

 方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.2
第40卷 第2期

目次

冬季山谷风和海陆风对京津冀地区大气污染分布的影响 李青春, 李炬, 郑祚芳, 王耀庭, 于淼 (513)

珠三角地区利用 PM_{2.5} 反演气溶胶数浓度谱方法 李菲, 谭浩波, 邓雪娇, 邹宇, 刘礼, 蔡明甫, 张芷言, 周声圳 (525)

广州冬季气溶胶中水溶性有机物和类腐殖质的吸光性和荧光光谱特性 范行军, 余旭芳, 操涛, 王艳, 肖新, 谢越, 李飞跃, 宋建中, 彭平安 (532)

扬州市 PM_{2.5} 中重金属来源及潜在健康风险评估 董世豪, 谢扬, 皇甫延琦, 史旭荣, 易睿, 史国良, 冯银厂 (540)

聊城市冬季 PM_{2.5} 中正构烷烃和糖类的污染特征及来源解析 刘晓迪, 孟静静, 侯战方, 衣雅男, 魏本杰, 伏梦璇 (548)

博斯腾湖流域大气多环芳烃污染特征、干沉降通量及来源 宋世杰, 黄韬, 赵留元, 毛潇萱, 穆熙, 高宏, 马建民 (558)

某集约化肉鸡饲养场 PM_{2.5} 中抗生素抗性基因的分布特征 刘菲, 许霞, 屠博文, 汪楚乔, 江晓栋, 王利平, 薛银刚 (567)

水汽源地和局地蒸发对大气降水氢氧稳定同位素组分的影响 胡勇博, 肖薇, 钱雨妃, 刘强, 谢成玉, 张秀芳, 张文庆, 温学发, 刘寿东, 李旭辉 (573)

滇池大气沉降氮磷形态特征及其入湖负荷贡献 任加国, 贾海斌, 焦立新, 王一茹, 杨苏文, 武倩倩, 高秋生, 崔志丹, 郝子峰 (582)

基于地统计学分析的太湖颗粒态和溶解态氮、磷营养盐时空分布特征及来源分析 吕伟伟, 姚昕, 张保华, 高光, 邵克强 (590)

湖泊蓝藻水华对连通河道水质的影响 余茂蕾, 洪国喜, 许海, 朱广伟, 朱梦圆, 权秋梅 (603)

异龙湖沉积物重金属人为污染与潜在生态风险 李小林, 刘恩峰, 于真真, 张恩楼, 林祺, 王荣, 沈吉 (614)

珠江河口悬浮物中重金属时空变化特征及其影响因素 杜佳, 王永红, 黄清辉, 戴琦, 杨远东 (625)

北运河粪源微生物分布特征及健康风险评估 陈磊, 李蕾芳, 郅晓沙, 张普, 戴莹, 肖月晨, 沈珍瑶 (633)

氧化还原循环过程中沉积物磷的形态及迁移转化规律 郝文超, 王从锋, 杨正健, 刘德富, 纪道斌, 赵萍, 丹勇, 胡子龙 (640)

磁性铁改性膨润土添加对河道底泥磷迁移与形态转化的影响 王艳, 林建伟, 詹艳慧, 张宏华, 张志斌, 何思琪, 赵钰颖, 吴小龙, 俞阳 (649)

钙预处理对磁性铁改性膨润土吸附水中磷酸盐的影响 赵钰颖, 林建伟, 张宏华, 张志斌, 詹艳慧, 姜博汇, 何思琪, 俞阳, 吴小龙, 王艳, 陈璐, 李十盛 (658)

NH₄⁺ 对镁改性生物炭除磷效果的影响 郭蒙蒙, 王鹏飞, 侯泽英, 曹晶, 储昭升, 杨永哲 (669)

3种吸附剂对污水磷污染去除性能与机制比较 吴露, 刘锋, 龙睿, 罗沛, 肖润林, 陈向, 吴金水 (677)

硝酸纤维素膜降解水中对硝基苯酚的机制 代志峰, 赵同谦, 阴永光, 余加平, 武俐, 郅超, 孙静阳, 罗玉俊 (685)

ZnTiO₂-TiO₂ 复合光催化剂的制备及光催化降解有机污染物机制分析 张文海, 吉庆华, 兰华春, 李静 (693)

高指数晶面 TiO₂ 对铬的吸附及光催化去除 钟德健, 张建峰, 李尧, 谢晓丹 (701)

Fe⁰/海藻酸钙微球还原-Fenton 氧化协同降解酸性红 B 张环, 李爽爽, 魏俊富, 傅敏, 李雪曦, 丁琦, 白蓉 (708)

不同滤料滤池启动期内对铁锰离子的去除机制 蔡言安, 毕学军, 张嘉凝, 何静, 董杨, 王海港 (717)

SGO 改性复合纳滤膜的制备及分盐性能 张彦君, 张少峰, 赵长伟, 王军 (724)

一体式铝盐絮体-超滤膜净水效能与机制 薛文清, 李文江, 刘娟, 马百文 (730)

臭氧-CNT 膜改性联用工艺通量及膜污染分析 王凯伦, 刘芳, 关羽琪, 祝学东, 董丹, 薛小雷, 马燕林, 栾桂荣, 郭瑾 (738)

多环芳烃及其衍生物在 SBR/MBBR 工艺中的分布与去除 刘淑惠, 田伟君, 周建仁, 赵婧, 王喆 (747)

微气泡曝气生物膜反应器处理低 C/N 比废水脱氮过程 刘春, 王聪聪, 陈晓轩, 张静, 张瑞娜, 张磊 (754)

从枝菌根强化型生态浮床处理煤化工模拟含盐废水 袁文清, 何皓, 宋文萍, 王曙光, 戴东伟 (761)

夏季高温下污水处理厂生物处理系统的硝化性能及强化方法 宋天伟, 盛晓琳, 王家德, 刘锐, 陈吕军 (768)

硝化包埋菌颗粒氨吸附性能及动力学特性 于德爽, 吕廷廷, 陈光辉, 王晓霞, 唐鹏, 黄硕, 刘诚诚, 杜世明 (774)

乙酸钠作为碳源不同污泥源短程反硝化过程亚硝酸盐积累特性 毕春雪, 于德爽, 杜世明, 王晓霞, 陈光辉, 王钧, 巩秀珍, 都叶奇 (783)

DPR-SNED 系统处理低 C/N 城市污水与硝酸盐废水的运行特性 杜世明, 于德爽, 毕春雪, 王晓霞, 陈光辉, 袁梦飞, 甄建园, 张帆, 吕廷廷 (791)

间歇曝气连续流反应器同步硝化反硝化除磷 赵智超, 黄剑明, 李健, 张为堂, 张力航, 吴雪晴, 陈永志 (799)

ABR-MBR 反硝化除磷工艺的启动及稳定运行 韦佳敏, 蒋志云, 程诚, 朱琳, 刘文如, 沈耀良 (808)

进水 C/N 对 SNEDPR 系统脱氮除磷的影响 都叶奇, 于德爽, 甄建园, 王晓霞, 陈光辉, 唐鹏, 王钧, 毕春雪, 巩秀珍, 黄硕, 刘诚诚 (816)

ABR 除碳-CANON 耦合工艺除碳脱氮特性 李田, 印雯, 王昕竹, 沈耀良, 吴鹏, 宋吟玲 (823)

不同曝气密度对 CANON 工艺启动的影响 李冬, 高雪健, 张杰, 曹正美, 郭跃洲, 李帅 (829)

调控温度和沉降时间实现 ANAMMOX 颗粒快速启动及其稳定运行 李海玲, 李冬, 张杰, 刘博, 李帅 (837)

C/N 和污泥浓度对以 pH 值调控的亚硝化系统影响 张敏, 韦佳敏, 黄慧敏, 姜滢, 郭萌蕾, 陈重军, 沈耀良 (845)

基于活性微生物特征的供水管壁生物膜生长特性 王杨, 朱斌, 董俊, 白晓慧 (853)

黄山土壤细菌群落和酶活性海拔分布特征 姚兰, 胡立煌, 张焕朝, 方炎明, 王良梅 (859)

基于高通量测序分析的生物修复石油污染土壤菌群结构变化 祁燕云, 吴蔓莉, 祝长成, 叶茜琼, 徐会宁 (869)

硝化作用对盐碱湿地 N₂O 排放的影响及其环境因子分析 杨曲, 高伟峰, 刘凤琴, 王文锋, 马建华, 徐卓, 梁红, 高大文 (876)

长期定位施用牛粪对夏玉米-冬小麦体系农田 N₂O 和 NO 排放的影响 聂皇华, 张家升, 和周明, 安梅, 杨学云, 顾江新 (885)

地膜覆盖和施肥对菜地 N₂O 排放的影响 倪雪, 郝庆菊, 陈世杰, 李晓茜, 石孝均, 江长胜 (893)

双季稻品种根际特征与甲烷排放差异及其关系 肖志祥, 傅志强, 徐华勤, 苏姗, 郭昱, 张浪, 唐剑武 (904)

多年施用生物炭对河南烤烟种植区土壤呼吸的影响 李亚森, 丁松爽, 殷金玉, 李佳轶, 周迪, 刘国顺 (915)

