云滴, η 取 86%; Q 为 CASCC2 云雾水收集器的流量, 该研究中取 5.8 m^3/min .

云事件期间, 同时使用流量为 300 L/min 的采样器 (PM-PUF-300 型, 广州铭野环保科技有限公司) 收集云间隙 $PM_{2.5}$ 颗粒. 在采集之前, 所用的石英滤膜 (Whatman, 英国) 在马弗炉中 450 °C 下焙烧 4 h, 以去

除潜在的有机物干扰。

1.2 样品分析

1.2.1 草酸及其他二羧酸类物质的分析方法

该文分析的目标化合物包括直链饱和二羧酸 ($C_2\sim C_9$)、支链饱和二羧酸 ($iC_4\sim iC_6$)、不饱和二羧酸 [马来酸 (M)、富马酸 (F)、柠康酸 (mM)]、多官能团羧酸 [苹果酸 (hC_4)、丙酮酸 (Pyr) 和乙醛酸 (ωC_2)]。分析方法参考文献 [33-34]。

试验前将置于 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 的云水样品取出, 常温下解冻; 每个云水样品各取 20 mL, 分别加入 2 μL 1 000 mg/L 的氘代己二酸溶液 (上海麦克林生化科技有限公司)。对于颗粒物样品, 取 30 cm^2 的滤膜置于样品瓶中, 加入 2 μL 1 000 mg/L 的氘代己二酸溶液和 15 mL 的 Milli-Q 超纯水, 用超声仪 (KQ-500DE 型, 昆山市超声仪器有限公司) 超声萃取 15 min, 重复 3 次。所得的颗粒物萃取液与云水样品的后续处理步骤一致, 即用旋转蒸发仪 (R-300 型, Buchi, 瑞士) 旋蒸至 0.3 mL 左右; 随后, 将旋蒸后的溶液转移至 2 mL 进样瓶, 用氮吹仪 (BF-2000 型, 北京八方世纪科技有限公司) 吹干后加入 100 μL 的 N,O-双 (三甲基硅烷基) 三氟乙酰胺 (含 1% 的三甲基氯硅烷) 和 20 μL 的吡啶, 在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 1 h; 然后, 将进样瓶冷却至室温, 加入内标物质六甲基苯 (上海阿拉丁生化科技股份有限公司); 最后, 用正己烷定容至 1 mL, 待测。

使用 GC-MS (7890A-5979C 型, Agilent, 美国) 测定样品中的二羧酸类物质。色谱条件: 使用 DB-5MS 石英毛细管柱 (0.25 $\text{mm}\times 30\text{ m}$, 0.25 μm , Agilent, 美国)。升温程序设置为初始温度 $70\text{ }^\circ\text{C}$, 保持 2 min, 以 $2.5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 $120\text{ }^\circ\text{C}$, $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 $220\text{ }^\circ\text{C}$, $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 $300\text{ }^\circ\text{C}$, 之后保持 5 min, 总分析时间为 41 min。以高纯氮气为载气, 进样方式为不分流进样。质谱条件: 离子源为电子轰击源 (EI, 70 eV); 质谱扫描范围为 $m/z=50\sim 550$ 。

1.2.2 质量控制与质量保证

采用的回收率指示物为氘代己二酸。其他标准品包括草酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸 (上海安谱实验科技股份有限公司), 甲基丙二酸、甲基丁二酸、甲基戊二酸、M、F、mM、Pyr、 ωC_2 (Sigma-Aldrich, 美国) 和 hC_4 (成都埃法生物科技有限公司)。GC-MS 仪器内标为六甲基苯, 溶剂有甲醇、正己烷 (上海麦克林生化科技有限公司) 和超纯水 (电导率为 $18.25\text{ M}\Omega/\text{cm}$)。

对基质空白 (空白滤膜和空白超纯水) 和溶剂空白进行超声萃取、衍生化和 GC-MS 仪器分析, 结果

显示, 基质空白所测结果与溶剂空白一致, 说明基质对该文的分析方法没有影响。

用溶剂空白加标样的结果来计算各二羧酸类物质的回收率, 共设置 2 个浓度梯度 (0.4 和 2.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$), 结果表明, 除草酸回收率在 75% 外, 其余二羧酸类物质的回收率可在 80% 以上。重复性试验表明, 分析标准偏差均小于 8%, 所有样品中回收率指示物氘代己二酸的回收率均在 70% 以上, 所以该研究所有数据没有经过回收率校正。

1.2.3 总碳分析仪测定水溶性有机碳

使用 TOC 分析仪 (TOC-V 型, Shimadzu, 日本) 测定云水样品和间隙颗粒水提取液样品中的 WSOC。采样前向样品中加入一滴磷酸以去除无机碳。试验数据均考虑了空白值的校正, 所使用的 TOC 分析仪检测限为 0.004 mg/L。

1.2.4 水溶性离子和金属离子的测定

研究使用带有抑制型电导率检测器和 Metrosep C4-150/4.0 色谱柱的离子色谱 (IC, 883 Basic IC plus 型, Metrohm, 瑞士) 测定样品中的水溶性离子。其中, 阴离子用 Metrosep A Supp-150/4.0 6.1006.520 分离柱 (150 $\text{mm}\times 4.0\text{ mm}$) 和 Metrosep RP2 6.1011.030 保护柱 (1.0 $\text{mm}\times 3.5\text{ mm}$), 阳离子用 Metrosep C4-150/4.0 6.1050.410 分离柱 (100 $\text{mm}\times 4.0\text{ mm}$)。测定的阳离子包括 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} , 阴离子包括 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-} 。云水中水溶性元素分析采用电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS, iCap Qc 型, Thermofisher, 美国), 包括 Na、Mg、Al、P、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Rb、Sr、Mo、Cd、Cs、Ba 和 Pb。由于该文重点关注的是二次液相过程对草酸形成的影响, 因此, 根据文献仅选取了 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Ca^{2+} 和 Fe 组分, 讨论其对草酸的影响。试验数据均考虑了空白值的校正。

