乌日娜,宋 鑫,郑 燊,等.边界层大气中甲酸的垂直分布及来源特征 [J]. 中国环境科学, 2025,45(7):3614-3621.
Wu R N, Song X, Zheng S, et al. Vertical distribution and source characteristics of formic acid in atmospheric boundary layer [J]. China Environmental Science, 2025,45(7):3614-3621.

边界层大气中甲酸的垂直分布及来源特征

乌日娜[1],宋 鑫[1],郑 燊[1],张春生[2],刘爱明[2],杨红龙[2],张潇潇[1],刘思利[1],周 俊[1],吴艳峰[1],郝怡忻[1],李小兵[1*],袁 斌[1**],邵 敏[1] (1.暨南大学环境与气候学院,环境与气候研究院,粤港澳环境质量协同创新联合实验室,广东 广州 511443；2.深圳市国家气候观象台,广东 深圳 518040)

摘要：为探究边界层大气中甲酸的垂直分布与来源特征,于2021年秋季在深圳石岩气象梯度塔,基于碘离子源化学电离质谱技术和管路引流技术,开展了自地表至335m之间6个高度上甲酸及相关污染物的在线测量.结果显示,观测期间地面高度大气中的平均甲酸浓度为0.7×10^{-9},低于国内外其他城市和地区已有报道的浓度水平.在垂直尺度上,随高度增加,甲酸浓度在日间和夜间均呈现出先升高后下降的分布特征,在120m高度上出现峰值,并且该峰值在日间更加突出.进一步通过与臭氧、NO_x、$PM_{2.5}$等污染物的相关分析结果表明,观测点位大气中甲酸来源受一次排放和二次生成的综合影响,并且甲酸的主要来源存在垂直分布变化:120m高度以下受机动车尾气直接排放贡献更加显著,而120m及以上高度则主要由光化学反应二次生成贡献.

关键词：大气污染；有机酸；垂直分布；高塔观测；管路引流
中图分类号：X51 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)07-3614-08

Vertical distribution and source characteristics of formic acid in atmospheric boundary layer. WU Ri-na[1], SONG Xin[1], ZHENG Shen[1], ZHANG Chun-sheng[2], LIU Ai-ming[2], YANG Hong-long[2], ZHANG Xiao-xiao[1], LIU Si-li[1], ZHOU Jun[1], WU Yan-feng[1], HAO Yi-xin[1], LI Xiao-bing[1*], YUAN Bin[1**], SHAO Min[1] (1.Guangdong-Hongkong-Macau Joint Laboratory of Collaborative Innovation for Environmental Quality, Institute for Environmental and Climate Research, College of Environment and Climate, Jinan University, Guangzhou 511443, China；2.Shenzhen National Climate Observatory, Shenzhen 518040, China). *China Environmental Science*, 2025,45(7)：3614~3621

Abstract：To investigate the vertical distribution and source characteristics of formic acid in the atmospheric boundary layer, online measurements of formic acid and related air pollutants were conducted at six heights from the ground level to 335m in autumn 2021 using iodide chemical ionization mass spectrometry (I-CIMS) coupled with a multi-inlet tubing system at the Shiyan Meteorological Gradient Tower in Shenzhen. Results revealed that the average ground-level formic acid concentration during the campaign was 0.7 ppb, lower than previously reported values from other regions globally. Vertically, formic acid concentrations exhibited a consistent height-dependent pattern with an initial increase followed by a decrease, peaking at 120m during both daytime and nighttime. This vertical maximum was particularly pronounced in daylight hours. Correlation analyses with co-measured pollutants (ozone, NO_x, $PM_{2.5}$) demonstrated that the sources of formic acid were influenced by both primary emissions and secondary formation. A vertical stratification of sources was identified: contributions below 120m predominantly originated from direct emissions of vehicle exhausts, while photochemical secondary formation became the dominant source above 120m.

Key words：air pollution；organic acid；vertical distribution；tower observation；tubing drainage

甲酸(HCOOH)是对流层大气中丰度最高的有机酸,对降水酸度具有重要贡献[1].此外,甲酸是云水中羟基自由基(OH)的重要汇,能够影响云水pH值,对大气中的许多液相化学过程具有重要的调控作用[2],进而影响二次污染生成[3].因此,探究环境大气中甲酸的浓度水平、时空演变和来源特征对于充分理解区域大气二次污染成因机制具有重要意义.

已有研究结果表明,环境大气中甲酸的来源十分广泛,既包括植物活动[4-5]、微生物代谢[6]、生物质燃烧[7]和机动车尾气[8-9]等污染源的直接排放,也包括挥发性有机物(VOCs)的均相和非均相氧化等二次生成[10-15].但是,由于一次排放来源与二次生成过程均具有多样性与多变性特征,目前对于环境大气中甲酸来源仍然具有较大争议[1,3,16].甲酸来源复杂

收稿日期：2025-03-07
基金项目：国家自然基金资助项目(42305095);广东省重点领域研发计划项目(2020B1111360003)
* 责任作者, 副教授, lixiaobing@jnu.edu.cn; ** 教授, byuan@jnu.edu.cn

性导致现有模式模拟结果与实测数据之间普遍存在较为显著的偏差[17],并且也导致模式对甲酸垂直分布演变特征规律的准确模拟更加困难.