桂林毛村不同土地利用方式下土壤呼吸空间变异特征 丁梦凯, 胡晓农, 曹建华, 吴夏, 黄芬, 王奇岗, 闵佳 (924)

工业发达城市土壤重金属时空变异与源解析 李锋, 刘思源, 李艳, 史舟 (934)

膨润土对不同类型农田土壤重金属形态及生物有效性的影响 林海, 靳晓娜, 董颖博, 罗明科, 赵一鸣 (945)

缙云山不同林分下土壤有机碳及矿化特征 陈仕奇, 吕盛, 高明, 黄容 (953)

复杂地形条件下根系对土壤有机碳的贡献 张彦军, 郭胜利 (961)

不同水平外源碳在稻田土壤转化与分配的微生物响应特征 王季斐, 童瑶瑶, 祝贞科, 陈珊, 邓悟悟, 葛东达, 吴金水 (970)

宝鸡市植被叶子重金属分布规律及生态风险评估 张俊辉, 林青, 姜珊, 刘滨, 李东兴, 王彦虎 (978)

生物炭对污泥堆肥及其利用过程重金属有效态的影响 周楫, 余亚伟, 蒋越, 杨雨滢, 张成 (987)

污泥停留时间对餐厨垃圾与剩余污泥中温厌氧混合发酵系统的影响 袁宏林, 马静, 邢保山, 温俊伟, 韩宇乐, 李倩, 王晓昌 (994)

热碱-分步酶水解-厌氧消化工艺处理秸秆畜粪混合物料及其甲烷高值化条件 卞爱琴, 远野, 张璐璐, 付强, 陈天明, 何磊, 丁成, 王爱杰 (1003)

《环境科学》征订启事(547) 《环境科学》征稿简则(828) 信息(581, 933, 952)

广州冬季气溶胶中水溶性有机物和类腐殖质的吸光性和荧光光谱特性

范行军¹, 余旭芳¹, 操涛^{1,2}, 王艳¹, 肖新¹, 谢越¹, 李飞跃¹, 宋建中^{2*}, 彭平安²

(1. 安徽科技学院资源与环境学院, 凤阳 233100; 2. 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, 广州 510640)

摘要: 利用紫外-可见光谱与三维荧光-平行因子分析法(EEM-PARAFAC), 研究了广州市2014年12月~2015年1月大气气溶胶中水溶性有机物(WSOC)和类腐殖质(HULIS)的吸光性和荧光光谱特征。结果表明, 广州冬季气溶胶中HULIS的芳香性(SUVA₂₅₄)、腐殖化程度(HIX)和光吸收效率(MAE₃₆₅)均高于WSOC。利用EEM-PARAFAC从WSOC和HULIS解析出了类富里酸(C1)、类腐殖酸(C2)和类蛋白(C3)这3种荧光组分。其中类腐殖质组分(C1+C2)分别占WSOC和HULIS中总荧光组分的78%和85%, 说明类腐殖质组分是WSOC和HULIS的最主要组成, 且HULIS富集了更多的WSOC中主要的类腐殖质组分。另外, 灰霾期的WSOC和HULIS表现出更高的芳香性、腐殖化程度和C2组分, 说明灰霾期有助于大分子量吸光性有机物的形成。相关性分析结果显示, WSOC和HULIS的C1组分相对含量与HIX、MAE₃₆₅、OC_{sec}、K⁺、SO₄²⁻和NH₄⁺呈现极显著的负相关关系, 而C2与它们之间存在极显著的正相关关系。由此说明, WSOC和HULIS中C1的降低和C2的增加会引起它们的腐殖化程度和光吸收能力的增强; 同时生物质燃烧排放和二次气溶胶过程可能有助于C2组分的增加。

关键词: 水溶性有机物(WSOC); 类腐殖质(HULIS); 三维荧光-平行因子分析; 吸光性; 荧光光谱特性

中图分类号: X513 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2019)02-0532-08 **DOI:** 10.13227/j.hjxx.201807164

Light Absorption and Fluorescence Characteristics of Atmospheric Water-soluble Organic Compounds and Humic-like Substances During the Winter Season in Guangzhou

FAN Xing-jun¹, YU Xu-fang¹, CAO Tao^{1,2}, WANG Yan¹, XIAO Xin¹, XIE Yue¹, LI Fei-yue¹, SONG Jian-zhong^{2*}, PENG Ping-an²

(1. College of Resource and Environment, Anhui Science and Technology University, Fengyang 233100, China; 2. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The light absorption and fluorescence characteristics of atmospheric water-soluble organic compounds (WSOC) and humic-like substances (HULIS) during the winter season in Guangzhou were examined using UV-vis spectroscopy and excitation-emission matrix spectroscopy combined with parallel factor analysis (EEM-PARAFAC). The results showed that the SUVA₂₅₄, HIX, and MAE₃₆₅ values of HULIS were higher than those of WSOC, suggesting that the former had higher aromaticity, humification, and light-absorption capacity in winter atmospheric PM_{2.5} in Guangzhou. EEM-PARAFAC analysis identified three fluorescence components, including fulvic-like acid (C1), humic-like acid (C2), and protein-like (C3) components. The total humic-like components (C1 + C2) accounted for 78% and 85% for WSOC and HULIS, respectively, which indicated that humic-like fluorescence components were the major components for both WSOC and HULIS and that HULIS were enriched with the dominant humic-like fluorophores. In addition, the aromaticity, humification, light-absorbing capacity, and C2 levels of WSOC and HULIS during the haze episode were significantly higher than those in the non-haze episode. This suggested that the water-soluble organics with higher molecular weights and stronger light-absorption capacities tended to form during the haze episode. The correlations analysis revealed strong negative correlations between C1 levels of WSOC and HULIS and HIX, MAE₃₆₅, OC_{sec}, K⁺, SO₄²⁻, and NH₄⁺. Additionally, strong positive correlations were observed between C2 levels and the same factors. These results implied that the decrease in C1 and increase in C2 might lead to increased humification and light-absorption in WSOC and HULIS, and biomass burning and secondary organic aerosols might contribute to the C2 component.

Key words: water soluble organic compounds (WSOC); humic-like substances (HULIS); EEM-PARAFAC; light absorption; fluorescence characteristics

水溶性有机物(water soluble organic compounds, WSOC)是大气气溶胶重要的有机组成, 类腐殖质(humic-like substances, HULIS)为WSOC中最主要的吸光和发色物质, 是影响WSOC环境效应最重要的因子^[1,2]。WSOC和HULIS对太阳光具有显著的散射和吸收作用, 因此对全球辐射平衡、

收稿日期: 2018-07-19; 修订日期: 2018-08-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(41705107, 41390242); 安徽省科技重大专项(16030701102); 安徽省教育厅重点项目(KJ2017A520); 安徽省自然科学基金项目(1808085MB49, 1708085QD85)

作者简介: 范行军(1987~), 男, 博士研究生, 讲师, 主要研究方向为大气气溶胶, E-mail: fanxingjun99@163.com

* 通信作者, E-mail: songjzh@gig.ac.cn

大气能见度和大气光化学反应均具有十分重要的影响^[3,4].

近年来,关于大气气溶胶中 WSOC 和 HULIS 的吸光特性研究已开展较多^[5-9]. 已有报道中,常用 AAE(Ångström absorption exponent, Ångström 吸收波长指数)和 MAE₃₆₅(mass absorption efficiency, 质量吸收效率)表征它们的光吸收特征^[5-8]. 例如,黄欢等^[8]的研究发现广州城区秋、冬季 WSOC 的 MAE₃₆₅ 值(以 C 计)分别为 0.52 m²·g⁻¹ 和 0.2 m²·g⁻¹,说明冬季 WSOC 具有更强的光吸收能力,类似的结果也在文献^[7, 10]中报道. 此外,由于三维荧光光谱(EEM)技术具有灵敏度高、不破坏有机质组成等优点,已被广泛用于大气气溶胶、雨水和生物质燃烧气溶胶中溶解性有机质的荧光光谱特征研究. 有研究发现大气气溶胶中 WSOC 和 HULIS 主要包含有类腐殖质和类蛋白质荧光团^[5, 11, 12]. 利用 EEM 结合平行因子(PARAFAC)分析方法能够进一步定量地描述不同发色团的相对组成^[13, 14].

目前,在对大气气溶胶中 WSOC 和 HULIS 的研究中,鲜有对其光学特性和荧光组分的关联性分析. 本研究中,以广州冬季气溶胶中 WSOC 和 HULIS 为对象,采用 EEM-PARAFAC 技术解析它们的荧光组分,进而探讨:①灰霾期和非灰霾期大气 WSOC 和 HULIS 在光学性质和荧光组分构成上的差异;②WSOC 和 HULIS 的荧光组分与其光学特性和其它气溶胶化学组成的关联性. 通过本研究以期进一步认识气溶胶中 WSOC 和 HULIS 的荧光发色团组成特征、来源及其对整体有机质分子结构和光吸收特性的影响.

