

生物质燃烧源类腐殖质的臭氧老化特征

操涛^{1,2,4}, 宋建中^{1,2}, 范行军^{1,3*} (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 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.安徽科技学院资源与环境学院, 安徽 蚌埠 233100; 4.中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 针对生物质燃烧排放类腐殖质(BC-HULIS)的臭氧(O₃)氧化开展模拟研究,利用总有机碳分析仪(TOC)、紫外-可见吸收光谱(UV-vis)、荧光激发发射矩阵光谱结合平行因子分析(EEM-PARAFAC)以及傅里叶变换红外光谱(FTIR)表征老化前后 HULIS 的光学性质和化学结构变化。研究表明,经臭氧氧化后 BC-HULIS 占相应的水溶性有机碳(WSOC)的比例降低,表明部分 HULIS 发生降解生成水溶性小分子化合物。此外经 O₃ 老化后, HULIS 的质量吸收指数(MAE₃₆₅)和芳香性指数(SUVA₂₅₄)分别从 1.8~2.7 和 4.2~5.0m²/gC 下降到 1.1~1.3 和 3.7~4.1m²/gC,表明老化后 HULIS 的吸光能力和芳香度均呈现降低。EEM-PARAFAC 解析结果显示, BB-HULIS 中荧光发色团主要由类蛋白荧光组分(C2)和类腐殖质荧光组分(C1、C3、C4)组成。O₃ 老化后, BB-HULIS 的总荧光强度显著降低,两种性质的荧光组分相对含量和荧光参数发生显著变化,如老化后 HULIS 中类腐殖质荧光组分的相对含量和腐殖质指数(HIX)均显著高于老化前样品,表明老化过程发生类蛋白的降解和类腐殖质的聚合。另外, FTIR 分析结果显示 O₃ 老化后含氧官能团含量显著增强,表明了 O₃ 老化对 HULIS 官能团的影响。

关键词: 生物质燃烧; 类腐殖质; 臭氧氧化; 光学性质; 化学结构

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2022)08-3483-09

Changes in optical properties and chemical functional groups of humic substances emitted from biomass combustion with O₃ oxidation. CAO Tao^{1,2,4}, SONG Jian-zhong^{1,2}, FAN Xing-jun^{1,3*} (1.State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2.CAS Center for Excellence in Deep Earth Science, Guangzhou 510640, China; 3.College of Resource and Environment, Anhui Science and Technology University, Bengbu 233100, China; 4.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China). *China Environmental Science*, 2022,42(8): 3483~3491

Abstract: Biomass combustion (BC) is an important source of humic-like substances (HULIS) in atmospheric aerosol, and the oxidation process has a significant impact on the optical properties and chemical structures of BC-HULIS. This study focused on the changes in primary BB-HULIS due to ozone (O₃) oxidation and the optical properties and chemical structure of HULIS before and after oxidation were characterized with the total organic carbon (TOC) analyzer, UV-Vis spectroscopy, Excitation-Emission Matrix coupled with parallel factor analysis (EEM-PARAFAC) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The results showed that the relative contents of HULIS in the corresponding water-soluble organic carbon (WSOC) decreased with O₃ oxidation, suggesting the transformation of HULIS into water-soluble low molecular weight compounds. Furthermore, mass absorption efficiency (MAE₃₆₅) and aromatic index (SUVA₂₅₄) of HULIS decreased from 1.8~2.7m²/gC and 4.2~5.0m²/gC to 1.1~1.3m²/gC and 3.7~4.1m²/gC, respectively, indicating that both the absorption capacity and aromaticity of HULIS declined with O₃ oxidation. The fluorescent components in BC-HULIS were mainly composed of protein-like compounds (C2) and humic-like substances (C1, C3, C4). After O₃ oxidation, the total fluorescence intensities of BC-HULIS weakened greatly, and the relative contribution of two types of fluorophores and fluorescence index were all significantly changed. For instances, the relative contents of humic-like components and the humidification index (HIX) of BC-HULIS after O₃ oxidation were obviously higher than those before O₃ oxidation, suggesting the degradation of protein-like compounds and the aggregation of humic-like substances during the O₃ oxidation process. In addition, FTIR results showed that the oxygen-containing functional groups were markedly enhanced after O₃ oxidation, indicating effects of O₃ oxidation on the chemical functional groups of BC-HULIS.