在此情况下,大气边界层内甲酸的垂直分布与演变特征能够为深入探究甲酸来源提供新视角.例如,国外针对森林系统甲酸的垂直梯度观测数据研究结果表明[18],二次生成是区域环境大气甲酸的主要来源,而并非传统认知中的一次排放贡献.国内基于北京气象铁塔的垂直观测数据显示,城市边界层内的甲酸浓度呈现出显著的日间峰值特征和正梯度垂直分布结构,表明城市环境大气中的甲酸主要来源于光化学反应生成,并且高空大气中甲酸的生成强度远高于地面[19].因此,在甲酸来源复杂且基于地面观测数据难以开展有效溯源时,获取边界层内甲酸的垂直变化规律特征是深入探索甲酸来源的一个有效途径.然而,受限于垂直观测数据的匮乏,目前对边界层内甲酸垂直分布特征规律及其关键驱动因子的认知仍然十分有限.

珠三角地区的人为源和天然源排放均比较显著[20-22],也是我国大气二次污染最为严重的地区之一[23-25].但是,目前尚未有关于甲酸垂直分布变化的相关研究报道,甲酸来源机制也尚不明晰.本研究基于深圳石岩气象梯度塔和所设计构建的垂直梯度观测系统,使用碘离子源飞行时间化学电离质谱技术(I−ToF−CIMS)开展甲酸的垂直梯度在线测量,分析边界层内甲酸的垂直分布和来源特征,旨在为珠三角地区的大气二次污染治理和空气质量持续改善提供科学支撑.

1　观测技术与方案

本研究以深圳石岩气象梯度观测塔(简称"深圳塔")和高时间分辨率在线测量仪器为基础,于 2021 年 10 月 31 日~12 月 10 日开展了甲酸和相关污染物的垂直观测实验.深圳塔总高度为 356m,目前是亚洲第一、世界第二的桅杆结构铁塔,其主要功能用于边界层内的气象垂直探测和大气环境垂直监测等.深圳塔位于深圳市石岩综合气象观测基地,具体为宝安区的一个水源保护地内部,距离深圳市中心约 20km,距离深圳宝安国际机场约 8km.周边区域的土地利用类型主要包括森林、湖泊、城市道路、居民区和工业园区等,污染物浓度受天然源和人为源排放均比较显著.截至目前,深圳塔在地面至 350m 高度之间设置了 13 个气象观测点位,观测参数为辐射、温度、相对湿度、风速和风向.除了地面站点能够持续观测常规 6 参数外,在地面、60,110,210,325m 等 5 个高度上能够实现二氧化硫(SO_2)、粗颗粒物(PM_{10})和臭氧(O_3)等污染物浓度的在线原位测量;在 70,120,220,335m 等 4 个高度上能够实现氮氧化物(NO_x)、黑碳(BC)和细颗粒物($PM_{2.5}$)等污染物浓度的在线原位测量[26-27].

除了已有的垂直梯度观测站点以外,本研究以碘离子源飞行时间化学电离−质谱仪(I−ToF−CIMS)等仪器为基础,在塔的 5 个高度(40,70,120,220,335m)上安置 PFA−Teflon 采样管路(外径为 1/2 英寸),并对所有管路进行避光处理,构建了气态组分垂直梯度在线观测系统,如图 1 所示.此外,在深圳塔场地放置观测方舱,用于安置测量仪器,并在方舱屋顶上架设一条采样管路,采样口的位置距离地面高度约为 5m.因此,本研究中使用的气态组分垂直梯度在线观测系统共包含 6 个采样高度.该观测系统在地面使用一个大功率真空泵,同时对 6 条管路进行持续抽气采样.塔上的采样口前段安装滤膜托和滤膜,去除环境大气中的细颗粒物,防止污染管路.在采样泵前段的各条采样管路中安装限流孔,确保每条管路中的采样流量能够稳定维持在 12~15L/min.在限流孔上游安装管式过滤器,进一步清除管路气流中残留的细颗粒物,防止阻塞限流孔,导致采样流量下降.臭氧、NO_x 和 I−ToF−CIMS 等测量仪器通过一个六通道 Teflon 电磁阀组控制系统与 6 个高度上的采样管路连接,从而实现不同高度之间的切换测量和循环测量.在一个垂直梯度测量循环过程中,可以根据需求设定每个高度的测量时间.在此次观测过程中,每个高度的测量时间为 3min,每 18min 完成一个垂直梯度的循环测量.针对长采样管路对于各类气态化学组分测量的影响,已在相关文献中进行了报道[19,28-30].

本研究中的甲酸浓度使用 I−ToF−CIMS 测量获取.由于 I−ToF−CIMS 测量的甲酸浓度受环境大气湿度变化的影响比较显著,因此外场观测实验结束后开展了仪器湿度影响测试,获取仪器测量甲酸浓度与湿度变化之间的经验参数公式,对甲酸外场观测数据进行校准,进而剔除湿度变化影响[19].臭氧使

用 Thermo Scientific™ 49i 气体分析仪测量,NOx 使用 Thermo Scientific™ 42i 气体分析仪测量.各仪器测量数据的时间分辨率为 10s.为避免不同高度测量数据之间的相互干扰,在数据分析过程中,将每个高度 3min 测量时长的前 40s 和后 10s 数据删除.光解速率常数使用 PFS-100 光解光谱仪测量,时间分辨率为 1s.边界层高度数据(PBLH)获取自美国国家海洋与大气管理局(NOAA)大气资源实验室开发的实时环境应用与展示系统(READY)网络平台(https://ready.arl.noaa.gov/READYamet.php).