1 材料与方法

1.1 样品采集

采样点位于广州市天河区中国科学院广州地球化学研究所标本楼九楼楼顶,离地面约 40m,距离高速公路(广园快速路)约 100 m. 采用中流量采样器(PM-2.5, 广州铭野环保科技有限公司)300 L·min⁻¹采集 24 h,采样滤膜为~10 cm × 12.5 cm 石英滤膜(Whatman, QM-A). 采样前,将石英滤膜置于 500℃ 下焙烧 4 h,采样后放入 -20℃ 冰柜中储存. 本研究于 2014 年 12 月至 2015 年 1 月共采集 24 个有效 PM_{2.5} 样品. 根据气象数据(<https://www.wunderground.com>)和颗粒物浓度范围(图 1),将其归属为灰霾气溶胶样品($n = 14$, 日期:2014-12-24 ~ 2015-01-06, 质量浓度:70 ~ 109 μg·m⁻³)和非灰霾气溶胶样品($n = 10$, 日期:2015-01-07 ~ 2015-01-16, 质量浓度:40 ~ 70 μg·m⁻³).

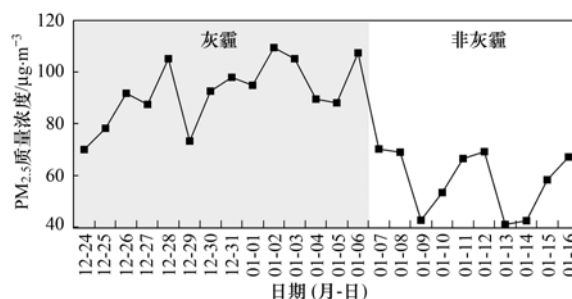


图 1 采样期间 PM_{2.5} 的浓度分布

Fig. Concentration distribution of atmospheric PM_{2.5} throughout sampling

1.2 WSOC 提取和 HULIS 纯化

取部分样品膜,加入 40 mL 的 18.2 MΩ·cm Milli-Q 超纯水超声萃取 30 min,利用 0.45 μm 水系滤头进行过滤,得到 WSOC 组分. HULIS 的纯化方法采用 Fan 等^[15]提供的方法,简述如下:取 20 mL WSOC 加入盐酸(分析纯)酸化至 pH = 2 后加载至已活化的 HLB 柱(30 μm, 60mg/cartridge, Waters, USA)上,待 WSOC 溶液全部通过,再向 HLB 柱上加入 2 mL 纯水去除无机杂质,之后对 HLB 柱进行干燥处理. 向干燥后的 HLB 柱中加入 2 mL 2% 氨水/甲醇(体积比)溶液,收集洗脱液并进行氮吹干燥,即可得到 HULIS 组分. 最后,用 20 mL 的 18.2 MΩ·cm Milli-Q 超纯水对 HULIS 进行再溶解,用于后期的仪器分析. 将准备好的 WSOC 和 HULIS 溶液放入 4℃ 冰箱中保存,待测.

1.3 仪器分析

本研究中采用热光碳分析仪(Sunset Laboratory, USA)测定 PM_{2.5} 中的 EC/OC 含量,用 TOC-VCPN 分析仪(Shimadzu, Japan)测定 WSOC 和 HULIS 的溶解性有机碳(DOC)含量,用 ICS-900 离子色谱(Dionex, USA)测定无机离子浓度.

WSOC 和 HULIS 的紫外-可见光谱通过紫外光谱仪(UV-2600, Shimadzu, Japan)测定,扫描范围为 200 ~ 700 nm. 三维荧光光谱使用荧光光谱仪(F-4600, Hitachi, Japan)测定,扫描速度为 2400 nm·min⁻¹,激发波长(E_x)扫描范围:240 ~ 400 nm,发射波长(E_m)扫描范围:290 ~ 520 nm,激发和发射光的带通均为 5 nm. 发射光谱扫描范围 E_m 为 290 ~ 520 nm,激发波长设定为 254 nm,间隔为 1 nm. 样品均在室温下测定,所有光谱分析均以超纯水作为空白进行背景扣除.

1.4 数据处理

1.4.1 光谱参数

本研究中从吸收和荧光光谱中提取 SUVA₂₅₄、AAE、MAE₃₆₅ 和 HIX 等光谱参数,用以描述气溶胶

中 WSOC 和 HULIS 的分子特征和光学特性. 其中, $SUVA_{254}$ 为 254 nm 处 UV 吸收强度与 DOC 浓度之比, 可表征水溶性有机质的芳香度大小, 其值大小与芳香化程度呈正相关关系^[15~17]. AAE 用以表征溶解性有机质的吸收强度随波长的依耐性^[6, 7, 10], 通过如下公式进行计算:

$$A_{\lambda} = K\lambda^{-AAE}$$

式中, K 是常数, AAE 是吸收波长指数, 拟合范围为 330 ~ 400 nm. MAE_{365} 用以表征溶解性有机质的光吸收能力^[5], 计算公式如下:

$$MAE_{365} = \frac{A_{365}}{C \times L} \times \ln(10)$$

式中, A_{365} 是 365 nm 处吸收值, C 为 DOC 含量 ($mg \cdot L^{-1}$). HIX (腐殖化指数) 值为 $E_x = 254$ nm 时, E_m 在 435 ~ 480 nm 区域面积与 E_m 在 300 ~ 345 nm 区域面积的比值, 用于描述溶解性有机物质的腐殖化程度^[18].

1.4.2 EEM-PARAFAC 分析

本研究中, 利用 DOMFluor 工具箱在 Matlab 2014a 对 24 个 WSOC 和 24 个 HULIS 的 EEMs 进行 PARAFAC 分析^[19]. 采用残差分析与半分法确定最优组分数并检验 PARAFAC 模型的有效性, 最终确定荧光组分的荧光峰位置和强度 (F_{max})^[13, 20]. PARAFAC 分析结果利用 CoreIDRAWX6 进行绘图, 利用 Excel 2016 进行数据计算.

1.4.3 相关性分析

运用 PASW Statistics 18.0 对 WSOC 和 HULIS

的光学特征参数、PARAFAC 分解荧光组分的相对含量和颗粒物中的其它化学组成 (OC_{sec} 、 K^+ 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+) 进行双因素方差分析测定相关性.

2 结果与讨论

2.1 光谱学特征

广州冬季大气 $PM_{2.5}$ 中 WSOC 和 HULIS 的浓度水平和光学特征参数见表 1. 采样期间, WSOC 和 HULIS 的质量浓度分别为 $(5.8 \pm 2.6) \mu g \cdot m^{-3}$ 和 $(3.5 \pm 1.6) \mu g \cdot m^{-3}$. 该结果与笔者前期报道的广州 2010 ~ 2011 年干季大气 $PM_{2.5}$ 中 WSOC [$(6.4 \pm 3.6) \mu g \cdot m^{-3}$] 和 HULIS [$(3.6 \pm 2.0) \mu g \cdot m^{-3}$] 浓度水平相近^[17], 同时与上海冬季大气 $PM_{2.5}$ 中的 WSOC ($5.0 \mu g \cdot m^{-3}$) 和 HULIS ($3.37 \mu g \cdot m^{-3}$) 平均浓度水平也无显著差异^[21]. 整个采样期, HULIS 占 WSOC 的 $(60 \pm 4)\%$, 说明 HULIS 是 WSOC 的重要组成部分. 考虑灰霾和非灰霾期大气有机物质的来源和形成机制的不同, 本研究分别探讨 WSOC 和 HULIS 在不同环境条件下的浓度水平分布. 如表 1 所示, 灰霾期大气 $PM_{2.5}$ 中 WSOC 和 HULIS 质量浓度均高于对应非灰霾期样品, 说明灰霾期大气 $PM_{2.5}$ 富含水溶性有机污染物. 这可能是因为灰霾期间逆温天气较多, 有机污染物 (包括二次有机前驱物) 滞留时间长, 污染物浓度增加, 加剧二次气溶胶生成, 进而导致 WSOC 和 HULIS 质量浓度增加^[22, 23].

HULIS 通常富集了 WSOC 中主要的大分子有机物质, 因此前者的分子量和芳香度高于后

表 1 冬季大气 $PM_{2.5}$ 中 WSOC 和 HULIS 的质量浓度水平和光学特征参数

Table 1 Average concentrations and optical parameters of WSOC and HULIS in atmospheric $PM_{2.5}$ during winter season

项目	灰霾 ($n=14$)	非灰霾 ($n=10$)	整个采样期 ($n=24$)	
WSOC	质量浓度/ $\mu g \cdot m^{-3}$	7.7 ± 1.2	3.1 ± 1.0	5.8 ± 2.6
	$SUVA_{254}$ (以 C 计)/ $m^2 \cdot g^{-1}$	2.4 ± 0.2	2.0 ± 0.2	2.2 ± 0.3
	AAE	7.1 ± 0.1	7.6 ± 0.3	7.3 ± 0.3
	MAE_{365} (以 C 计)/ $m^2 \cdot g^{-1}$	0.9 ± 0.1	0.8 ± 0.1	0.9 ± 0.1
	HIX	2.7 ± 0.4	1.8 ± 0.2	2.3 ± 0.6
HULIS	质量浓度/ $\mu g \cdot m^{-3}$	4.7 ± 0.6	1.8 ± 0.7	3.5 ± 1.6
	$SUVA_{254}$ (以 C 计)/ $m^2 \cdot g^{-1}$	2.8 ± 0.3	2.4 ± 0.1	2.6 ± 0.3
	AAE	7.5 ± 0.2	7.9 ± 0.1	7.7 ± 0.3
	MAE_{365} (以 C 计)/ $m^2 \cdot g^{-1}$	1.1 ± 0.1	1.0 ± 0.1	1.1 ± 0.1
	HIX	3.5 ± 0.7	2.2 ± 0.2	2.9 ± 0.8