1.2.5 多元线性回归和随机森林方法

多元线性回归和随机森林可以明确描述预测变量和响应变量 (即回归变量) 之间的关系。为了确定决定云水中影响草酸浓度变化的关键因素, 在 Rstudio 中使用 “randomForest” 包运行随机森林模型。将云水中以下物质的浓度, 如 $hC_4+\text{Pyr}+\omega C_2$ 、 $C_3\sim C_9$ 、 $iC_4\sim iC_6$ 、 $\text{NH}_4^++\text{SO}_4^{2-}+\text{NO}_3^-$ 、M+F、 Ca^{2+} 、Fe, 以及液态水含量 (LWC)、pH 和环境温度输入模型作为云水中草酸浓度变化的预测因子。模型输出结果中的 “IncNodePurity” 代表了每个变量对分类树每个节点上观测值异质性的影响, 该值越大表明预测变量的重要性越高。同样, 在 Rstudio 中使用多元线性回归方

法得到每个影响因素的 R^2 , 代表了每个变量对云水中草酸浓度变化的解释度, 可以用来定量每个影响因素对草酸浓度变化的贡献. 该研究中多元线性回归与随机森林方法是独立使用的.

2 结果与讨论

2.1 云水和云间隙颗粒物中草酸及其他二羧酸类物质的分布特征

云水和云间隙颗粒物中二羧酸类物质浓度的分布特征如表1所示. 为方便对比, 表格中的浓度均归一化为大气浓度. 由表1可见, 采样期间云水和云间隙颗粒物中草酸浓度分别为 (44.53 ± 27.60) 和

$(27.28 \pm 14.47) \text{ ng/m}^3$, 其他二羧酸类物质浓度的总和分别为 (27.28 ± 15.71) 和 $(68.92 \pm 32.45) \text{ ng/m}^3$. 从草酸在云水中的液相浓度来看, 华南背景山区的草酸浓度 ($431 \mu\text{g/L}$) 高于阿尔卑斯山 ($170 \mu\text{g/L}$)^[35], 低于泰山 ($2080 \mu\text{g/L}$)^[23] 和大帽山 ($677 \mu\text{g/L}$)^[24]. 云水中草酸浓度最高, 其次是 C_4 、Pyr 和 hC_4 , 这四者浓度之和占云水中二羧酸类物质总浓度的 80%; 云间隙颗粒物中草酸浓度也最高, 其次是 Pyr、 ωC_2 和 hC_4 , 这四者浓度之和占颗粒物中二羧酸类物质总浓度的 66%. 云水中和云间隙颗粒物中草酸分别占直链饱和二羧酸的 78.9% 和 70.0%, 占水溶性有机碳的 2.4% 和 1.1%.

表1 2020年冬季华南背景山区中云水和云间隙颗粒物中二羧酸类物质的浓度
Table 1 Concentrations of dicarboxylic substances in cloud water and cloud interstitial particles in the background mountainous area of southern China in winter in 2020

化合物	云水中浓度($n=31$)		云间隙颗粒物中浓度($n=8$)		
	平均值 \pm 标准差	范围	平均值 \pm 标准差	范围	
直链饱和二羧酸	草酸(C_2)	44.53 ± 27.60	3.36~114.56	27.28 ± 14.47	12.60~57.51
	丙二酸(C_3)	1.65 ± 0.95	0.38~4.33	2.10 ± 3.24	BDL~8.51
	丁二酸(C_4)	7.92 ± 5.48	0.70~19.85	6.36 ± 2.95	2.98~11.49
	戊二酸(C_5)	1.23 ± 1.40	BDL~6.98	1.82 ± 0.70	0.88~3.05
	己二酸(C_6)	0.57 ± 0.7	BDL~3.81	1.41 ± 1.03	BDL~3.48
	庚二酸(C_7)	0.54 ± 0.93	BDL~2.98	BDL	—
	辛二酸(C_8)	0.00 ± 0.02	BDL~0.12	BDL	—
	壬二酸(C_9)	0.02 ± 0.06	BDL~0.22	BDL	—
	小计	56.42 ± 34.01	5.34~140.67	38.98 ± 17.73	18.46~68.78
支链饱和二羧酸	甲基丙二酸(iC_4)	1.51 ± 0.76	0.46~4.00	BDL	—
	甲基丁二酸(iC_5)	1.56 ± 0.87	0.56~3.73	3.84 ± 1.86	1.97~7.75
	甲基戊二酸(iC_6)	1.06 ± 0.58	BDL~2.64	2.14 ± 2.38	BDL~5.18
	小计	4.13 ± 2.01	1.25~9.44	5.98 ± 2.25	3.07~9.04
不饱和二羧酸	顺丁烯二酸[马来酸(M)]	1.64 ± 1.86	BDL~7.02	4.39 ± 1.67	2.01~7.32
	反丁烯二酸[富马酸(F)]	1.34 ± 0.62	0.59~3.61	5.77 ± 3.65	2.69~13.78
	甲基顺丁烯二酸[柠康酸(mM)]	1.42 ± 0.94	0.41~4.33	5.16 ± 2.48	2.70~10.66
	小计	4.39 ± 3.25	1.11~13.86	15.33 ± 7.51	7.40~31.76
多官能团羧酸	2-羟基丁二酸[苹果酸(hC_4)]	2.45 ± 1.17	BDL~4.80	10.72 ± 6.11	5.16~24.07
	丙酮酸(Pyr)	2.64 ± 2.11	BDL~6.31	14.00 ± 8.40	6.69~32.52
	乙醛酸(ωC_2)	1.77 ± 0.87	1.01~5.35	11.20 ± 7.49	4.82~27.82
	小计	6.87 ± 3.40	1.11~13.23	35.91 ± 21.97	16.67~84.41
二羧酸类物质总浓度	71.81 ± 40.38	11.92~177.20	96.20 ± 45.85	49.39~192.69	