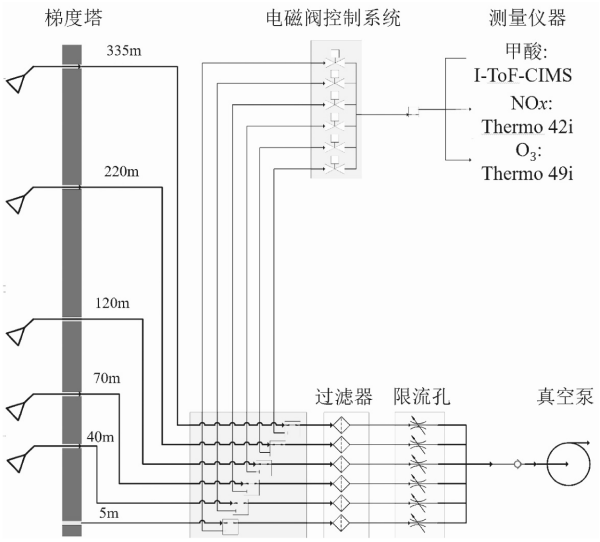


图 1 气态组分垂直梯度在线观测系统示意

Fig.1 Schematic illustration of the online vertical gradient observation system for gaseous species

2 结果与讨论

2.1 地面污染物浓度特征

在整个观测期间,地面环境大气中(5m)甲酸、臭氧和 NO_x 等污染物的浓度均呈现出显著的日间波动.如图 2 所示,在地面高度上,甲酸的平均浓度为 0.7×10^{-9}(体积分数),低于国内北京城区(1.3×10^{-9})[19]、上海城郊(2.0×10^{-9})[31]、南京城郊(1.43×10^{-9})[15]、深圳城区(1.2×10^{-9})[32]等地的甲酸观测均值,也低于英国伦敦(1.3×10^{-9})[33]和美国洛杉矶地区(2.0×10^{-9})[17],同样略微低于香港地区受陆地气团影响时的观测浓度(0.99×10^{-9})[12].由此可见,深圳城郊环境大气中甲酸的浓度与深圳城区和国内其他城市郊区相比,还是处于相对略低的水平.此外,甲酸的日均值浓度在 0.16×10^{-9}~1.4×10^{-9} 之间,变异系数为 0.44,表明观测期间甲酸浓度的日间波动比较显著,可能是受到气象条件变化的影响.

观测期间地面环境大气中臭氧的平均浓度为 44.6×10^{-9},最高小时均值浓度达到 126.1×10^{-9},出现严重的臭氧污染过程.虽然观测时间处于晚秋季节,但是由于珠三角地理位置处于低纬度地区,正值旱季,观测期间的平均温度仍然高达 19.6℃,平均相对湿度仅为 66%.较高的温度和低湿环境,加之较好的光照条件(以 NO_2 分子的光解速率表征),十分有利于光化学反应发生和二次污染物生成.观测期间 NO_x 的平均浓度为 31.5×10^{-9},最高浓度达到 237.7×10^{-9}.观测期间的 NO_x 浓度日均值在 18.9×10^{-9}~69.1×10^{-9} 之间,变异系数为 0.23,日间波动远弱于甲酸和臭氧.由此可见,观测期间的 NO_x 浓度水平较高,表明珠三角城郊地区的 NO_x 排放强度仍然较大.此外,观测期间大气边界层高度(PBLH)的日间最大值在 693~1637m 之间,边界层高度普遍较低,大气扩散条件不利,这可能也是导致 NO_x 浓度较高的一个重要原因.

2.2 昼夜变化与垂直变化特征

在整个观测期间,甲酸浓度在不同高度上的平均日变化特征存在显著差异,如图 3 所示.在 5,40,70m 高度上,甲酸浓度呈现出较弱的日波动特征.在地面环境大气中,日间时段内(11:00~16:00)的甲酸浓度略微高于夜间(22:00~05:00).而在 40 和 70m 高度上,日间时段内的甲酸浓度略低于夜间.甲酸浓度的这种日间低、夜间高的日变化特征与英国伦敦冬季观测结果一致,表明其主要可能受到地面人为源直接排放贡献[8].在 120~335m 高度之间,甲酸浓度普遍呈现出日间高、夜间低的日变化特征.但是,在 120m 高度上,甲酸浓度的昼夜变化幅度和日间峰值最为显著,峰值浓度出现在下午 16:00.在 220 和 335m 高度上,虽然日间时段内的甲酸浓度较高,但是并未观测到显著的浓度峰值.甲酸浓度的这种日间高、夜间低的日变化特征与我国南京城郊[15]、北京城区[19]、英国伦敦城区(夏季)[33]以及国外森林地区[18,34]的观测结果一致,表明其可能主要受到与光化学反应相关的二次生成贡献.此外,在日间和夜间时段内,甲酸浓度均呈现出先增长、后下降的垂直分布特征,如图 4a 所示.

为了探究甲酸在不同高度大气中的浓度变化成因,NO_x(一次排放污染物)、臭氧(二次生成污染

物)、$PM_{2.5}$(非均相过程)等污染也被作为参考进行分析.对于 NO_x 而言,其主要由燃烧源(如机动车尾气)排放,其浓度的日间波动随高度增加而逐渐减弱,如图 3 所示.在 5~335m 高度之间,NO_x 小时均值浓度的日间变异系数从 0.51 快速下降到 0.12.在地面环境大气中,夜间时段内的 NO_x 浓度显著高于日间.导致这一现象的主要原因是,夜间边界层高度较低,并且大气稳定度较高,垂直扩散条件较差,地面污染源排放的 NO_x 在近地面空间中进行累积,导致其浓度快速升高,并且呈现出随高度升高而快速下降的垂直分布特征[29].如图 4c 所示,在夜间时段内,NO_x 平均浓度在 5~335m 之间从 59.7×10^{-9} 快速下降至 10.6×10^{-9},下降幅度为 82%.在日间时段,边界层高度快速抬升,大气湍流混合加强,扩散条件转好,近地面大气中的 NO_x 浓度快速下降,高空 NO_x 浓度波动较弱.在日间时段,335m 高度上 NO_x 浓度与 5m 相比仅下降了 25%.因此,夜间时段内高空大气受地面污染源排放影响较弱,日间高空大气中的 NO_x 主要来源于地面垂直传输,这是导致高空大气中 NO_x 浓度昼夜差异随高度升高而不断减小的主要驱动因素.