者^[15, 24, 25]. 表 1 数据显示 HULIS 的 $SUVA_{254}$ 值 (以 C 计, 下同) [$(2.6 \pm 0.3) m^2 \cdot g^{-1}$] 高于后者 [$(2.2 \pm 0.3) m^2 \cdot g^{-1}$], 进一步证实了这一结论. 尽管来源和形成机制存在差异, 但灰霾期和非灰霾期 HULIS 的分子量和芳香度均高于 WSOC (表 1). 另一方面, 灰霾期间 WSOC 和 HULIS 的 $SUVA_{254}$ 值分别为 $(2.4 \pm 0.2) m^2 \cdot g^{-1}$ 和 $(2.8 \pm 0.3) m^2 \cdot g^{-1}$, 而

非灰霾期对应 $SUVA_{254}$ 值分别为 $(2.0 \pm 0.2) m^2 \cdot g^{-1}$ 和 $(2.4 \pm 0.1) m^2 \cdot g^{-1}$, 说明非灰霾期 WSOC 和 HULIS 具有较低的芳香度和分子量. 该结果可能与非灰霾期大气光化学降解过程有关^[26~28]. 例如, Baduel 等^[26] 的研究发现 HULIS 在紫外光照条件下易发生降解反应, 造成其芳香度和分子量的降低; Wong 等^[27] 亦指出 WSOC 的光化学反应造成其分子

量的降低. 由此可推测, 非灰霾期充足的光照易引起 WSOC 和 HULIS 的光化学降解, 致使 WSOC 和 HULIS 的分子量和芳香度降低.

AAE 和 MAE_{365} 是表征大气棕色碳 (BrC) 光吸收特性的重要参数^[29, 30]. 近年来, 它们也常用于大气气溶胶或生物质燃烧气溶胶中 WSOC 和 HULIS 的吸光特性的表征研究^[5, 10, 31, 32]. 本研究中, 整个采样期间 WSOC 和 HULIS 的 AAE 值分别为 7.3 ± 0.3 和 7.7 ± 0.3 , 这些 AAE 值类似于前期报道的数据, 说明 WSOC 和 HULIS 的光吸收对波长具有较强的依耐性^[5~8, 10, 32]. 与此同时, HULIS 的 AAE 值略高于 WSOC, 表明 HULIS 的光吸收具有更强的波长关联性, 与 Fan 等^[5]的报道结果一致. 值得注意的是, 灰霾期 WSOC 和 HULIS 的 AAE 值均略低于非灰霾期样品 (表 1), 说明灰霾样品的光吸收能力呈现较弱的波长关联性. MAE_{365} 能够表征单位质量 WSOC 和 HULIS 的光吸收能力大小^[5, 6, 31, 32]. 由表 1 所示, 整个采样期间 HULIS 的 MAE_{365} 值 (以 C 计, 下同) [$(1.1 \pm 0.1) \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$] 高于 WSOC [$(0.9 \pm 0.1) \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$], 表明 HULIS 是 WSOC 中重要的吸光性物质, 具有较强的光吸收能力^[5, 31]. 然而灰霾期 WSOC 和 HULIS 的 MAE_{365} 值与非灰霾期并无显著性差异 (表 1).

本研究利用腐殖化指数 HIX 表征 WSOC 和 HULIS 在采样期间的腐殖化程度^[48]. 如表 1 所示, 在整个采样期间 HULIS 的 HIX 值 (2.9 ± 0.8) 高于对应 WSOC (2.3 ± 0.6), 这与 HULIS 富集了 WSOC 中主要的类腐殖质结果是一致的. 值得关注的是灰霾期 WSOC 和 HULIS 的 HIX 值均高于对应非灰霾期样品, 原因可能归属于 2 个方面. 第一, 灰霾期大气有机物质及二次反应前驱物的累积致使大气中发生复杂的二次气溶胶过程, 增强水溶性有机质的腐殖化程度^[23, 28]; 第二, 非灰霾期充足的光照条件加剧大气中大分子有机质的大气光化学降解反应, 降低水溶性有机质的腐殖化程度^[26, 33]. 总的来说, 较强的腐殖化致使灰霾期 WSOC 和 HULIS 呈现更高的芳香度和分子量, 与前面 $SUVA_{254}$ 反映结论一致.

2.2 EEM-PARAFAC 组分

本研究利用三维荧光-平行因子分析法对采样期间 WSOC 和 HULIS 的荧光发色物质组成和特性进行了深入研究. PARAFAC 法共解析出的 3 个荧光组分, 包括 2 个腐殖质组分 (C1 和 C2) 和 1 个类蛋白组分 (C3), 它们的 3DEEM 见图 2. 根据先前研究^[13, 14, 20], 组分 C1 ($< 240/320 \text{ nm}, 400 \text{ nm}$) 归属为类富里酸物质, C2 ($250/330 \text{ nm}, 430 \text{ nm}$) 归属

为类腐殖酸物质, C3 ($280 \text{ nm}, 360 \text{ nm}$) 属于类蛋白质. 该结果类似于前期大气 $PM_{2.5}$ 和雨水中 WSOC 和 HULIS 的 PARAFAC 分析结果^[13, 14, 20], 说明大气中溶解性有机质的荧光发色团主要由类腐殖质和类蛋白质组成.

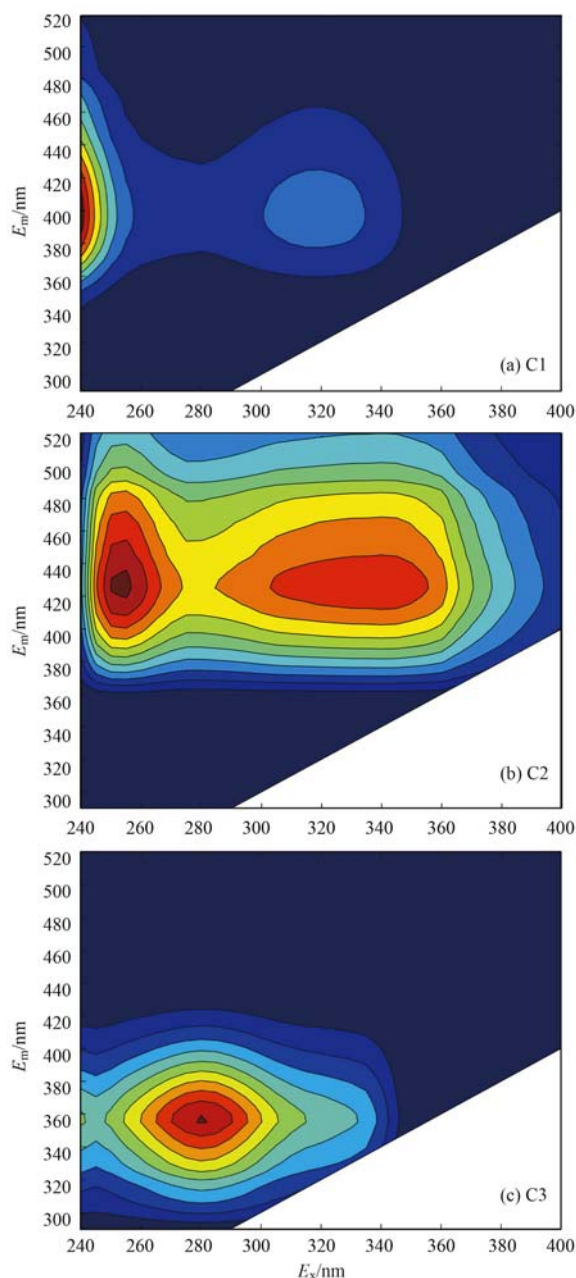


图 2 WSOC 和 HULIS 的 PARAFAC 荧光组分

Fig. 2 PARAFAC components of WSOC and HULIS

根据 3 个荧光组分的 F_{\max} 值定量地探讨它们的相对含量, 具体的相对含量分布见图 3. 从中可知, WSOC 中各荧光组分的相对含量为 C1: C2: C3 = 61: 17: 22; 而 HULIS 的各组分比例为 C1: C2: C3 = 71: 14: 15. 其中, 类富里酸 (C1) 是 WSOC 和 HULIS 的最主要荧光物质, 在整个采样期间其相对含量分别在 53% ~ 71% 和 65% ~ 79% 之间. 总的来说, 广州冬季气溶胶中 WSOC 和 HULIS 以类腐殖质荧光组分

(C1 + C2) 为主, 分别占各自总荧光物质的 (78 ± 2)% 和 (85 ± 1)%。同时可知 HULIS 主要富集的是 WSOC 中的类腐殖荧光组分 (C1 + C2), 与其类腐殖物质属性是一致的。