Key words: biomass burning; HULIS; ozone oxidation; optical properties; chemical structure

大气类腐殖质(HULIS)是由一系列具有复杂性质的有机混合物组成,具有与陆源和水生腐殖酸相似的紫外-可见、荧光和红外光谱特征^[1-2].HULIS 普遍存在于大气气溶胶、雨、云和雾水中,是水溶性有机碳(WSOC)的重要吸光组成,占比达 9%~72%^[3].

HULIS 具有显著的吸湿性和表面活性,对云凝结核

收稿日期: 2022-01-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41977188);有机地球化学国家重点实验室开放基金资助项目(SKLOG202101);安徽省自然科学基金资助项目(2108085MD140)

* 责任作者, 副教授, fanxj@ahstu.edu.cn

的形成和气溶胶的吸湿生长有重要作用^[4].HULIS能够吸收太阳光,对辐射强迫以及大气化学过程也有一定的影响^[5].毒性研究表明,HULIS是大气PM_{2.5}中能够催化产生活性氧化物(ROS)的重要载体,对人体健康亦产生重要危害^[6-7].

HULIS的来源主要包括一次排放(生物质燃烧和化石燃料燃烧等)^[8-10]和二次生成(挥发性有机物的光化学反应、烟炱颗粒的非均相反应等)^[11-12].在这些来源中,生物质燃烧(BC)被认为是重要来源之一^[5,9,13].已有研究表明,BC产生的HULIS(记为BC-HULIS)占细颗粒物质量的11.2%~23.4%^[1],且具有较强的光吸收能力;不同燃烧条件对BC HULIS的产生有一定影响^[14].事实上,直接排放的BC-HULIS释放到大气中后也会与大气氧化剂,如O₃、NO_x等,发生一系列复杂的大气化学过程^[12],改变其含量、光学和化学性质.其中,O₃是一种重要的强氧化剂,也是当前大气中重要的污染物.因此开展BC-HULIS的O₃老化研究具有重要的意义.Pillar等^[15-16]研究表明生物质燃烧排放烟气颗粒中邻苯二酚的O₃老化过程会促进HULIS的生成.Vione等^[17]研究发现O₃老化会导致BC气溶胶中发色团的漂白和降解.对BC烟气颗粒在O₃老化过程中WSOC的演化规律研究中发现,O₃老化过程中有机碳呈现先升高再降低的趋势,而样品的吸光性则呈现显著的漂白^[18].然而该研究主要是针对WSOC的研究,对重要吸光性组分如HULIS的臭氧老化特征尚未有深入认识.HULIS是重要的棕色碳组分,因此,需要对老化过程中BC烟气颗粒HULIS的组成和性质发生的变化进行系统研究.

本研究采集水稻、玉米秸秆以及松木作为燃料进行燃烧,收集烟气颗粒,在实验室进行O₃氧化模拟研究.利用超纯水萃取结合固相萃取方法获得氧化前后颗粒中的HULIS,采用总有机碳分析仪(TOC)、紫外-可见光谱(UV-vis)、荧光激发发射矩阵光谱(EEM)和傅里叶变换红外光谱(FTIR)对HULIS的有机碳(OC)含量、光学性质和官能团进行了表征,讨论了O₃氧化前后HULIS的光吸收能力、发色团的演化和化学官能团的变化,进一步加深对BC-HULIS臭氧氧化机制的认识.