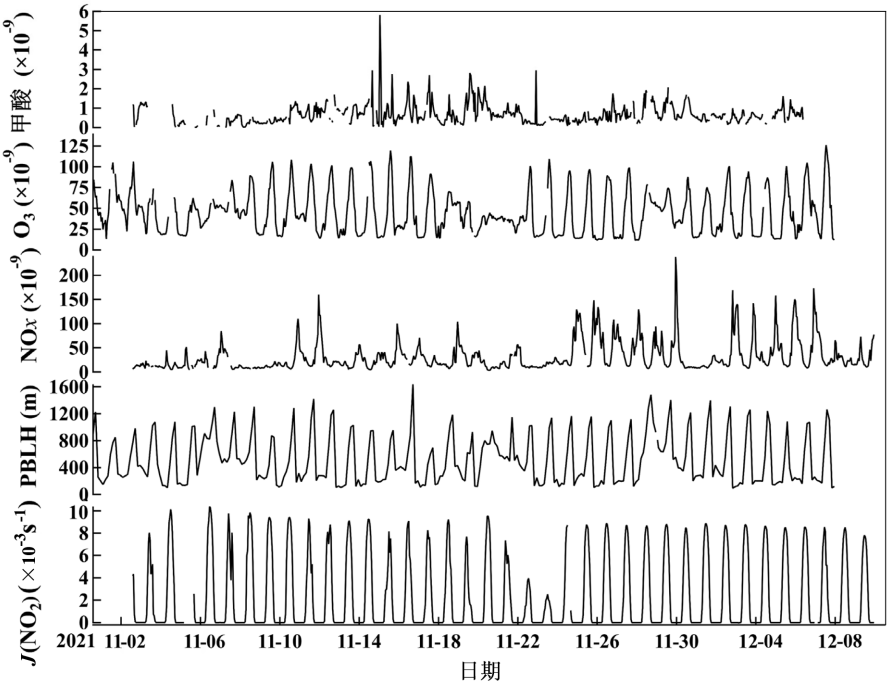


图 2　观测期间地面高度上甲酸、臭氧、NO_x 浓度以及 NO_2 光解速率和边界层高度的时间序列

Fig.2　Time series of mixing ratios of formic acid, ozone, and NO_x at ground level along with NO_2 photolysis rate and PBLH during the campaign

作为典型的光化学反应产物臭氧,其日变化特征正好与 NO_x 截然相反.在 5~335m 高度之间,臭氧浓度整体上呈现出日间高、夜间低的日变化特征,以及随高度增长而升高的垂直变化特征.但是,与 NO_x 浓度的日间波动类似,臭氧浓度的日间变异系数随着高度增加也呈现出快速下降趋势(0.57~0.19).导致臭氧浓度日增长幅度随高度增加而不断减弱的主要驱动因素是 NO_x 的滴定影响(主要是 NO 对臭氧的滴定反应).同样,在夜间时段,近地面大气中的 NO_x 浓度较高,臭氧被快速消耗.随着高度增加,NO_x 浓度快速下降,对臭氧的滴定影响也随之减弱,从而导致臭氧浓度不断升高[35].如图 4b 所示,夜间时段内,在 5~335m 之间随着高度增加,臭氧平均浓度从 24.6×10^{-9} 快速升高至 54.8×10^{-9}.在日间时段内,大气湍流混合较强,臭氧浓度的垂直变化相对较弱.此外,在日间边界层快速抬升过程中,残留层大气中的高浓度臭氧随之进入边界层内,是地面臭氧浓度快速增长的一个重要驱动因素[29,36].

与臭氧和 NO_x 浓度相比,甲酸浓度廓线表现较为复杂,但是与 $PM_{2.5}$ 浓度具有一定的相似性(图 4d):在 5~70m 之间呈现增长趋势,在 120~335m 之间呈现下降趋势,在 120m 高度上呈现显著峰值,表明

非均相过程对深圳城郊环境大气中的甲酸浓度收支也可能存在重要影响.本研究中基于深圳塔观测的甲酸浓度日变化特征与北京城市夏季的观测结果存在显著差异.基于北京气象塔的夏季观测结果表明,在 320m 高度以下,甲酸浓度普遍呈现出日间高、夜间低的日变化特征,并且不同高度上均观测到较为显著的甲酸浓度峰值[19].其主要原因是,北京城区的甲酸是二次污染物,主要来源于光化学反应生成.然而,在深圳城郊地区,甲酸浓度的日变化和垂直变化特征十分复杂,表明观测高度内甲酸的来源贡献较为复杂,需要结合其他观测物种数据作进一步分析.