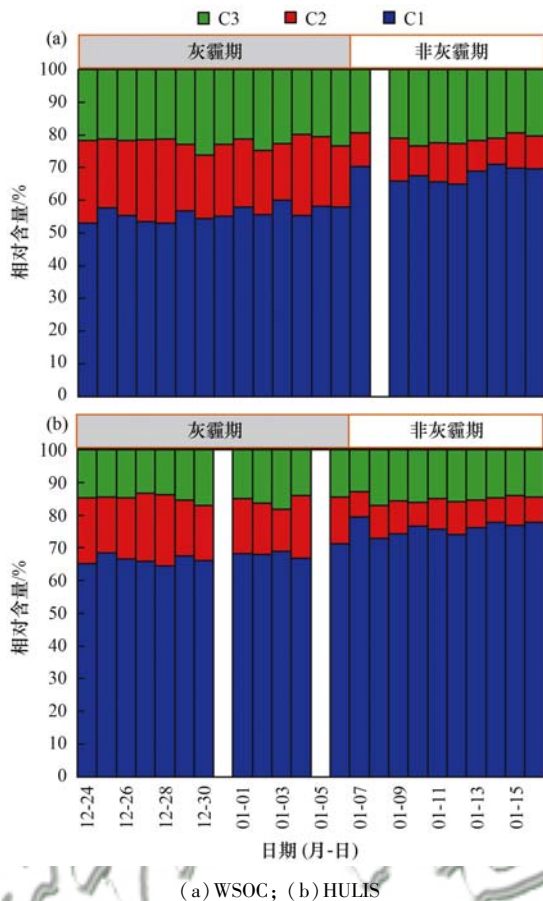


图3 WSOC 和 HULIS 的 3 个荧光组分的相对含量

Fig. 3 Relative abundance of three fluorescence components for WSOC and HULIS

灰霾期和非灰霾期大气 WSOC 和 HULIS 的荧光物质组成存在差异 (图 3), 具体结果见表 2。从中可知, 灰霾期和非灰霾期 WSOC 和 HULIS 中的类富里酸 (C1) 和类腐殖酸 (C2) 相对含量存在显著差异, 而类蛋白质 (C3) 的相对含量几乎没有变化。由表 1 数据可知, 灰霾期 WSOC 和 HULIS 的质量浓度明显高于非灰霾期, 而它们中的类蛋白荧光组分的相对含量几乎不存在差异, 说明灰霾期和非灰霾期大气化学反应和有机质来源并不改变其类蛋白物质的相对组成。不同大气化学过程和来源主要造成灰霾期和非灰霾期大气 WSOC 和 HULIS 的类腐殖物质组成差异。如表 2 所示, 灰霾期至非灰霾期 WSOC 和 HULIS 的类富里酸组分 (C1) 相对含量分别从 (56 ± 2)% 上升至 (68 ± 2)% 和从 (67 ± 2)% 上升至 (76 ± 2)%, 而对应类腐殖酸组分 (C2) 相对含量分别从 (22 ± 3)% 下降至 (11 ± 2)% 和从 (18 ± 3)% 下降至 (9 ± 1)%。灰霾期大气中多发生复杂

的二次气溶胶过程, 生成较多大分子类腐殖物质, 而非灰霾期易发生大气光化学降解反应, 降低水溶性有机物的分子量和类腐殖物质组成, 从而使灰霾期 WSOC 和 HULIS 的分子量和腐殖化程度高于非灰霾期^[26, 27, 33]。这一结果从类腐殖物质组成层面阐释了灰霾期 WSOC 和 HULIS 的 $SUVA_{254}$ 和 HIX 高于非灰霾期的原因。

表 2 广州冬季灰霾期和非灰霾期气溶胶中 WSOC 和 HULIS 的 3 个荧光组分的相对含量/%

Table 2 Relative abundance of three fluorescence components for WSOC and WSON on haze days and normal days/%

项目	WSOC		HULIS	
	灰霾	非灰霾	灰霾	非灰霾
C1	56 ± 2	68 ± 2	67 ± 2	76 ± 2
C2	22 ± 3	11 ± 2	18 ± 3	9 ± 1
C3	22 ± 2	21 ± 1	15 ± 1	15 ± 1

2.3 类腐殖荧光组分与 $SUVA_{254}$ 和 HIX 相关性

EEM-PARAFAC 解析结果显示类腐殖质 (C1 和 C2) 相对含量的变化造成了大气 WSOC 和 HULIS 的分子结构和腐殖化程度的变化。图 4 显示的是 WSOC 和 HULIS 的 2 个类腐殖荧光组分 (C1 和 C2) 与 HIX 和 $SUVA_{254}$ 之间的相关性。由图 4(a) 和 4(b) 可以看出, WSOC 和 HULIS 的类富里酸 (C1) 相对含量与 HIX 和 $SUVA_{254}$ 呈反比关系, 相关系数均大于 0.55, 说明类富里酸 (C1) 和腐殖化程度和芳香性呈显著的负相关关系。由图 4(c) 和 4(d) 可知, WSOC 和 HULIS 的类腐殖酸 (C2) 相对含量与 HIX 和 $SUVA_{254}$ 呈正比关系, 相关系数可达 0.90, 说明类腐殖酸 (C2) 与腐殖化程度和芳香性呈显著的正相关关系。实际上, 类腐殖酸的芳香度和腐殖化程度本身就高于类富里酸。在大气气溶胶中, 类富里酸和类腐殖酸以不同比例存在并构成大气 WSOC 和 HULIS 组分, 进而改变大气中大分子有机质的光学特性和分子结构。关于 WSOC 和 HULIS 的分子量和芳香度大小已有较多研究报道, 但是对于造成其季节和空间分布的原因并没有深入地分析^[1, 2]。研究者们常将 WSOC 和 HULIS 的分子量和芳香度归因于来源的不同, 如生物质燃烧排放出较大分子量和芳香度的有机质^[5, 34, 35], 而大气光化学反应能够造成大分子有机物 (如 HULIS) 的降解^[26, 33]。例如, Baduel 等^[26] 发现暴露于紫外线和臭氧环境下的 HULIS 会发生降解反应, 进而降低其分子量和芳香性。本研究从荧光物质组成层面阐述了造成 WSOC 和 HULIS 的分子量和芳香度差异的可能原因, 即类腐殖酸和类富里酸荧光物质的组成差异。其中, 类腐殖酸组分 (C2) 相对含量越大、类富里酸组分 (C1) 相对含量越小, WSOC 和 HULIS 的分子

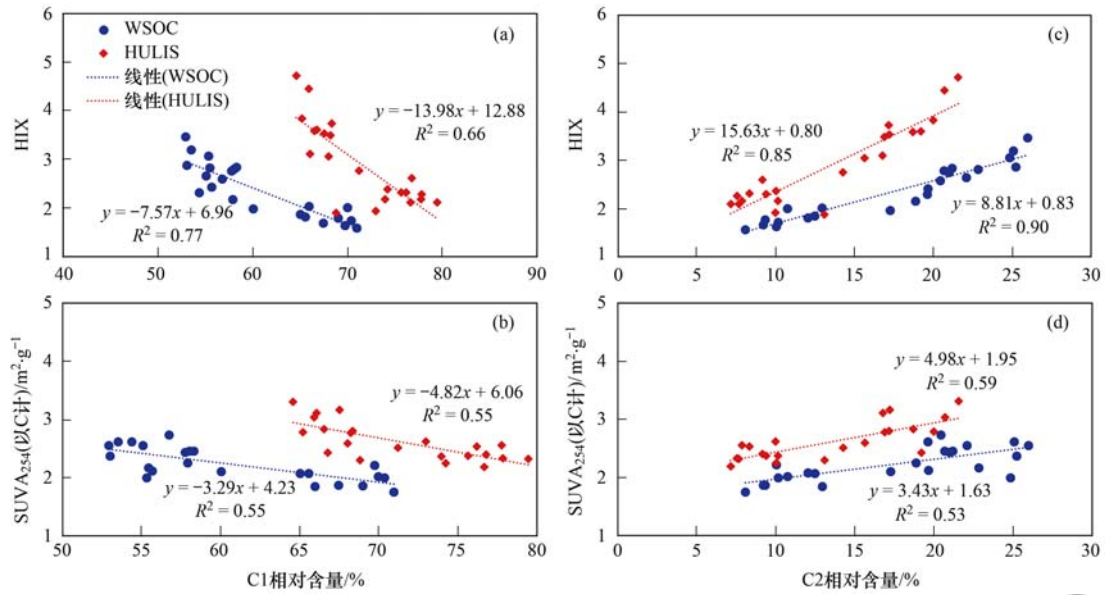


图4 WSOC 和 HULIS 中 C1 和 C2 组分相对含量与 HIX 和 SUVA₂₅₄ 相关性

Fig. 4 Correlations between C1/C2 fluorescence components and HIX, SUVA₂₅₄ for WSOC and HULIS