1 材料与方法

1.1 BC烟气颗粒采集

水稻和玉米秸秆取自安徽省蚌埠市周边,松木

样品取自安徽省六安市.样品收集后自然晾干并按一定大小分好,便于进一步的燃烧实验.燃烧实验在实验室自制的燃烧和采样系统中进行,详细运行过程见文献^[9].简单来说就是将切成小块的实验样品放进燃烧炉内,点火后封闭炉子,打开助燃和稀释气泵,虽然是封闭燃烧,但是底部供氧充足,生物质在燃烧炉内处于明火燃烧状态.使烟气颗粒顺着稀释冷却管进入混合仓,经细颗粒物收集器(武汉天虹智能仪表厂,武汉)以80L/min的流速收集在提前焙烧的干净石英滤膜上(Whatman, \varnothing 90mm).采集好的石英滤膜放冰箱冷冻备用,同时采集大气颗粒物空白膜片和操作空白膜片.

1.2 反应装置

利用自制的O₃氧化装置进行BC烟气颗粒的O₃氧化模拟研究.该装置主要由气瓶、O₃产生装置和加湿装置、混合罐、主反应器、检测器和尾气处理装置组成,具体构造和描述见文献^[18].参照Fan等^[18]的方法开展O₃氧化模拟,具体为:打开气瓶,干燥空气进入O₃产生装置,O₃是由干燥空气在波长185nm紫外灯下光解产生,形成混合气体;超纯氮气被引入加湿器中,随后与氧气和O₃等混合气体充分混合后进入玻璃反应器中,主要起稀释O₃浓度和增加湿度作用.O₃浓度使用便携式臭氧检测仪测定,同时测定温度和湿度.在本研究中O₃浓度、温度和湿度控制在(114±6) mg/m³(高O₃浓度暴露以达到短时间快速反应的效果),26℃和(42±1)%.生物质燃烧细颗粒物样品膜片按所需要的面积切好,反应时放在石英玻璃板上,在反应器内与混合气体充分暴露,O₃氧化时间为12h,分别在0和12h从反应器中取出样品使用铝箔纸包好并存放在冰箱中待分析.

在反应过程中需要使用铝箔纸将O₃产生装置和O₃反应装置密封,避免光参与反应.另外所有分析和实验均采用空白校正.

1.3 HULIS分离纯化

根据Song等^[19]的分离纯化方法得到HULIS.流程为:臭氧氧化前后的颗粒物膜片经超纯水超声萃取(共60mL,分2次各30min超声萃取),聚四氟乙烯滤头过滤(0.22 μ m,津腾,天津)后得到WSOC,一半体积的WSOC加盐酸酸化(pH=2),过甲醇活化洗净后的ENVI-18柱(200mg,Supelco,美国),冷冻干燥

后用甲醇洗脱,氮吹干燥后加相同体积超纯水超声定容.

1.4 仪器分析

采用岛津总有机碳分析仪(TOC-VCPN,岛津,日本)对老化前后的 WSOC 和 HULIS 的有机碳含量测定. UV-vis 光谱使用岛津 UV-2600(UV-2600,岛津,日本)测定.扫描范围 200~700nm,间隔 1nm,采用超纯水做空白和基线.为了更好地表征 HULIS 的光学性质,对一些光学参数如 254 和 280nm 处的特征吸收值(SUVA₂₅₄ 和 SUVA₂₈₀),250 和 365nm 处吸光度的比值(E_2/E_3),Angstrom 指数(AAE)和质量吸收指数(MAE₃₆₅)分别进行计算,参数介绍和计算过程参考文献[9-10,20].

采用 F-4600(Hitachi,日立,日本)测定氧化前后 HULIS 和 WSOC 的 EEM,光谱激发范围为 200~400nm,发射范围为 290~520nm,扫描间隔均为 5nm,扫描速度为 2400nm/min.为了避免浓度效应和内滤效应,荧光强度使用 TOC 浓度和拉曼峰面积校正. PARAFAC 分析使用 MATLAB R2014a(MathWorks, Inc,美国)和 DOMFluor 工具包^[21-22]. PARAFAC 计算采用非负性约束的 2~7 个组分模型,并通过残差分析、分半检验验证荧光组分的数量,对 BC-HULIS 的 36 样本建立了 4 组分模型,使用最大荧光强度(F_{max})来估计单个荧光团的相对水平^[23].从 $E_x=254\text{nm}$ 处的荧光发射光谱中提取腐殖化指数(HIX),用 435~480nm 处的荧光强度积分面积除以 300~345nm 处的荧光强度积分面积计算得到^[24].