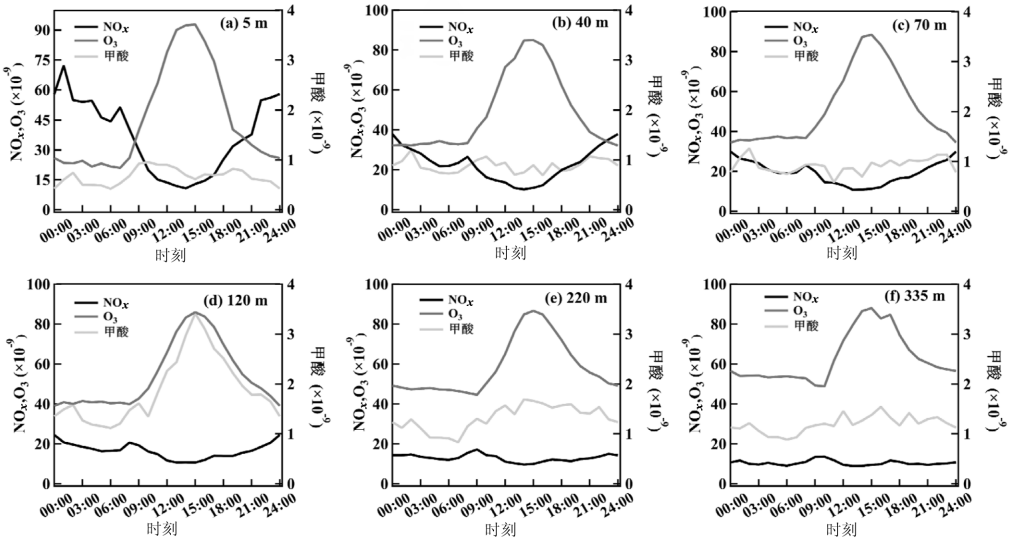


图 3 观测期间 6 个高度上甲酸、臭氧和 NO_x 浓度的平均日变化

Fig.3 Average diurnal variations in formic acid, ozone, and NO_x at the six heights during the campaign

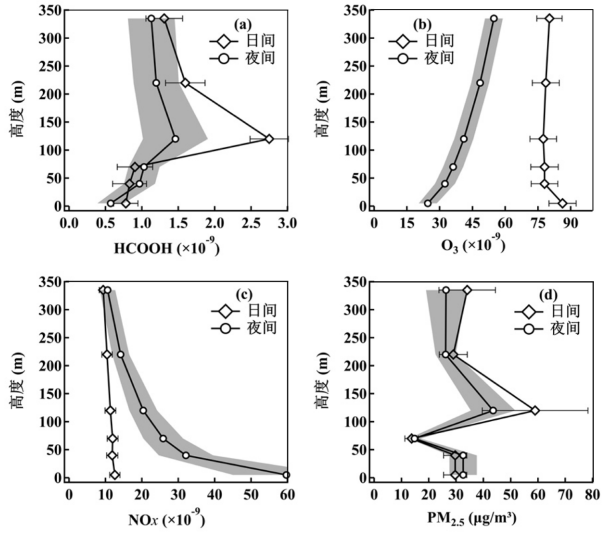


图 4 观测期间甲酸、臭氧、NO_x、$PM_{2.5}$ 浓度在日间(11:00~16:00)和夜间(22:00~05:00)时段内的平均垂直廓线

Fig.4 Average vertical profiles of formic acid, ozone, NO_x, and $PM_{2.5}$ in daytime (11:00~16:00) and nighttime (22:00~05:00) during the campaign

2.3 不同高度来源贡献特征

可以根据污染物的日变化特征、垂直分布特征、以及与典型示踪物种浓度之间的相关关系确定其来源.对于典型的地面源排放的一次污染物(如 NO_x),其浓度普遍呈现出夜间高、日间低的日变化特征,以及负梯度垂直分布特征[35].对于典型的光化学污染物(如臭氧),其浓度普遍呈现出日间高、夜间低的日变化特征,以及正梯度或微弱负梯度的垂直分布特征[19,29].由图 3 可知,在 5~70m 之间,甲酸浓度并未像 NO_x 一样呈现出显著的日间谷值.而在 220~335m 高度上,也并未像臭氧一样呈现出显著的日间峰值.因此,观测点位甲酸浓度可能同时受到一次排放和光化学生成的综合影响.

由图 5 可见,在 40~335m,随着 NO_x 浓度增长,甲酸浓度也呈现出增长趋势.在 5m 高度上,当 NO_x 浓度小于 60×10^{-9} 时,甲酸浓度随着 NO_x 浓度增长而升高.但是,当 NO_x 浓度大于 60×10^{-9} 时,随着 NO_x 浓度增长,甲酸浓度基本处于平稳波动状态.主要原因可能是,高 NO_x 浓度主要出现在大气稳定度较高的夜间时段.夜间大气湿度较高,而甲酸的亨利系数较大,高湿条件下的地面干沉降和气粒分

配过程加强,被快速清除,从而未出现显著的浓度累积现象.在城市和城郊地区,NO_x 主要来源于机动车尾气排放.由此可见,机动车排放是研究区域大气中甲酸的一个重要来源.