量、芳香度、腐殖化程度越大。

2.4 荧光组分与吸光特性和其它组成相关性分析

表3所示的是WSOC和HULIS的荧光组分与其光吸收特征参数及气溶胶中其它组成的关系。从中可知,WSOC的C1与AAE呈极显著正相关($r=0.777$, $P<0.01$),与其MAE₃₆₅值呈显著极负相关($r=-0.596$, $P<0.01$);而类腐殖酸(C2)相对含量与AAE和MAE₃₆₅分别呈现出极显著的负相关($r=-0.839$, $P<0.01$)和正相关($r=0.605$, $P<0.01$)关系。这表明WSOC的类腐殖质组成(C1和C2)对其光吸收波长依耐性和吸光能力有着重要的影响。随着类富里酸组分(C1)相对含量的增加,WSOC的光吸收强度更加依赖于波长,同时光吸收能力会逐渐降低,而类腐殖酸组分(C2)的相对含

量增加会起到相反的作用。另一方面,WSOC中类富里酸(C1)的相对含量与生物质燃烧排放特征离子(K^+)具有极显著的负相关关系($r=-0.871$, $P<0.01$);同时与二次气溶胶属性的特征组成(如 OC_{sec} 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+)也表现为极显著的负相关关系($r=-0.846\sim-0.857$, $P<0.01$)。与其相反的是,WSOC中类腐殖酸组分(C2)的相对含量与 K^+ 、 OC_{sec} 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 之间表现为极显著的正相关关系($r=0.848\sim0.924$, $P<0.01$)。这些显著相关关系说明生物质燃烧和二次气溶胶过程将有助于WSOC中的类腐殖酸荧光组分相对含量的增加。由前期文献报道可知,生物质燃烧排放出大量芳香度较高、分子量较大的WSOC^[5];源于生物质燃烧排放的小分子有机物可作为二次老化反应的前驱物

表3 WSOC 和 HULIS 的荧光物质组成与吸光特征参数和大气 PM_{2.5} 化学组成的相关性¹⁾

	WSOC					HULIS					OC _{sec}	K ⁺	SO ₄ ²⁻		
	C1	C2	HIX	AAE	MAE ₃₆₄	C1	C2	HIX	AAE	MAE ₃₆₄					
C2	-0.970**														
WSOC	HIX	-0.875**	0.950**												
	AAE	0.777**	-0.839**	-0.811**											
	MAE ₃₆₅	-0.596**	0.605**	0.556**	-0.683**										
	C1	0.983**	-0.964**	-0.878**	0.746**	-0.585**									
HULIS	C2	-0.966**	0.993**	0.960**	-0.816**	0.593**	-0.966**								
	HIX	-0.822**	0.889**	0.967**	-0.741**	0.558**	-0.814**	0.919**							
	AAE	0.825**	-0.838**	-0.833**	0.796**	-0.748**	0.826**	-0.878**	-0.863**						
	MAE ₃₆₅	-0.407	0.383	0.391	-0.308	0.710**	-0.404	0.424*	0.520*	-0.658**					
OC _{sec}	-0.857**	0.924**	0.961**	-0.818**	0.540**	-0.867**	0.938**	0.956**	-0.877**	0.380					
K ⁺	-0.871**	0.876**	0.762**	-0.798**	0.536**	-0.836**	0.830**	0.627**	-0.745**	0.191	0.817**				
SO ₄ ²⁻	-0.853**	0.913**	0.886**	-0.749**	0.394	-0.833**	0.903**	0.846**	-0.679**	0.191	0.874**	0.781**			
NH ₄ ⁺	-0.846**	0.848**	0.744**	-0.711**	0.392	-0.811**	0.819**	0.658**	-0.622**	0.118	0.804**	0.883**	0.908**		

1) C1 表示荧光组分 C1 的相对含量; C2 表示荧光组分 C2 的相对含量; OC_{sec} 表示二次有机碳质量浓度(计算方法见文献[17]); ** 表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关, * 表示在 0.05 水平(双侧)上显著相关

进而形成大分子有机质^[36, 37]。此外, HIX 和 C2 与其它特征参数和气溶胶化学组成的相关关系一致, 说明 HIX 指数反映的是类腐殖酸(C2)的相关属性; 同时 HIX 和 C1 与其他因子的相关关系相反, 因此 HIX 可间接地反映类富里酸(C1)的相关特性。值得关注的是, HULIS 的类腐殖质荧光组分相对含量和光谱特征参数之间以及与其它气溶胶组成之间的相关性与 WSOC 的一致, 说明 HULIS 是 WSOC 中重要荧光物质组成, 也是 WSOC 中主要的吸光性物质。

3 结论

(1) 广州冬季气溶胶中 HULIS 的 $SUVA_{254}$ 、 MAE_{365} 和 HIX 均高于 WSOC, 说明 HULIS 是 WSOC 中分子量大、吸光能力强、腐殖化程度高的重要有机组成; 同时灰霾期气溶胶中 WSOC 和 HULIS 的质量浓度, $SUVA_{254}$ 和 HIX 均高于非灰霾期, 表明灰霾期大气环境下更易于高芳香性和高腐殖化程度的 WSOC 和 HULIS 形成。

(2) EEM-PARAFAC 解析结果说明类腐殖质组分(C1 和 C2)是 WSOC 和 HULIS 中最主要的荧光组分, 而 HULIS 显著呈现了 WSOC 的类腐殖质组成特征。其次, 灰霾期 WSOC 和 HULIS 中类富里酸(C1)和类腐殖酸(C2)相对含量分别低于和高于非灰霾期, 说明灰霾期易于类腐殖酸(C2)的生成, 非灰霾期易于类富里酸(C1)的增加。

(3) WSOC 和 HULIS 中类富里酸(C1)相对含量与 OC_{sec} 、 K^+ 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 呈现极显著的负相关关系, 而类腐殖酸(C2)与他们呈现极显著的正相关关系, 说明生物质燃烧和大气二次气溶胶过程对 WSOC 和 HULIS 的类腐殖质相对组成有显著的影响。从 C1 和 C2 与 $SUVA_{254}$ 和 HIX 相关性分析中可看出 C1 相对含量增加会明显降低 WSOC 的分子量和腐殖化程度, 而 C2 的相对含量增加会呈现增强的趋势。

参考文献:

- [1] 项萍, 谭吉华, 马永亮, 等. 大气颗粒物中类腐殖酸的研究进展[J]. 环境化学, 2015, **34**(3): 401-409.
Xiang P, Tan J H, Ma Y L, *et al.* Research progress of humic-like substances (HULIS) in atmospheric particles [J]. Environmental Chemistry, 2015, **34**(3): 401-409.
- [2] Zheng G J, He K B, Duan F K, *et al.* Measurement of humic-like substances in aerosols: a review [J]. Environmental Pollution, 2013, **181**: 301-314.
- [3] Feng Y, Ramanathan V, Kotamarthi V R. Brown carbon: a significant atmospheric absorber of solar radiation? [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013, **13**(17): 8607-8621.
- [4] Liu J, Scheuer E, Dibb J, *et al.* Brown carbon aerosol in the North American continental troposphere: sources, abundance, and radiative forcing [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2015, **15**(14): 7841-7858.
- [5] Fan X J, Wei S Y, Zhu M B, *et al.* Comprehensive characterization of humic-like substances in smoke $PM_{2.5}$ emitted from the combustion of biomass materials and fossil fuels [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2016, **16**(20): 13321-13340.
- [6] Cheng Y, He K B, Zheng M, *et al.* Mass absorption efficiency of elemental carbon and water-soluble organic carbon in Beijing, China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2011, **11**(22): 11497-11510.
- [7] Cheng Y, He K B, Du Z Y, *et al.* The characteristics of brown carbon aerosol during winter in Beijing [J]. Atmospheric Environment, 2016, **127**: 355-364.
- [8] 黄欢, 毕新慧, 彭龙, 等. 广州城区秋冬季大气颗粒物中 WSOC 吸光性研究[J]. 环境科学, 2016, **37**(1): 16-21.
Huang H, Bi X H, Peng L, *et al.* Light absorption properties of water-soluble organic carbon (WSOC) associated with particles in autumn and winter in the urban area of Guangzhou [J]. Environmental Science, 2016, **37**(1): 16-21.
- [9] Hoffer A, Gelencsér A, Guyon P, *et al.* Optical properties of humic-like substances (HULIS) in biomass-burning aerosols [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2006, **6**(11): 3563-3570.
- [10] Du Z Y, He K B, Cheng Y, *et al.* A yearlong study of water-soluble organic carbon in Beijing II: Light absorption properties [J]. Atmospheric Environment, 2014, **89**: 235-241.
- [11] Santos P S M, Otero M, Duarte R M B O, *et al.* Spectroscopic characterization of dissolved organic matter isolated from rainwater [J]. Chemosphere, 2009, **74**(8): 1053-1061.
- [12] Santos P S M, Santos E B H, Duarte A C. First spectroscopic study on the structural features of dissolved organic matter isolated from rainwater in different seasons [J]. Science of the Total Environment, 2012, **426**: 172-179.
- [13] Chen Q C, Miyazaki Y, Kawamura K, *et al.* Characterization of chromophoric water-soluble Organic matter in urban, forest, and marine aerosols by HR-ToF-AMS analysis and excitation-emission matrix spectroscopy [J]. Environmental Science & Technology, 2016, **50**(19): 10351-10360.
- [14] Yan G, Kim G. Speciation and sources of brown carbon in precipitation at seoul, Korea; Insights from excitation-emission matrix spectroscopy and carbon isotopic analysis [J]. Environmental Science & Technology, 2017, **51**(20): 11580-11587.
- [15] Fan X J, Song J Z, Peng P A. Comparison of isolation and quantification methods to measure humic-like substances (HULIS) in atmospheric particles [J]. Atmospheric Environment, 2012, **60**: 366-374.
- [16] Baduel C, Voisin D, Jaffrezo J L. Seasonal variations of concentrations and optical properties of water soluble HULIS collected in urban environments [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2010, **10**(9): 4085-4095.
- [17] Fan X J, Song J Z, Peng P A. Temporal variations of the abundance and optical properties of water soluble Humic-Like Substances (HULIS) in $PM_{2.5}$ at Guangzhou, China [J]. Atmospheric Research, 2016, **172-173**: 8-15.
- [18] 梁俭, 江韬, 魏世强, 等. 夏、冬季降雨中溶解性有机质 (DOM) 光谱特征及来源辨析 [J]. 环境科学, 2015, **36**(3): 888-897.
Liang J, Jiang T, Wei S Q, *et al.* Absorption and fluorescence