采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR,Thermo,美

国)在室温下测定 HULIS 的红外光谱,测量前,在所有样品中加入溴化钾(KBr)并对样品进行冷冻干燥,取出干燥后的粉末样品压制成片状,扣除 KBr 空白.每个 FTIR 光谱经过 64 次扫描,分辨率为 4cm^{-1} .

2 结果与讨论

2.1 HULIS 含量

为了探究 O_3 老化前后 HULIS 相对含量的变化,以有机碳含量(TOC)和 250nm 的吸光度(UV250)进行计算和比较.如图 1 所示,以 TOC 计算的水稻、玉米和松木燃烧排放物质在老化前的 HULIS/WSOC 比值分别为 51%、53%和 42%,该值与之前报道的生物质燃烧直接排放的 HULIS/WSOC 比值接近^[1,9].但是,经 O_3 老化后,同一样品的 HULIS/WSOC 比值下降至 50%、49%和 39%;以 UV250 计算的 O_3 老化前水稻、玉米和松木的 HULIS/WSOC 比值为 72%、64%和 53%, O_3 老化后 3 种样品的 HULIS/WSOC 比值下降至 67%、58%和 51%.两种参数计算下 O_3 老化后的 HULIS 的相对含量均表现为下降,但 UV250 比值下降幅度更大,表明 O_3 老化导致了 HULIS 中碳质吸光组分的减少,可能是其中的大分子吸光性组分解成水溶性小分子不吸光物质.具体来说,在 O_3 老化 HULIS 的过程中,HULIS 可能存在生成与降解两种反应途径;有研究报道烟炱颗粒与臭氧的非均相氧化会产生 HULIS^[25];而臭氧对 HULIS 氧化会打破 HULIS 内部的 C-C 键,产生低分子量的有机化合物和气态化合物,如一氧化碳和二氧化碳,导致碳含量的减少^[26].

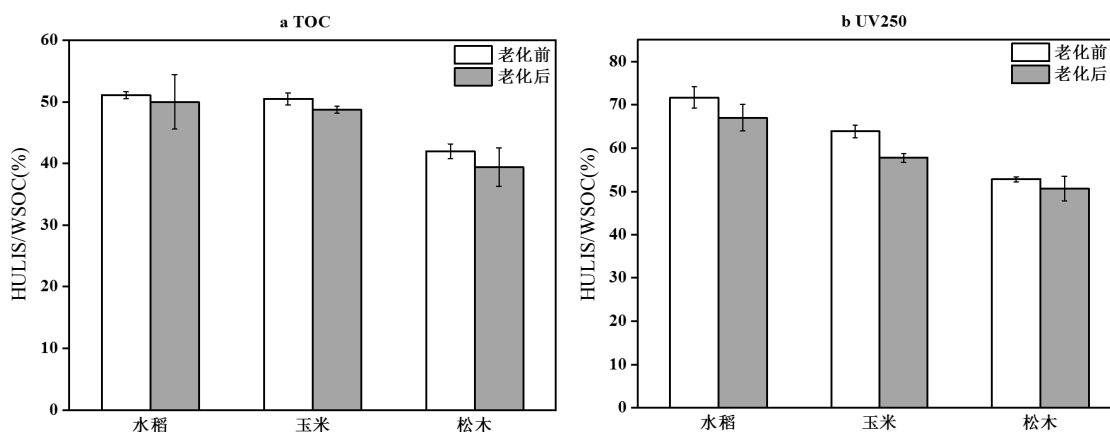


图 1 O_3 老化前后生物质燃烧排放颗粒的 HULIS/WSOC 比值

Fig.1 The ratios of HULIS/WSOC of biomass burning particles before and after O_3 oxidation