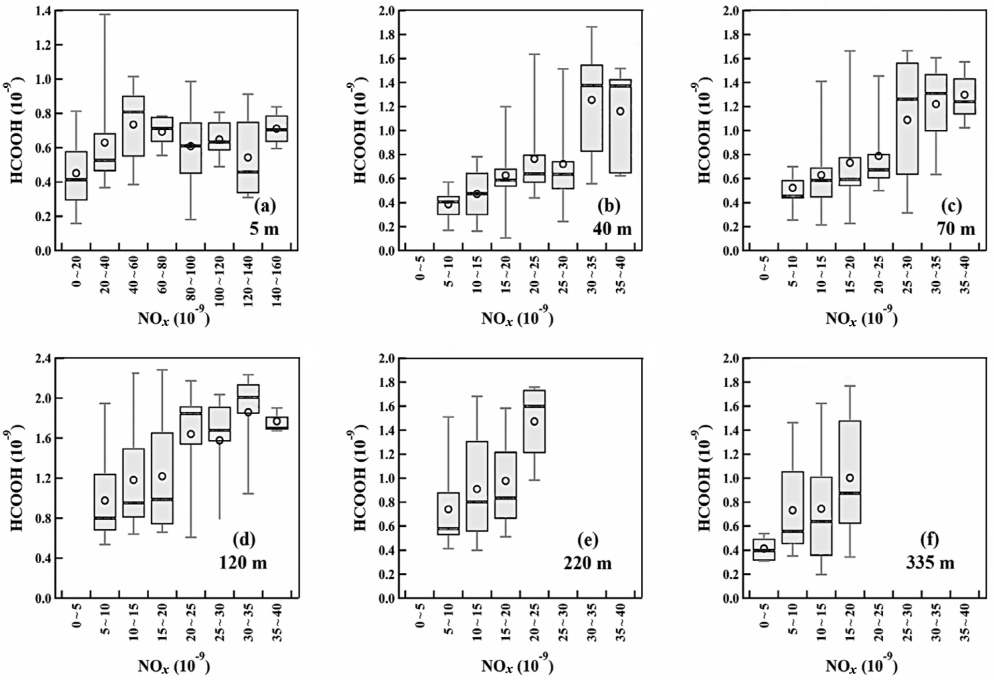


图 5　不同 NO_x 浓度区间下的甲酸浓度箱线图

Fig.5　Box plots of formic acid concentrations in different NO_x concentration bins

研究表明,与光化学反应相关的二次生成也是环境大气中甲酸的重要来源[12,33-34].观测期间频繁出现臭氧污染过程,光化学反应过程较为强烈.由图 6 可见,在 5~70m,随着臭氧浓度增加,甲酸浓度普遍呈现出下降趋势.在 120m,甲酸浓度随着臭氧浓度增加呈现出先下降后升高的变化特征.在 220,335m,甲酸浓度随臭氧浓度增加而升高.甲酸与臭氧浓度的变化关系表明,在 120m 以下,甲酸浓度受人为源直接排放的贡献更加显著.但 120m 以上,甲酸受光化学反应二次生成的贡献更加显著,比如异戊二烯、苯系物等烃类物种的气相光化学氧化.

值得注意的是,在 120m,甲酸浓度远高于其他高度,并且呈现出显著的日间峰值,其浓度的日变化特征与臭氧基本一致.此外,在整个观测期间,120m 高度上甲酸浓度与臭氧浓度的相关系数(r)达到 0.56,显著高于其他高度上的观测结果(r:0~0.42).主要原因可能是,观测点位周边分布着一些工业园区,存在着较为显著的污染物排放(如挥发性有机物)[29].这些工业园区排放污染物传输到观测点位主要发生在 120m 左右,导致这一高度上的光化学甲酸生成远强于其他高度.此外,这可能也是导致甲酸在 120m 高度以下受直接排放源的影响显著,而在更高大气中受光化学生成影响更加显著的主要原因.

除了人为源直接排放和气相光化学反应以外,非均相过程也是环境大气中甲酸的重要来源.如图 4 所示,甲酸浓度与 $PM_{2.5}$ 浓度呈现出类似的垂直分布结构,表明非均相过程也可能是深圳城郊环境大气中甲酸的一个重要来源.研究表明,夜间颗粒相中甲酸主要来源于二次生成.但是,夜间主要是低温高湿环境,有利于甲酸气粒分配平衡向颗粒相移动.因次,夜间非均相过程可能主要是环境大气中甲酸的主要汇,而非其主要来源.在白天时段,温度升高且湿度降低,甲酸气粒分配平衡向颗粒相移动,但颗粒相中甲酸浓度相对较低,通常仅为气相中甲酸浓度 10%~30%左右[15,31,37],对气相甲酸浓度贡献因此也相对较小.此外,研究表明,气溶胶光化学老化(主要是与臭氧的非均相反应)对环境大气中的气态甲酸贡献也十分重要[12].由图 4d 可知,120~335m 日间 $PM_{2.5}$ 浓度明显高于夜间,在 120m 高度上最为显著,

这也可能是导致 120m 高度上甲酸浓度显著增强的重要原因之一.此外,本研究中日间甲酸与 $PM_{2.5}$ 浓度的垂直观测数据也为验证此项理论机制提供了重要的直接外场观测数据支撑.

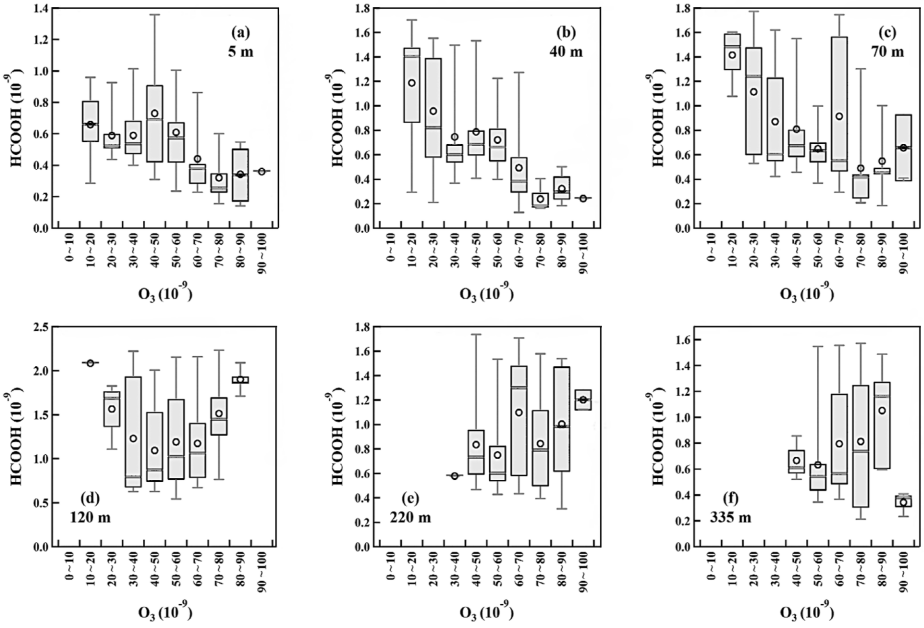


图 6 不同臭氧浓度区间下的甲酸浓度箱线图

Fig.6 Box plots of formic acid concentrations in different ozone concentration bins

3 结论

3.1 观测期间,受观测期间气象条件变化影响,甲酸浓度水平波动较为显著.地面环境大气中甲酸的平均浓度为 0.7×10^{-9},显著低于我国城市地区的甲酸浓度水平.