注: BDL 为低于检出限; —表示未检出.

已有研究^[23] 主要报道了云水中二羧酸类物质的浓度, 没有对比其在云水和云间隙颗粒物中浓度的差异. 该文采用二羧酸类物质浓度在云水(归一化为在大气中的浓度)和云间隙颗粒物中浓度的比值来评估云中过程对不同二羧酸类物质的影响. 由图1可见: 云水中草酸和 C_4 的浓度高于云间隙颗粒物中, 而其他二羧酸类物质则呈相反的特征; ωC_2 浓度在云水和

云间隙颗粒物中的差异较大, 可能是由于 ωC_2 在云水中更多地被转化; 此外, iC_5 、 iC_6 、mM、F 和 M 等在云水中的浓度也明显低于在云间隙颗粒物中, 说明这些物质很可能是云水中草酸形成的前体物.

2.2 云水中草酸的形成机制

通过比较草酸在直链饱和二羧酸 ($\text{C}_2\sim\text{C}_9$)、总二羧酸类物质和 WSOC 中的占比, 可以评估云中液相

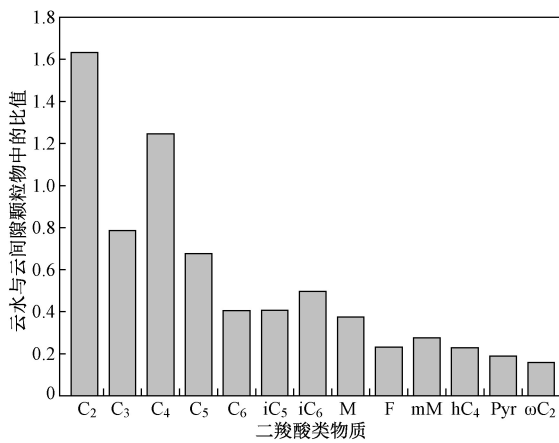


图 1 云水与云间隙颗粒物中二羧酸类物质浓度的比值

Fig.1 The ratio of the concentrations of dicarboxylic substances in cloud water to those in cloud interstitial particles

过程对草酸形成的重要性. 由图 2 可见, 5 个云事件的云水中 $C_2/(C_2\sim C_9)$ (浓度比, 下同)、 C_2 /总二羧酸类物质 (浓度比, 下同) 和 C_2 -C/WSOC (草酸中的碳浓度在水溶性总有机碳浓度中的占比, 下同) 均高于云间隙颗粒物中高, 这 3 个比值的范围在云水中分别为 75.5%~87.7% (平均值为 81.4%)、49.4%~72.0% (平均值为 59.4%)、2.1%~2.9% (平均值为 2.4%), 在云间隙颗粒物中分别为 57.0%~70.0% (平均值为 64.1%)、23.0%~28.7% (平均值为 25.3%)、0.3%~2.4% (平均值为 1.1%), 说明相对于云间隙颗粒物, 云中过程促进

了草酸的形成.

为进一步探究云水中草酸的形成机制, 笔者分析了草酸与二次无机离子的相关性. 云水中草酸浓度与 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 浓度均呈正相关 (R^2 为 0.29~0.59, P 均小于 0.01), 表明它们的形成机制可能类似, 即均通过二次反应形成^[36-38]. 有研究^[39]发现, 直链饱和二羧酸 $HOOC(CH_2)_nCOOH$ 的逐步液相氧化可以生成 $HOOC(CH_2)_{n-1}COOH$, 最终生成草酸. 其中, C_4 可以与羟基自由基发生脱羧反应先形成 C_3 , 再形成草酸. M 可以发生水合反应或 C_4 发生羟基化反应先生成 hC_4 , 再氧化生成草酸^[19]. 中间体 ωC_2 和 Pyr 光化学氧化的终产物也是草酸^[10].