2.2 HULIS 的吸光性质

2.2.1 UV-vis 光谱 为了更简单地对 UV-vis 光谱进行比较,所有光谱使用相应 HULIS 的 TOC 含量进行校正.如图 2 所示,老化前后的 HULIS 吸收光谱吸收强度和吸收峰都发生了明显变化.首先,老化后 HULIS 的吸收强度相对于老化前的样品明显降低,表明 HULIS 的吸光能力显著降低.老化前 HULIS 的吸收光谱在 250~300nm 范围内有一个明显的吸收

峰,表明双键和芳香族结构(如酚类衍生物和苯甲酸等)中存在 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁^[1,27].吸收峰在 O₃ 老化后消失了,这说明 O₃ 老化后 HULIS 中这些具有含苯环芳香类物质发生了降解和转化^[28].燃烧状态对产物吸光性影响较大,以往研究指出焖烧状态下的有机气溶胶吸光性要弱于明火燃烧状态排放^[29],且明火燃烧状态能更好地模拟田间供氧充足的开放式燃烧过程.

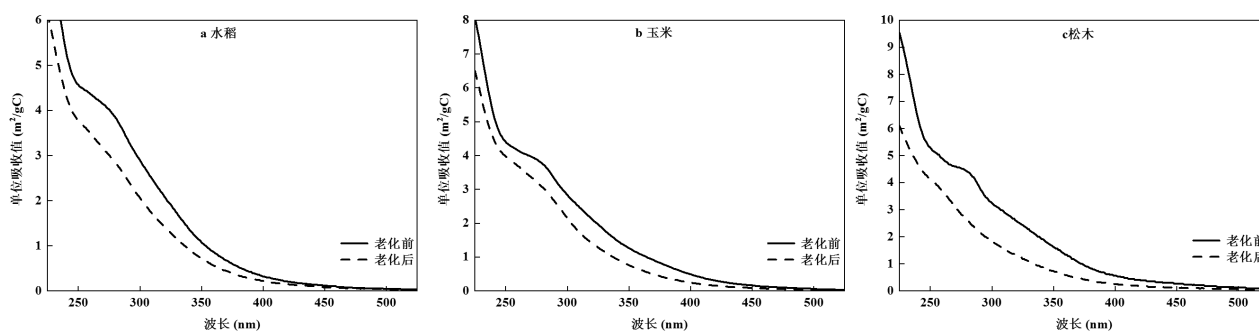


图 2 O₃ 老化前后 BC-HULIS 的 UV-vis 光谱

Fig.2 The UV-Vis spectra of BC-HULIS before and after O₃ oxidation

2.2.2 光谱学参数 如表 1 所示,老化前 BC-HULIS 的 E_2/E_3 值在 4.4~5.9 范围内,显著低于老化后的数值 7.2~7.9.老化前水稻、玉米和松木燃烧直接排放 HULIS 的 $SUVA_{254}$ 的数值分别为(4.4±0.1), (4.2±0.1)和 (5.0±0.1)m²/gC,老化后降至 (3.7±0.2), (3.9±0.1)和(4.1±0.2)m²/gC.已有研究表明, E_2/E_3 值与

样品的芳香性和分子量成反比,而 $SUVA_{254}$ 与有机质的芳香性成正比^[8]. O₃ 老化导致 E_2/E_3 数值增加表明 HULIS 芳香性和分子量降低,而 $SUVA_{254}$ 数值的显著降低更是直接表明老化后样品的芳香性下降,因此可以认为 O₃ 老化反应对 BC-HULIS 的芳香性和分子量产生明显影响^[9].