3.2 在日间和夜间时段内,随高度增加,近地面大气中甲酸浓度呈现出先升高、后下降的垂直分布特征,在 120m 高度出现峰值.甲酸浓度在 120m 高度上下呈现出相反的日变化特征:甲酸浓度在 120m 高度以下表现为日间低、夜间高,在 120m 高度以上表现为夜间低、日间高.

3.3 综合甲酸浓度的日变化和垂直变化特征,以及与 NO_x 和臭氧等典型污染源示踪物之间的关系表明,120m 高度以下大气中的甲酸受到机动车尾气直接排放的贡献显著,而 120m 高度以上大气中的甲酸更多受到光化学相关的二次生成贡献.

参考文献:

[1] Nguyen T L, Peeters J, Müller J F, et al. Methanediol from cloud-processed formaldehyde is only a minor source of atmospheric formic acid [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2023, 120(48):e2304650120.

[2] Jacob D J. Chemistry of OH in remote clouds and its role in the production of formic acid and peroxymonosulfate [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 1986,91(D9):9807-26.

[3] Franco B, Blumenstock T, Cho C, et al. Ubiquitous atmospheric production of organic acids mediated by cloud droplets [J]. Nature, 2021,593(7858):233-237.

[4] Andreae M O, Talbot R W, Andreae T W, et al. Formic and acetic acid over the central Amazon region, Brazil: 1. Dry season [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 1988,93(D2):1616-1624.

[5] Kesselmeier J, Bode K, Gerlach C, et al. Exchange of atmospheric formic and acetic acids with trees and crop plants under controlled chamber and purified air conditions [J]. Atmos. Environ., 1998,32(10): 1765-1775.

[6] Enders G, Dlugi R, Steinbrecher R, et al. Biosphere/Atmosphere interactions: Integrated research in a European coniferous forest ecosystem [J]. Atmospheric Environment Part A General Topics, 1992, 26(1):171-189.

[7] Goode J G, Yokelson R J, Ward D E, et al. Measurements of excess O_3, CO_2, CO, CH_4, C_2H_4, C_2H_2, HCN, NO, NH_3, HCOOH, CH_3COOH, HCHO, and CH_3OH in 1997 Alaskan biomass burning plumes by airborne Fourier transform infrared spectroscopy (AFTIR) [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2000,105(D17):22147-22166.

[8] Bannan T J, Bacak A, Muller J B A, et al. Importance of direct anthropogenic emissions of formic acid measured by a chemical ionisation mass spectrometer (CIMS) during the Winter ClearfLo Campaign in London, January 2012 [J]. Atmos. Environ., 2014,83: 301-310.

[9] Kawamura K, Steinberg S, Kaplan I R. Homologous series of C1–C10monocarboxylic acids and C1–C6carbonyls in Los Angeles air and motor vehicle exhausts [J]. Atmos. Environ., 2000,34(24):4175-91.

[10] Paulot F, Wunch D, Crounse J D, et al. Importance of secondary

sources in the atmospheric budgets of formic and acetic acids [J]. Atmos. Chem. Phys., 2011,11(5):1989−2013.

[11] Lei X, Wang W, Gao J, et al. Atmospheric chemistry of enols: The formation mechanisms of formic and peroxyformic acids in ozonolysis of vinyl alcohol [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2020,124 (21):4271−4279.

[12] Jiang Y, Xia M, Wang Z, et al. Photochemical ageing of aerosols contributes significantly to the production of atmospheric formic acid [J]. Atmos. Chem. Phys., 2023,23(23):14813−14828.

[13] 陆骏铭,曹礼明,焦伯旸,等.深圳大气中甲酸的季节变化和来源解析 [J]. 环境科学学报, 2024,44(9):1−9.
Lu J M, Cao L M, Jiao B Y, et al. Seasonality and source apportionment of formic acid in atmosphere in Shenzhen [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 44(9):1−9.

[14] 唐嘉雪,黄德新,王赛男.全国典型城市大气中关键环境因素对苯氧化生成甲酸的贡献研究 [J/OL]. 中国环境科学, DOI:10.19674/j.cnki.issn1000-6923.20250212.001.
Tang J X, Huang D X, Wang S N. Study on the contribution of key environmental factors to the oxidation of benzene to formic acid in the atmosphere of typical cities across China [J/OL]. China Environmental Science, DOI:10.19674/j.cnki.issn1000-6923.20250212.001.

[15] 吴长流,曹　芳,张煜娴,等.南京冬季大气中低分子量有机酸的浓度特征及气粒分配研究 [J]. 地球化学, 2024:1−13.
Wu C L, Cao F, Zhang Y X, et al. Characteristics of the concentration and gas−particle distribution of low−molecular−weight organic acids in the atmosphere of Nanjing during winter [J]. Geochimica, 2025,54(3):448−458.