该文利用物质浓度比 [$C_2/(C_3\sim C_9)$ 、 $C_2/(iC_4\sim iC_6)$ 、 $C_2/(M+F+mM)$ 和 $C_2/(hC_4+Pyr+\omega C_2)$] 来分析草酸的液相生成机制. 由图 3 可见, 云水中 C_2 /总二羧酸类物质与 $C_2/(C_3\sim C_9)$ 、 $C_2/(iC_4\sim iC_6)$ 、 $C_2/(hC_4+Pyr+\omega C_2)$ 均呈显著正相关 (R^2 为 0.47~0.63, P 均小于 0.01), 说明 $C_3\sim C_9$ 、 $iC_4\sim iC_6$ 、 $hC_4+Pyr+\omega C_2$ 可能是云水中草酸的重要前体物, 与已有研究结果^[19-20]一致. 除此之外, C_2 /总二羧酸类物质与 $C_2/(M+F+mM)$ 相关性 ($R^2=0.76, P<0.01$) 也较好, 说明 F 、 mM 和 M 也可能是云中草酸的重要前体物. 类似地, 云间隙颗粒物中的 C_2 /总二羧酸类物质与 $C_2/(iC_4\sim iC_6)$ 、 $C_2/(hC_4+Pyr+\omega C_2)$ 和 $C_2/(M+F+mM)$ 的相关性 (R^2 为 0.61~0.93, P 均小于 0.05) 均较好, 但与 $C_2/(C_3\sim C_9)$ 的相关性 ($R^2=0.04, P<0.7$) 较弱. 云水和云间隙颗粒物的差异表明, 草酸

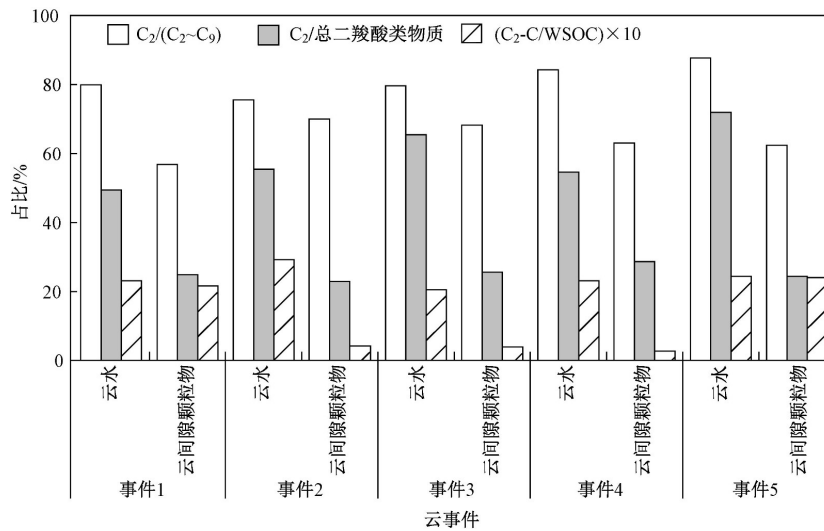


图 2 5 个云事件的云水和云间隙颗粒物中草酸在直链饱和二羧酸 ($C_2\sim C_9$)、总二羧酸类物质和水溶性有机碳 (WSOC) 中的占比

Fig.2 The percentage of oxalic acid in linear dicarboxylic substances, total dicarboxylic substances and water soluble organic carbon (WSOC) in cloud water and interstitial particles during five cloud events

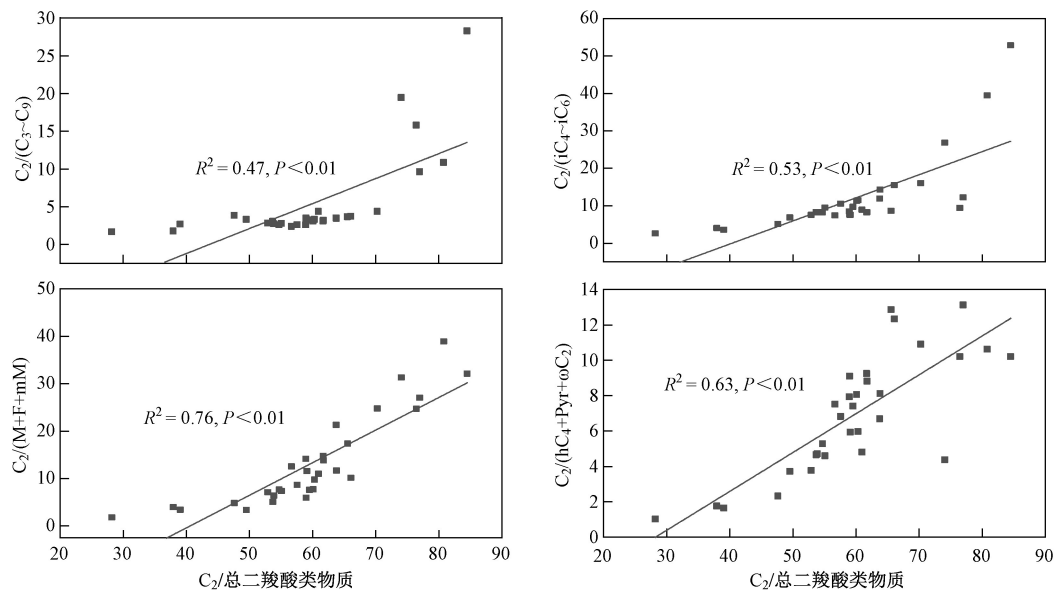


图 3 云水中 C_2 /总二羧酸类物质与 $C_2/(C_3\sim C_9)$ 、 $C_2/(iC_4\sim iC_6)$ 、 $C_2/(M+F+mM)$ 和 $C_2/(hC_4+Pyr+\omega C_2)$ 的相关性分析

Fig.3 Correlation analyses between C_2 /total dicarboxylic substances and $C_2/(C_3\sim C_9)$, $C_2/(iC_4\sim iC_6)$, $C_2/(M+F+mM)$ and $C_2/(hC_4+Pyr+\omega C_2)$ in cloud water