- characteristics of dissolved organic matter (DOM) in rainwater and sources analysis in summer and winter season [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(3): 888-897.
- [19] Stedmon C A, Bro R. Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: a tutorial [J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2008, **6**(11): 572-579.
- [20] Matos J T V, Freire S M S C, Duarte R M B O, *et al.* Natural organic matter in urban aerosols: Comparison between water and alkaline soluble components using excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy and multiway data analysis [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, **102**: 1-10.
- [21] 黄众思, 修光利, 蔡婧, 等. 大气 PM_{2.5} 中水溶性有机碳和类腐殖质碳的季节变化特征[J]. *环境科学学报*, 2013, **33**(10): 2664-2670.
Huang Z S, Xiu G L, Cai J, *et al.* Seasonal characterization of water-soluble organic carbon and humic-like substance carbon in atmospheric PM_{2.5} [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013, **33**(10): 2664-2670.
- [22] 谭吉华, 段菁春, 赵金平, 等. 广州市灰霾期间大气颗粒物中有机碳和元素碳的粒径分布[J]. *环境化学*, 2009, **28**(2): 267-271.
- [23] Qiao T, Zhao M F, Xiu G L, *et al.* Seasonal variations of water soluble composition (WSOC, Hulis and WSIs) in PM₁ and its implications on haze pollution in urban Shanghai, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, **123**: 306-314.
- [24] Fan X J, Song J Z, Peng P A. Comparative study for separation of atmospheric humic-like substance (HULIS) by ENVI-18, HLB, XAD-8 and DEAE sorbents: elemental composition, FT-IR, ¹H NMR and off-line thermochemolysis with tetramethylammonium hydroxide (TMAH) [J]. *Chemosphere*, 2013, **93**(9): 1710-1719.
- [25] Baduel C, Voisin D, Jaffrezou J L. Comparison of analytical methods for Humic Like Substances (HULIS) measurements in atmospheric particles [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, **9**(16): 5949-5962.
- [26] Baduel C, Monge M E, Voisin D, *et al.* Oxidation of atmospheric humic like substances by ozone: a kinetic and structural analysis approach [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(12): 5238-44.
- [27] Wong J P S, Nenes A, Weber R J. Changes in light absorptivity of molecular weight separated brown carbon due to photolytic aging [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(15): 8414-8421.
- [28] 程玉婷, 王格慧, 孙涛, 等. 西安冬季非灰霾天与灰霾天 PM_{2.5} 中水溶性有机氮污染特征比较[J]. *环境科学*, 2014, **35**(7): 2468-2476.
- Cheng Y T, Wang G H, Sun T, *et al.* Characteristics of water-soluble organic nitrogen of PM_{2.5} in Xi'an during wintertime non-haze and haze periods [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(7): 2468-2476.
- [29] 闫才青, 郑玫, 张远航. 大气棕色碳的研究进展与方向[J]. *环境科学*, 2014, **35**(11): 4404-4414.
Yan C Q, Zheng M, Zhang Y H. Research progress and direction of atmospheric brown carbon [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(11): 4404-4414.
- [30] 支国瑞, 蔡竟, 杨俊超, 等. 棕色碳气溶胶来源、性质、测量与排放估算[J]. *环境科学研究*, 2015, **28**(12): 1797-1814.
Zhi G R, Cai J, Yang J C, *et al.* Origin, properties, measurement and emission estimation of brown carbon aerosols [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2015, **28**(12): 1797-1814.
- [31] Park S S, Yu J. Chemical and light absorption properties of humic-like substances from biomass burning emissions under controlled combustion experiments [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, **136**: 114-122.
- [32] Yuan J-F, Huang X F, Cao L M, *et al.* Light absorption of brown carbon aerosol in the PRD region of China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, **16**(3): 1433-1443.
- [33] Han H, Kim G. Significant seasonal change in optical properties by atmospheric humic-like substances (HULIS) in water-soluble organic carbon aerosols [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion*, 2017, doi: 10.5194/acp-2017-554.
- [34] Fan X J, Wei S Y, Zhu M B, *et al.* Molecular characterization of primary humic-like substances in fine smoke particles by thermochemolysis-gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Atmospheric Environment*, 2018, **180**: 1-10.
- [35] Song J Z, Li M J, Jiang B, *et al.* Molecular characterization of water-soluble humic like substances in smoke particles emitted from combustion of biomass materials and coal using ultrahigh-resolution electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(5): 2575-2585.
- [36] Santos G T A D, Santos P S M, Duarte A C. Vanillic and syringic acids from biomass burning: Behaviour during Fenton-like oxidation in atmospheric aqueous phase and in the absence of light [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, **313**: 201-208.
- [37] Santos P S M, Domingues M R M, Duarte A C. Fenton-like oxidation of small aromatic acids from biomass burning in atmospheric water and in the absence of light: Identification of intermediates and reaction pathways [J]. *Chemosphere*, 2016, **154**: 599-603.