[16] 徐　刚,李心清,黄荣生,等.贵阳市区大气降水中甲酸和甲醛含量的季节变化特征 [J]. 环境科学, 2008,29(7):1780−4.
Xu G, Li X Q, Huang R S, et al. Seasonal Variations of HCOOH and HCHO in Precipitation in Guiyang [J]. Environmental Science, 2008, 29(7):1780−1784.

[17] Yuan B, Veres P R, Warneke C, et al. Investigation of secondary formation of formic acid: urban environment vs. oil and gas producing region [J]. Atmos. Chem. Phys., 2015,15(4):1975−1993.

[18] Alwe H D, Millet D B, Chen X, et al. Oxidation of Volatile Organic Compounds as the Major Source of Formic Acid in a Mixed Forest Canopy [J]. Geophys. Res. Lett., 2019,46(5):2940−2948.

[19] Yang Q, Li X B, Yuan B, et al. Measurement report: Enhanced photochemical formation of formic and isocyanic acids in urban regions aloft – insights from tower−based online gradient measurements [J]. Atmos. Chem. Phys., 2024,24(11):6865−6882.

[20] Cao J, Situ S, Hao Y, et al. Enhanced summertime ozone and SOA from biogenic volatile organic compound (BVOC) emissions due to vegetation biomass variability during 1981~2018 in China [J]. Atmos. Chem. Phys., 2022,22(4):2351−2364.

[21] Liu Y, Wang T. Worsening urban ozone pollution in China from 2013to 2017 – Part 1: The complex and varying roles of meteorology [J]. Atmos. Chem. Phys., 2020,20(11):6305−6321.

[22] 黄鹤雯,沙青娥,朱曼妮等.珠三角 2010~2017 年主要工业源 VOCs 排放结构与组分变化 [J]. 中国环境科学, 2020,40(11):4641−4651.
Huang H W, Sha Q E, Zhu M N, et al. Evolution of emission characteristics and species of industrial VOCs emission in Pearl River Delta Region, 2010~2017 [J]. China Environmental Science, 2020,40 (11):4641−4651.

[23] Li X B, Yuan B, Parrish D D, et al. Long−term trend of ozone in southern China reveals future mitigation strategy for air pollution [J]. Atmos. Environ., 2022,269:118869.

[24] Yan F, Chen W, Jia S, et al. Stabilization for the secondary species contribution to $PM_{2.5}$in the Pearl River Delta (PRD) over the past decade, China: A meta−analysis [J]. Atmos. Environ., 2020,242: 117817.

[25] 李婷苑,陈靖扬,翁佳烽,等.广东省臭氧污染天气型及其变化特征 [J]. 中国环境科学, 2022,42(5):2015−2024.
Li T Y, Chen J Y, Weng J F, et al. Ozone pollution synoptic patterns and their variation characteristics in Guangdong Province [J]. China Environmental Science, 2022,42(5):2015−2024.

[26] Li L, Lu C, Chan P W, et al. Impact of the COVID−19on the vertical distributions of major pollutants from a tower in the Pearl River Delta [J]. Atmos. Environ., 2022,276:119068.

[27] Li L, Lu C, Chan P−W, et al. Tower observed vertical distribution of $PM_{2.5}$, O_3 and NO_x in the Pearl River Delta [J]. Atmos. Environ., 2020, 220:117083.

[28] Li X B, Zhang C, Liu A, et al. Assessment of long tubing in measuring atmospheric trace gases: applications on tall towers [J]. Environmental Science: Atmospheres, 2023,3(3):506−520.

[29] Song X, Li X B, Yuan B, et al. Elucidating key factors in regulating budgets of ozone and its precursors in atmospheric boundary layer [J]. npj Climate and Atmospheric Science, 2024,7(1):262.

[30] Li X B, Yuan B, Huangfu Y, et al. Vertical changes in volatile organic compounds (VOCs) and impacts on photochemical ozone formation [J]. EGUsphere, 2024,2024:1−35.

[31] Xu J, Chen J, Shi Y, et al. First Continuous Measurement of Gaseous and Particulate Formic Acid in a Suburban Area of East China: Seasonality and Gas–Particle Partitioning [J]. ACS Earth and Space Chemistry, 2020,4(2):157−167.

[32] Zhu B, Han Y, Wang C, et al. Understanding primary and secondary sources of ambient oxygenated volatile organic compounds in Shenzhen utilizing photochemical age−based parameterization method [J]. Journal of Environmental Sciences, 2019,75:105−114.

[33] Bannan T J, Murray Booth A, Le Breton M, et al. Seasonality of Formic Acid (HCOOH) in London during the ClearfLo Campaign [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2017,122(22):12,488−512,98.

[34] Link M F, Nguyen T B, Bates K, et al. Can isoprene oxidation explain high concentrations of atmospheric formic and acetic acid over forests? [J]. ACS Earth and Space Chemistry, 2020,4(5):730−740.

[35] Li X B, Yuan B, Huangfu Y, et al. Vertical changes in volatile organic compounds (VOCs) and impacts on photochemical ozone formation [J]. Atmos. Chem. Phys., 2025,25(4):2459−2472.

[36] Li X B, Fan G, Lou S, et al. Transport and boundary layer interaction contribution to extremely high surface ozone levels in eastern China [J]. Environ. Pollut., 2021,268:115804.

[37] Yao Y, Ye X, Chen Y, et al. Gas−particle partitioning of low−molecular−weight organic acids in suburban Shanghai: Insight into measured Henry's law constants dependent on relative humidity [J]. Sci. Total Environ., 2024,939:173636.

作者简介：乌日娜(2004−),女,内蒙古呼伦贝尔人,暨南大学环境与气候学院本科生,主要研究方向为大气环境化学.jnuwrn@outlook.com.