在不同含水量颗粒物上的形成机制可能存在一定差异。

2.3 云水中草酸浓度变化的影响因素

通常前体物、气象条件和云水性质均可以影响云中草酸的形成. 为探究影响云水中草酸浓度变化的主要因素, 该研究对 LWC、pH、温度与草酸、前体物以及草酸与前体物的比值进行了相关性分析. 结果表明, 云水中草酸与 LWC 与 pH 均没有显著相关性, Cheng 等^[25] 研究也发现, 草酸与 LWC 之间没有显著相关性; 但 Meng 等^[11] 研究表明, 草酸的浓度与气溶胶的 pH 密切相关, 高酸性条件下有利于草酸的形成. 此外, 草酸与环境温度通常存在一定正相关, 高温季节会促进草酸的液相氧化生成^[40]. 由图 4 可见, 草酸与温度呈显著正相关 ($R^2=0.41, P<0.01$). 但值得说明

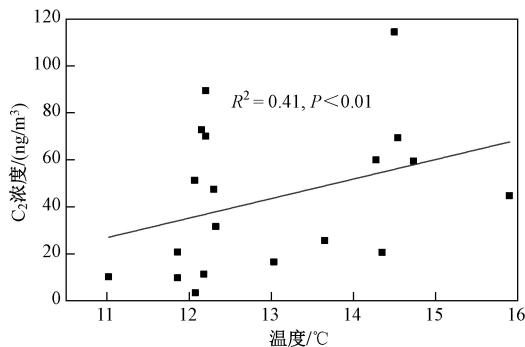


图 4 云水中草酸浓度与温度的相关性

Fig.4 Correlation analyses between oxalic acid and temperature in cloud water

的是, 由于该研究采样时间主要集中在冬季, 采样期间云水的 LWC [$(0.12\pm 0.04)g/m^3$]、pH (4.28 ± 0.40) 和温度 [$(12.9\pm 1.4)^\circ C$] 相对变化均较小. 因此, 未来还需要更多的观测去深入探讨其对草酸形成的影响.

LWC 与前体物 $C_3\sim C_9$ 、 $iC_4\sim iC_6$ 、 $M+F+mM$ 、 $hC_4+Pyr+\omega C_2$ 的浓度均呈弱正相关 (R^2 为 0.16~0.35, P 均小于 0.05), 说明 LWC 的增加将有利于草酸前体物的生成. 而 pH 与草酸的前体物浓度没有显著相关性. 研究^[41] 表明, 前体物 C_3 、 C_4 和 C_5 浓度与温度均存在显著相关性, 但笔者研究中温度只与 $iC_4\sim iC_6$ 浓度呈显著正相关 ($R^2=0.39, P<0.01$). 前体物向草酸的转化同样也受到环境条件的影响. 相关性分析表明, LWC 与 $C_2/(C_3\sim C_9)$ 、 $C_2/(iC_4\sim iC_6)$ 、 $C_2/(M+F+mM)$ 、 $C_2/(hC_4+Pyr+\omega C_2)$ 均呈弱负相关 (R^2 为 0.21~0.43, P 均小于 0.01), pH 与 $C_2/(C_3\sim C_9)$ 、 $C_2/(iC_4\sim iC_6)$ 、 $C_2/(M+F+mM)$ 、 $C_2/(hC_4+Pyr+\omega C_2)$ 也均呈弱负相关 (R^2 为 0.14~0.39, P 均小于 0.05), 说明 LWC 的降低和酸度的增加将有利于前体物向草酸的转化. 与 Sorooshian 等^[42] 研究结果不同, 其发现 LWC 的增加会使溶液 pH 上升, pH 的上升有利于 ωC_2 向草酸的转化. 温度与 $C_2/(C_3\sim C_9)$ 、 $C_2/(iC_4\sim iC_6)$ 、 $C_2/(M+F+mM)$ 和 $C_2/(hC_4+Pyr+\omega C_2)$ 均不存在显著相关性, 与 Sorooshian 等^[42] 发现温度会促进 ωC_2 向草酸转化的结果不同. 这可能是由于实际环境是一个非常复杂的体系, 环境因子对前体物及其转化的影响机制复杂, 不同环境下

的关键影响因子也不同,同时也可能存在非线性影响机制. LWC、pH、温度对草酸前体物及其转化的影响机制还需要更加深入、细致的研究.

此外,有研究^[43]表明, Ca^{2+} 和水溶性 Fe 在液相中可以与草酸形成稳定络合物,络合物的光解是大气草酸的重要汇^[28]. 但笔者研究云水中 Ca^{2+} 浓度与草酸浓度相关性较弱 ($R^2=0.13$, $P<0.05$), 同时没有发现水溶性 Fe 浓度与草酸及其前体物浓度有显著相关性.

通过随机森林和多元线性回归这2种方法来定量云水中前体物、温度和云水性质对草酸浓度变化的贡献. 由图5可见,在随机森林中这些影响因素对云水中草酸浓度变化的可解释度为65%,多元线性

回归的结果与随机森林结果一致,输入的影响因素对云水中草酸浓度变化的可解释度为99%. 从多元线性回归方法的结果可知,前体物 $\text{hC}_4+\text{Pyr}+\omega\text{C}_2$ 、 $\text{C}_3\sim\text{C}_9$ 和 $\text{iC}_4\sim\text{iC}_6$ 的浓度对草酸浓度变化的贡献率较大,分别为38%、22%和14%,其次是前体物 M 和 F 浓度 (mM 与其他影响因素存在严重共线性,因此该研究没有涉及 mM), F 和 M 浓度对草酸浓度变化的贡献率为6%,所有涉及的前体物 ($\text{C}_3\sim\text{C}_9$ 、 $\text{iC}_4\sim\text{iC}_6$ 、 $\text{hC}_4+\text{Pyr}+\omega\text{C}_2$ 、M+F) 浓度对草酸浓度变化的贡献最大,为79%. 第二大贡献者是云水性质,对草酸浓度变化的贡献率约20%. 温度对草酸浓度变化的贡献率仅为1%.