表 1 O₃ 老化前后 BC-HULIS 的光学参数

Table 1 The optical parameters of BC-HULIS before and after O₃ oxidation

指标	水稻		玉米		松木	
	老化前	老化后	老化前	老化后	老化前	老化后
E_2/E_3	5.9±0.1	7.7±0.2	4.5±0.1	7.2±0.04	4.4±0.1	7.9±0.2
$SUVA_{254}$	4.4±0.1	3.7±0.2	4.2±0.1	3.9±0.1	5.0±0.1	4.1±0.2
AAE	8.3±0.1	8.7±0.1	6.4±0.1	7.8±0.02	7.1±0.1	8.1±0.1
MAE_{365}	1.8±0.03	1.1±0.1	2.3±0.04	1.3±0.03	2.7±0.05	1.2±0.1
HIX	1.1±0.1	3.8±0.2	0.8±0.1	2.1±0.1	1.2±0.1	1.7±0.1

注: $SUVA_{254}$ 和 MAE_{365} 的单位是m²/gC.

AAE 和 MAE_{365} 是评价 HULIS 吸光性质的重要参数^[1,9,14].如表 1 所示,水稻、玉米和松木燃烧排放 HULIS 老化前的 AAE 值分别为 8.3±0.1,6.4±0.1, 7.1±0.1,与以往文献报道相近^[8,18].对于老化后的样品,AAE 的值增加至 8.7±0.1,7.8±0.02,8.1±0.1.表明 O₃ 老化后的 BC-HULIS 具有更强的波长依赖性, AAE

的变化与前人研究结果一致^[30].但是由于实际烟羽中颗粒物状态以及颗粒物粒径随大气氧化时间变化较大^[30-32],HULIS 的 AAE 变化与粒径的关系在臭氧氧化中需要进一步实验探究.水稻、玉米和松木燃烧直接排放 HULIS 的 MAE_{365} 值分别为(1.8±0.03), (2.3±0.04)和(2.7±0.05)m²/gC;O₃ 老化后, HULIS 的

MAE₃₆₅ 下降至(1.1±0.1), (1.3±0.03)和(1.2±0.1)m²/gC. 相较于老化前 HULIS 的 MAE₃₆₅ 值,O₃ 老化后 MAE₃₆₅ 值下降了 39%、43%和 56%.这表明臭氧氧化会破坏 HULIS 中具有强吸光能力的物质,导致 HULIS 的吸光能力降低;生物质燃烧 WSOC 大气光化学反应同样会导致其吸光能力减弱^[28].

2.3 摩尔吸光系数、分子量和芳香碳丰度

摩尔吸光系数 $\epsilon(280)$ 是指单位物质的量碳 HULIS 在 280nm 的吸光能力^[27],具体计算式为:

$$\epsilon(280) = \text{Abs}_{280} \times 12 / (c \times b) \quad (1)$$

式中: Abs₂₈₀ 为 280nm 处吸收值;12 为碳原子的摩尔质量(g/mol);c 为 HULIS 的有机碳含量(mg/L);b 为吸收池宽(cm).

选择 280nm 作为光学参数是因为 HULIS 前体物中芳香组分的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁发生在这一波长范围内^[27].如表 2 所示,老化后 HULIS 的平均 $\epsilon(280)$ 在 317~341L/(molC·cm),全部低于老化前 425~518L/(molC·cm),结果表明 O₃ 老化会降低 HULIS 的摩尔吸光系数,但是无论是老化前还是老化后的 HULIS 摩尔吸光系数,均要高于大气气溶胶 HULIS 的摩尔吸光系数 173L/(molC·cm)((布达佩斯地区)^[27,33], 137L/(molC·cm)(广州地区).这表明,BC-HULIS 具有

比环境气溶胶 HULIS 更高的摩尔吸收率,表明 BC-HULIS 具有更强的吸光能力.