CONTENTS

Influence of Mountain Valley Breeze and Sea Land Breeze in Winter on Distribution of Air Pollutants in Beijing-Tianjin-Hebei Region	LI Qing-chun, LI Ju, ZHENG Zuo-fang, <i>et al.</i> (513)
A Method of Aerosol Particle Number Size Distribution Inversed by PM _{2.5} Mass Concentration in PRD	LI Fei, TAN Hao-bo, DENG Xue-jiao, <i>et al.</i> (525)
Light Absorption and Fluorescence Characteristics of Atmospheric Water-soluble Organic Compounds and Humic-like Substances During the Winter Season in Guangzhou	FAN Xing-jun, YU Xu-fang, CAO Tao, <i>et al.</i> (532)
Source Apportionment and Health Risk Quantification of Heavy Metals in PM _{2.5} in Yangzhou, China	DONG Shi-hao, XIE Yang, HUANGFU Yan-qi, <i>et al.</i> (540)
Pollution Characteristics and Source Analysis of <i>n</i> -alkanes and Saccharides in PM _{2.5} During the Winter in Liaocheng City	LIU Xiao-di, MENG Jing-jing, HOU Zhan-fang, <i>et al.</i> (548)
Pollution Characteristics, Dry Deposition Fluxes, and Sources for Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Bosten Lake Watershed	SONG Shi-jie, HUANG Tao, ZHAO Liu-yuan, <i>et al.</i> (558)
Distribution Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in PM _{2.5} of a Concentrated Broiler Feeding Operation	LIU Fei, XU Xia, TU Bo-wen, <i>et al.</i> (567)
Effects of Water Vapor Source and Local Evaporation on the Stable Hydrogen and Oxygen Isotopic Compositions of Precipitation	HU Yong-bo, XIAO Wei, QIAN Yu-fei, <i>et al.</i> (573)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Formation in Atmospheric Deposition in Dianchi Lake and Their Contributions to Lake Loading	REN Jia-guo, JIA Hai-bin, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (582)
Temporal-spatial Distribution of Nitrogen and Phosphorus Nutrients in Lake Taihu Based on Geostatistical Analysis	LÜ Wei-wei, YAO Xin, ZHANG Bao-hua, <i>et al.</i> (590)
Effects of Cyanobacterial Blooms in Eutrophic Lakes on Water Quality of Connected Rivers	YU Mao-lei, HONG Guo-xi, XU Hai, <i>et al.</i> (603)
Contamination and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Sediments of Yilong Lake, Southwest China	LI Xiao-lin, LIU En-feng, YU Zhen-zhen, <i>et al.</i> (614)
Temporal and Spatial Characteristics of Heavy Metals in Suspended Particulate Matter in Pearl River Estuary and Its Influencing Factors	DU Jia, WANG Yong-hong, HUANG Qing-hui, <i>et al.</i> (625)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Microorganism Pollutions in the Beiyun River	CHEN Lei, LI Lei-fang, ZHI Xiao-sha, <i>et al.</i> (633)
Speciation and Transformation of Phosphorus in Sediments During the Redox Cycle	HAO Wen-chao, WANG Cong-feng, YANG Zheng-jian, <i>et al.</i> (640)
Effect of Magnetic Zirconium/Iron-Modified Bentonite Addition on Phosphorus Mobilization and Species Transformation in River Sediments	WANG Yan, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (649)
Influence of Calcium Ion Pre-treatment on Phosphate Adsorption onto Magnetic Zirconium/Iron-modified Bentonite	ZHAO Yu-ying, LIN Jian-wei, ZHANG Hong-hua, <i>et al.</i> (658)
Effect of Nitrogen on Magnesium Modified Biochar Adsorption to Phosphorus	ZHI Meng-meng, WANG Peng-fei, HOU Ze-ying, <i>et al.</i> (669)
Removal Performance and Mechanism for Treating Phosphorus in Agricultural Wastewater by Three Adsorbents	WU Lu, LIU Feng, LONG Rui, <i>et al.</i> (677)
Photolysis Mechanism of <i>p</i> -Nitrophenol by Nitrocellulose Membrane in Aqueous Solution	DAI Zhi-feng, ZHAO Tong-qian, YIN Yong-guang, <i>et al.</i> (685)
Preparation of ZnTiO ₃ /TiO ₂ Photocatalyst and Its Mechanism on Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants	ZHANG Wen-hai, JI Qing-hua, LAN Hua-chun, <i>et al.</i> (693)
Adsorption and Photocatalytic Removal of Chromium on High-index TiO ₂ Facet	ZHONG De-jian, ZHANG Jian-feng, LI Yao, <i>et al.</i> (701)
Reduction Cooperated Fenton Oxidation of Zero-valent Iron (ZVI) Immobilized in Alginate Microsphere for Degradation of Acid Red B	ZHANG Huan, LI Shuang-shuang, WEI Jun-fu, <i>et al.</i> (708)
Mechanism of Removing Iron and Manganese from Drinking Water Using Manganese Ore Sand and Quartz Sand as Filtering Material	CAI Yan-an, BI Xue-jun, ZHANG Jia-ning, <i>et al.</i> (717)
Preparation of Sulfonated Graphene Oxide Modified Composite Nanofiltration Membrane and Application in Salts Separation	ZHANG Yan-jun, ZHANG Shao-feng, ZHAO Chang-wei, <i>et al.</i> (724)
Purification Efficiency and Mechanism of Integrated Al Salt Flocculation-ultrafiltration Membrane Process	XUE Wen-jing, LI Wen-jiang, LIU Jian, <i>et al.</i> (730)
Threshold Flux and Membrane Fouling Analysis of the Hybrid Pre-ozonation and CNTs Membrane Modification Process	WANG Kai-lun, LIU Fang, GUAN Yu-qi, <i>et al.</i> (738)
Distribution and Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives in SBR/MBBR Process	LIU Shu-hui, TIAN Wei-jun, ZHOU Jian-ren, <i>et al.</i> (747)
Biological Nitrogen Removal Process in a Microbubble-aerated Biofilm Reactor Treating Low C/N Wastewater	LIU Chun, WANG Cong-cong, CHEN Xiao-xuan, <i>et al.</i> (754)
Treatment of Simulated Saline Wastewater from the Coal Chemical Industry Using Ecological Floating Beds Enhanced with Arbuscular Mycorrhiza	DOU Wen-qing, HE Hao, SONG Wen-ping, <i>et al.</i> (761)
Nitrification and Bioaugmentation of Biological Treatment System of Sewage Treatment Plant at High Temperature in Summer	SONG Tian-wei, SHENG Xiao-lin, WANG Jia-de, <i>et al.</i> (768)
Characteristics of Ammonia Adsorption and Kinetics by Nitrifying Sludge Immobilized Pellets	YU De-shuang, LÜ Ting-ting, CHEN Guang-hui, <i>et al.</i> (774)
Nitrite Accumulation Characteristics of Partial Denitrification in Different Sludge Sources Using Sodium Acetate as Carbon Source	BI Chun-xue, YU De-shuang, DU Shi-ming, <i>et al.</i> (783)
Operating Characteristics of a DPR-SNED System Treating Low C/N Municipal Wastewater and Nitrate-containing Sewage	DU Shi-ming, YU De-shuang, BI Chun-xue, <i>et al.</i> (791)
Simultaneous Nitrification and Denitrifying Phosphorus Removal in Continuous Flow Reactor with Intermittent Aeration	ZHAO Zhi-chao, HUANG Jian-ming, LI Jian, <i>et al.</i> (799)
Start-up and Stable Operation of ABR-MBR Denitrifying Phosphorus Removal Process	WEI Jia-min, JIANG Zhi-yun, CHENG Cheng, <i>et al.</i> (808)
Effect of Influent C/N Ratio on the Nutrient Removal Characteristics of SNEDPR Systems	DU Ye-qi, YU De-shuang, ZHEN Jian-yuan, <i>et al.</i> (816)
Carbon and Nitrogen Removal Characteristics of ABR Decarbonization-CANON Coupling Process	LI Tian, YIN Wen, WANG Xin-zhu, <i>et al.</i> (823)
Effect of Aeration Density on Start-up of CANON Process	LI Dong, GAO Xue-jian, ZHANG Jie, <i>et al.</i> (829)
Adjusting Temperature and Settling Time to Achieve ANAMMOX Particles Rapid Start-up and Stable Operation	LI Hai-ling, LI Dong, ZHANG Jie, <i>et al.</i> (837)
Effect of C/N and Sludge Concentration on the pH-Regulated Nitrosation System	ZHANG Min, WEI Jia-min, HUANG Hui-min, <i>et al.</i> (845)
Growth Features of Water Supply Pipeline Biofilms Based on Active Microorganisms	WANG Yang, ZHU Bin, TONG Jun, <i>et al.</i> (853)
Elevational Distribution Characteristics of Soil Bacterial Community and Enzyme Activities in Mount Huangshan	YAO Lan, HU Li-huang, ZHANG Huan-chao, <i>et al.</i> (859)
Microbial Community Structure Shift during Bioremediation of Petroleum Contaminated Soil Using High Throughput Sequencing	QI Yan-yun, WU Man-li, ZHU Chang-cheng, <i>et al.</i> (869)
Effect of Nitrification on N ₂ O Emissions and Their Environmental Factors in Saline-alkali Wetlands	YANG Qu, GAO Wei-feng, LIU Feng-qin, <i>et al.</i> (876)
Effect of Long-term Dairy Manure Amendment on N ₂ O and NO Emissions from Summer Maize-Winter Wheat Cropping Systems	NIE Huang-hua, ZHANG Jia-sheng, HE Zhou-ming, <i>et al.</i> (885)
Effects of Plastic Film Mulching and Nitrogen Fertilizer Application on N ₂ O Emissions from a Vegetable Field	NI Xue, HAO Qing-ju, CHEN Shi-jie, <i>et al.</i> (893)
Differences and Relationship Between Rhizosphere Characteristics and Methane Emissions of Double-cropping Rice Variety	XIAO Zhi-xiang, FU Zhi-qiang, XU Hua-qin, <i>et al.</i> (904)
Effect of Long-Term Biochar Application on Soil Respiration in Flue-Cured Tobacco Planting Fields in Henan Province	LI Ya-sen, DING Song-shuang, YIN Quan-yu, <i>et al.</i> (915)
Spatial Variability in Soil Respiration Under Different Land Use Patterns in Maocun Village, Guilin	DING Meng-kai, HU Xiao-nong, CAO Jian-hua, <i>et al.</i> (924)
Spatiotemporal Variability and Source Apportionment of Soil Heavy Metals in a Industrially Developed City	LI Feng, LIU Si-yuan, LI Yan, <i>et al.</i> (934)
Effects of Bentonite on Chemical Forms and Bioavailability of Heavy Metals in Different Types of Farmland Soils	LIN Hai, JIN Xiao-na, DONG Ying-bo, <i>et al.</i> (945)
Characteristics of Soil Organic Carbon and Mineralization with Different Stands in Jinyun Mountain	CHEN Shi-qi, LÜ Sheng, GAO Ming, <i>et al.</i> (953)
Contribution of Root Biomass to Soil Organic Carbon Under Complex Landforms Conditions	ZHANG Yan-jun, GUO Sheng-li (961)
Transformation and Distribution of Soil Organic Carbon and the Microbial Characteristics in Response to Different Exogenous Carbon Input Levels in Paddy Soil	WANG Ji-fei, TONG Yao-yao, ZHU Zhen-ke, <i>et al.</i> (970)
Analysis of Heavy Metal Pollution and Ecological Risk Assessment on Vegetation Leaves in Baoji City	ZHANG Jun-hui, LIN Qing, JIANG Shan, <i>et al.</i> (978)
Effect of Biochar on Available Heavy Metals During Sewage Sludge Composting and Land Application of Compost	ZHOU Ji, YU Ya-wei, JIANG Yue, <i>et al.</i> (987)
Influence of Sludge Retention Time on the Performance and Stability of Mesophilic Anaerobic Co-digestion of Food Waste with Waste Activated Sludge	YUAN Hong-lin, MA Jing, XING Bao-shan, <i>et al.</i> (994)
Performance of Treating Straw and Animal Manure Mixture by an Integrated Process of Thermo-alkali-bi-enzyme Hydrolysis-anaerobic Digestion and Conditions of High Methane Yield	BIAN Ai-qin, YUAN Ye, ZHANG Lu-lu, <i>et al.</i> (1003)