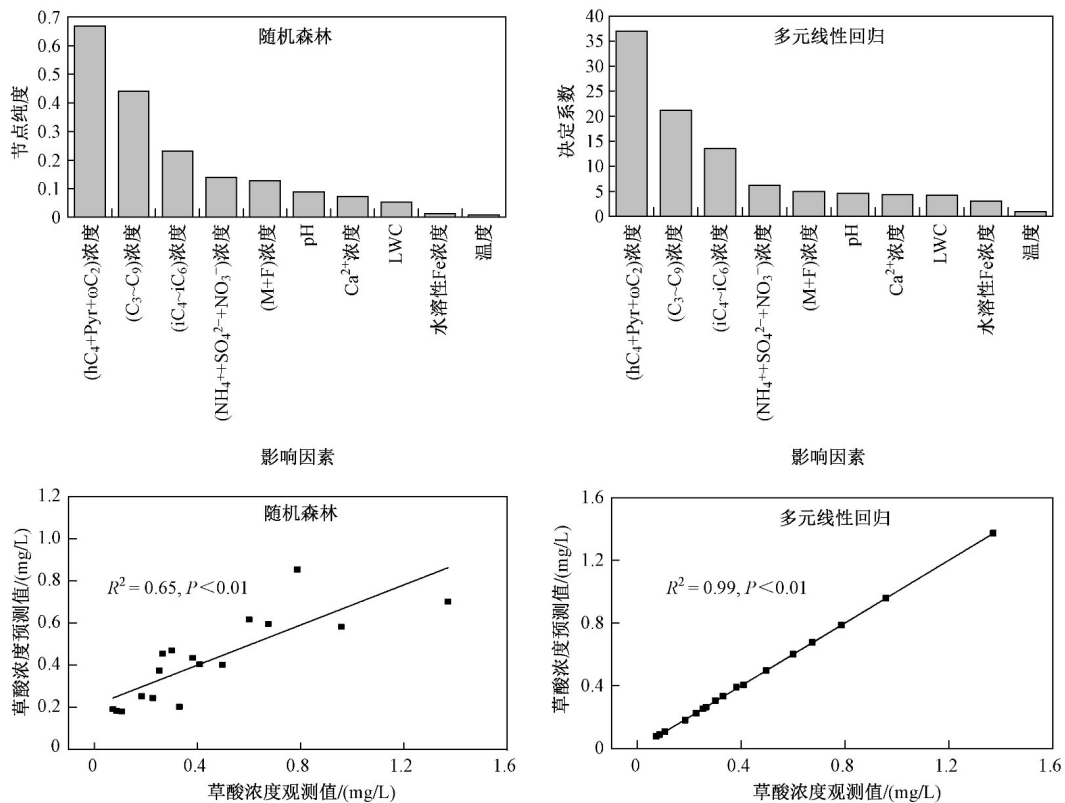


图5 影响云水中草酸形成的因素和云水中草酸浓度预测值与观测值的相关性分析

Fig.5 Ordination of factors influencing the formation of oxalic acid in cloud water and correlation analyses of oxalic acid in cloud water between the observed values and the predicted values

该文通过相关性分析并结合随机森林和多元线性回归分析,证明华南背景山区云水中的草酸主要是通过多官能团羧酸 ($\text{hC}_4+\text{Pyr}+\omega\text{C}_2$) 的氧化形成,其次直链饱和二羧酸 ($\text{C}_3\sim\text{C}_9$)、支链饱和二羧酸 ($\text{iC}_4\sim\text{iC}_6$) 以及不饱和二羧酸 (M、F) 对草酸浓度变化的贡献率为20%. 随机森林和多元线性回归分析均表明, LWC 与 pH 对云水中草酸浓度变化的影响相当,而水溶性 Fe 离子浓度和温度对草酸浓度变化的影响均较小. 由图5可见,随机森林和多元线性回归预测的云水中

草酸浓度与观测值拟合结果的相关系数 (R^2) 分别达0.65和0.99,说明利用这些因素可以很好地解释云水中草酸的浓度变化.

3 结论

a) 华南背景山区云水和云间隙颗粒物中草酸的浓度分别为 $431\ \mu\text{g/L}$ 和 $27.28\ \text{ng/m}^3$, 分别占直链饱和二羧酸总浓度的78.9%和70.0%,占WSOC浓度的2.4%和1.1%.

b) 云水中草酸在 $C_2 \sim C_9$ 、总二羧酸类物质和 WSOC 中的占比高于在云间隙颗粒物中, 表明云中过程促进了草酸的形成. 云水中 C_2 /总二羧酸类物质与 $C_2/(C_3 \sim C_9)$ 、 $C_2/(iC_4 \sim iC_6)$ 、 $C_2/(M+F+mM)$ 和 $C_2/(hC_4+Pyr+\omega C_2)$ 的相关性均较好.

c) $C_3 \sim C_9$ 、 $iC_4 \sim iC_6$ 、 $M+F+mM$ 和 $hC_4+Pyr+\omega C_2$ 是云水中草酸形成的重要前体物. 随机森林以及多元线性回归分析表明前体物, 尤其是多官能团羧酸 ($hC_4+Pyr+\omega C_2$) 对云水中草酸浓度变化的贡献率 (约 79%) 最大; 其次是云水性质, 贡献率为 20%, 而温度的贡献率为 1%.