芳香碳丰度(Ar, %)可以根据摩尔吸光系数计算^[27,34]:

$$\text{Ar}(\%) = 6.47 + \epsilon(280) \times 0.05 \quad (2)$$

如表 2 所示,老化前 BC-HULIS 的芳香碳丰度约为 28%~33%,O₃ 老化后下降到 23%~25%,表明在臭氧老化过程中部分芳香性物质发生了解.

另外摩尔吸光系数还可以用来估算平均分子量 M 的大小^[27,34]:

$$M = 534 + 1.33 \times \epsilon(280) \quad (3)$$

如表 2 所示,水稻、玉米和松木燃烧排放 HULIS 老化前的分子量大约为 1133,1100 和 1222Da,O₃ 老化后下降至 987,1024 和 956Da,表明 O₃ 老化使 HULIS 中大分子物质发生分解,特别是松木样品 HULIS 平均分子量下降幅度最大.

综上,O₃ 老化使 HULIS 的芳香性降低,吸光能力下降,通过计算摩尔吸光系数、分子量和芳香碳丰度等参数,发现 O₃ 老化后 HULIS 的摩尔吸光系数降低,分子量和芳香碳丰度也相应降低,这一变化特征和前面用光学参数得出来的 HULIS 吸光能力和分子量以及芳香性的变化一致.

表 2 O₃ 老化前后 BC-HULIS 的摩尔吸光系数 $\epsilon(280)$, 平均分子量和芳香碳丰度

Table 2 Molar absorption efficiency $\epsilon(280)$, average molecular weight and aromatic carbon contents (%) of BC-HULIS before and after O₃ oxidation

指标	水稻		玉米		松木	
	老化前	老化后	老化前	老化后	老化前	老化后
$\epsilon(280)$ [L/(molC·cm)]	450±12	341±20	425±35	368±10	518±10	317±13
平均分子量 M (Da)	1133±16	987±27	1100±48	1024±13	1222±13	956±18
芳香碳丰度 Ar [*] (%)	29±0.6	24±1.0	28±1.8	25±0.5	33±0.5	23±0.7

2.4 EEM-PARAFAC 分析

2.4.1 三维荧光光谱 如图 3 所示,老化前和老化后 BC-HULIS 的 EEM 谱图中均有 2 个荧光峰,但荧光峰的位置和强度有明显的区别.老化前 HULIS 的两个荧光峰分别位于 $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}=230\sim240\text{nm}/350\sim370\text{nm}$ (A) 和 $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}=270\sim280\text{nm}/350\sim360\text{nm}$ (B); 老化后,这 2 个荧光峰位置发生红移至 $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}=220\sim240\text{nm}/400\sim420\text{nm}$ (C) 和 $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}=270\sim290\text{nm}/390\sim410\text{nm}$ (D). A 峰通常被划分为类蛋白或多酚物质,如多酚化合物和类色氨酸物质或类似这些物质的分子结构^[35];B 峰可能属于激发波长较长的蛋白类

化合物,通常被认为是类色氨酸化合物,该峰在表层水、大气气溶胶以及雨水的研究中也检出^[23];C 和 D 峰位于典型的 Fulvic-like 区,可能与 DOM 中的 Fulvic-like 具有相似的化学结构. Fulvic-like 的官能团主要包括含苯羧基、-C=C-和酚 OH,以及含有 O、S、P 原子的官能团^[35]. O₃ 老化使 HULIS 的最大荧光峰(峰 A 和 B)位置向长波产生一定偏移,表明 HULIS 中主要的荧光发色团物质化学结构发生变化,而且老化后 HULIS 的最大荧光峰荧光强度远低于老化前,这说明 O₃ 老化使 HULIS 中的原有荧光发色团物质结构被破坏且新产生的荧光基团荧光量

子产率低,导致最大荧光峰强度远不如老化前。

HIX 能反映天然有机质的腐殖化程度,同时也被广泛应用于对大气气溶胶和雨水中 WSOC 中类腐殖质类荧光发色团性质的表征^[18,24]。总的来说,高的 HIX 值与 WSOC 的高芳香性和高缩聚程度有关,