参考文献 (References):

- [1] ZHAO W, KAWAMURA K, YUE S, et al. Molecular distribution and compound-specific stable carbon isotopic composition of dicarboxylic acids, oxocarboxylic acids and dicarbonyls in $PM_{2.5}$ from Beijing, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, 18(4):2749-2767.
- [2] YANG J, ZHAO W Y, WEI L F, et al. Molecular and spatial distributions of dicarboxylic acids, oxocarboxylic acids, and α -dicarbonyls in marine aerosols from the South China Sea to the eastern Indian Ocean [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2020, 20(11):6841-6860.
- [3] 牛红云, 陈洁, 王格慧, 等. 南京市大气气溶胶中二元羧酸昼夜变化研究 [J]. *环境科学研究*, 2005, 18(6):23-26.
- NIU H Y, CHEN J, WANG G H, et al. Diurnal and nocturnal variations of dicarboxylic acids in fine atmospheric aerosols in Nanjing [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2005, 18(6):23-26.
- [4] 许士玉, 胡敏. 气溶胶中的水溶性有机物研究进展 [J]. *环境科学研究*, 2000, 13(1):50-53.
- XU S Y, HU M. The advances of water soluble organic compounds in atmospheric particles [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2000, 13(1):50-53.
- [5] KAWAMURA K, BIKKINA S. A review of dicarboxylic acids and related compounds in atmospheric aerosols: molecular distributions, sources and transformation [J]. *Atmospheric Research*, 2016, 170:140-160.
- [6] FENG J L, GUO Z G, ZHANG T R, et al. Source and formation of secondary particulate matter in $PM_{2.5}$ in Asian continental outflow [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2012, 117(D3):D03302.
- [7] ERVENS B, TURPIN B J, WEBER R J. Secondary organic aerosol formation in cloud droplets and aqueous particles (aqSOA): a review of laboratory, field and model studies [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, 11(21):11069-11102.
- [8] JOHNSON M S, MESKHIDZE N. Atmospheric dissolved iron deposition to the global oceans: effects of oxalate-promoted Fe dissolution, photochemical redox cycling, and dust mineralogy [J]. *Geoscientific Model Development*, 2013, 6(4):1137-1155.
- [9] DROZD G, WOO J, HÄKKINEN S A K, et al. Inorganic salts interact with oxalic acid in submicron particles to form material with low hygroscopicity and volatility [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, 14(10):5205-5215.
- [10] ZHAO W Y, REN H, KAWAMURA K, et al. Vertical distribution of particle-phase dicarboxylic acids, oxoacids and α -dicarbonyls in the urban boundary layer based on the 325 m tower in Beijing [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2020, 20(17):10331-10350.
- [11] MENG J J, WANG G H, HOU Z F, et al. Molecular distribution and stable carbon isotopic compositions of dicarboxylic acids and related SOA from biogenic sources in the summertime atmosphere of Mt. Tai in the North China Plain [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, 18(20):15069-15086.
- [12] KAWAMURA K, KASUKABE H, BARRIE L A. Secondary formation of water-soluble organic acids and α -dicarbonyls and their contributions to total carbon and water-soluble organic carbon: photochemical aging of organic aerosols in the Arctic spring [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2010, 115(D21):D21306.
- [13] VAN-PINXTEREN D, NEUSÜB C, HERRMANN H. On the abundance and source contributions of dicarboxylic acids in size-resolved aerosol particles at continental sites in central Europe [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, 14(8):3913-3928.
- [14] ZHU Y H, YANG L X, CHEN J M, et al. Molecular distributions of dicarboxylic acids, oxocarboxylic acids and α -dicarbonyls in $PM_{2.5}$ collected at the top of Mt. Tai, North China, during the wheat burning season of 2014 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, 18(14):10741-10758.
- [15] KAWAMURA K, KAPLAN I R. Motor exhaust emissions as a primary source for dicarboxylic acids in Los Angeles ambient air [J]. *Environmental Science & Technology*, 1987, 21(1):105-110.
- [16] RINALDI M, DECESARI S, CARBONE C, et al. Evidence of a natural marine source of oxalic acid and a possible link to glyoxal [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2011, 116(D16):D16204.
- [17] ZHANG Y L, KAWAMURA K, FU P Q, et al. Aircraft observations of water-soluble dicarboxylic acids in the aerosols over China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, 16(10):6407-6419.
- [18] MENG J J, LIU X D, HOU Z F, et al. Molecular characteristics and stable carbon isotope compositions of dicarboxylic acids and related compounds in the urban atmosphere of the North China Plain: implications for aqueous phase formation of SOA during the haze periods [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 705:135256.
- [19] KAWAMURA K, IKUSHIMA K. Seasonal changes in the distribution of dicarboxylic acids in the urban atmosphere [J]. *Environmental Science & Technology*, 1993, 27(10):2227-2235.
- [20] LIM H J, CARLTON A G, TURPIN B J. Isoprene forms secondary organic aerosol through cloud processing: model simulations [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(12):4441-4446.
- [21] YU J Z, HUANG X F, XU J H, et al. When aerosol sulfate goes up,

- so does oxalate: implication for the formation mechanisms of oxalate[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(1): 128-133.
- [22] SOROOSHIAN A, VARUTBANGKUL V, BRECHTEL F J, et al. Oxalic acid in clear and cloudy atmospheres: analysis of data from International Consortium for Atmospheric Research on Transport and Transformation 2004[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2006, 111(D23): D23S45.
- [23] ZHAO W Y, FU P Q, YUE S Y, et al. Excitation-emission matrix fluorescence, molecular characterization and compound-specific stable carbon isotopic composition of dissolved organic matter in cloud water over Mt. Tai[J]. *Atmospheric Environment*, 2019, 213: 608-619.
- [24] ZHAO W Y, WANG Z, LI S W, et al. Water-soluble low molecular weight organics in cloud water at Mt. Tai Mo Shan, Hong Kong[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 697: 134095.
- [25] CHENG C L, WANG G H, MENG J J, et al. Size-resolved airborne particulate oxalic and related secondary organic aerosol species in the urban atmosphere of Chengdu, China[J]. *Atmospheric Research*, 2015, 161/162: 134-142.
- [26] BIKKINA S, KAWAMURA K, MIYAZAKI Y. Latitudinal distributions of atmospheric dicarboxylic acids, oxocarboxylic acids, and α -dicarbonyls over the western North Pacific: sources and formation pathways[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2015, 120(10): 5010-5035.
- [27] MARTINELANGO P K, DASGUPTA P K, AL-HORR R S. Atmospheric production of oxalic acid/oxalate and nitric acid/nitrate in the Tampa Bay airshed: parallel pathways[J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41(20): 4258-4269.
- [28] ZUO Y G, HOIGNE J. Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron(III)-oxalato complexes[J]. *Environmental Science & Technology*, 1992, 26(5): 1014-1022.
- [29] FU C B, DAN L, LIN X B, et al. Long-term change of total cloud cover and its possible reason over South China during 1960-2012[J]. *Atmospheric Science Letters*, 2019, 20(11): e943.
- [30] ZONG X M, WANG P C, XIA X A. Variability and long-term trend of total cloud cover in China derived from ISCCP, ERA-40, CRU3, and ground station datasets[J]. *Atmospheric and Oceanic Science Letters*, 2013, 6(3): 133-137.
- [31] ZHANG G H, LIN Q H, PENG L, et al. Insight into the in-cloud formation of oxalate based on *in situ* measurement by single particle mass spectrometry[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, 17(22): 13891-13901.
- [32] DEMOZ B B, COLLETT J L J, DAUBE B C J. On the caltech active strand cloudwater collectors[J]. *Atmospheric Research*, 1996, 41(1): 47-62.
- [33] GOWDA D, KAWAMURA K. Seasonal variations of low molecular weight hydroxy-dicarboxylic acids and oxaloacetic acid in remote marine aerosols from Chichijima Island in the western North Pacific (December 2010-November 2011)[J]. *Atmospheric Research*, 2018, 204: 128-135.
- [34] HYDER M, GENBERG J, SANDAHL M, et al. Yearly trend of dicarboxylic acids in organic aerosols from south of Sweden and source attribution[J]. *Atmospheric Environment*, 2012, 57: 197-204.
- [35] LIMBECK A, PUXBAUM H. Dependence of in-cloud scavenging of polar organic aerosol compounds on the water solubility[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2000, 105(D15): 19857-19867.
- [36] 吕文丽, 张凯, 支敏康. 冬季NH₃和液态水含量对PM_{2.5}中SNA形成的影响与敏感性分析[J]. *环境科学研究*, 2021, 34(5): 10.
- LÜ W L, ZHANG K, ZHI M K. Influences of NH₃ and AWC on the formation of SNA in PM_{2.5} in winter and sensitivity analysis[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2021, 34(5): 10.
- [37] 雷天阳, 藏雨, 高元官, 等. 菏泽市秋冬季PM_{2.5}水溶性离子化学特征分析[J]. *环境科学研究*, 2021, 33(4): 831-840.
- LEI T Y, ZANG Y, GAO Y G. Chemical characteristics of water-soluble ions of PM_{2.5} in autumn and winter in Heze City[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2021, 33(4): 831-840.
- [38] 王心培, 王格慧, 谢郁宁, 等. 长三角背景点夏季大气PM_{2.5}中水溶性无机离子污染特征及来源解析[J]. *环境科学研究*, 2020, 33(6): 10.
- WANG X P, WANG G H, XIE Y N, et al. Chemical characterization and source apportionment of water-soluble inorganic ions of summertime atmospheric PM_{2.5} in background of Yangtze River Delta Region[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2020, 33(6): 10.
- [39] ENAMI S, HOFFMANN M R, COLUSSI A J. Stepwise oxidation of aqueous dicarboxylic acids by gas-phase OH radicals[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, 6(3): 527-534.
- [40] BIKKINA S, KAWAMURA K, IMANISHI K, et al. Seasonal and longitudinal distributions of atmospheric water-soluble dicarboxylic acids, oxocarboxylic acids, and α -dicarbonyls over the North Pacific[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2015, 120(10): 5191-5213.
- [41] LEGRAND M, PREUNKERT S, OLIVEIRA T, et al. 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: Atmospheres*, 2007, 112(D23): D23S07.
- [42] SOROOSHIAN A, LU M L, BRECHTEL F J, et al. On the source of organic acid aerosol layers above clouds[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(13): 4647-4654.
- [43] FURUKAWA T, TAKAHASHI Y. Oxalate metal complexes in aerosol particles: implications for the hygroscopicity of oxalate-containing particles[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, 11(9): 4289-4301.

(责任编辑: 刘 方)