如表 1 所示,老化前水稻、玉米和松木 HULIS 的 HIX 值分别为 1.1、0.8 和 1.2,老化后分别增加至 3.8、2.1 和 1.7,老化后 HULIS 的 HIX 值显著增加,表明老化后 HULIS 中类腐殖质类荧光组分的相对含量显著增加,可能与产生更多的低聚合芳香结构物质有关。

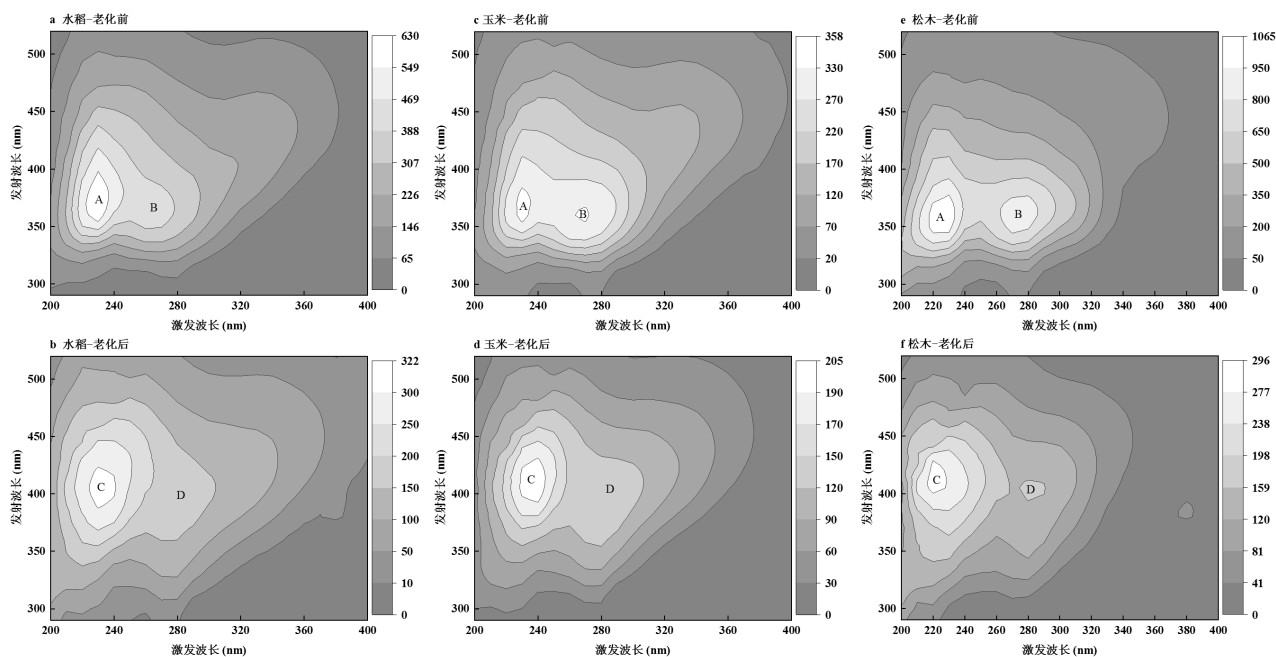


图 3 O_3 老化前后 BC-HULIS 的 EEM 谱图

Fig.3 EEM profiles of BC-HULIS before and after O_3 oxidation

2.4.2 EEM-PARAFAC 分析 EEM-PARAFAC 解析出 4 个独立的荧光组分。如图 4 所示,这 4 个荧光组分可以归属于长波类腐殖质荧光组分(HULIS-1, C1),类蛋白/多酚类荧光组分(PLOM, C2),短波类腐

殖质荧光组分(HULIS-2, C3)和高氧化腐殖质荧光组分(HULIS-3, C4)^[21,24,36]。在大气气溶胶和燃烧源排放烟气颗粒物 WSOC 和 HULIS 的荧光光谱中也有报道过相近位置的荧光组分^[14,24,36-39]。

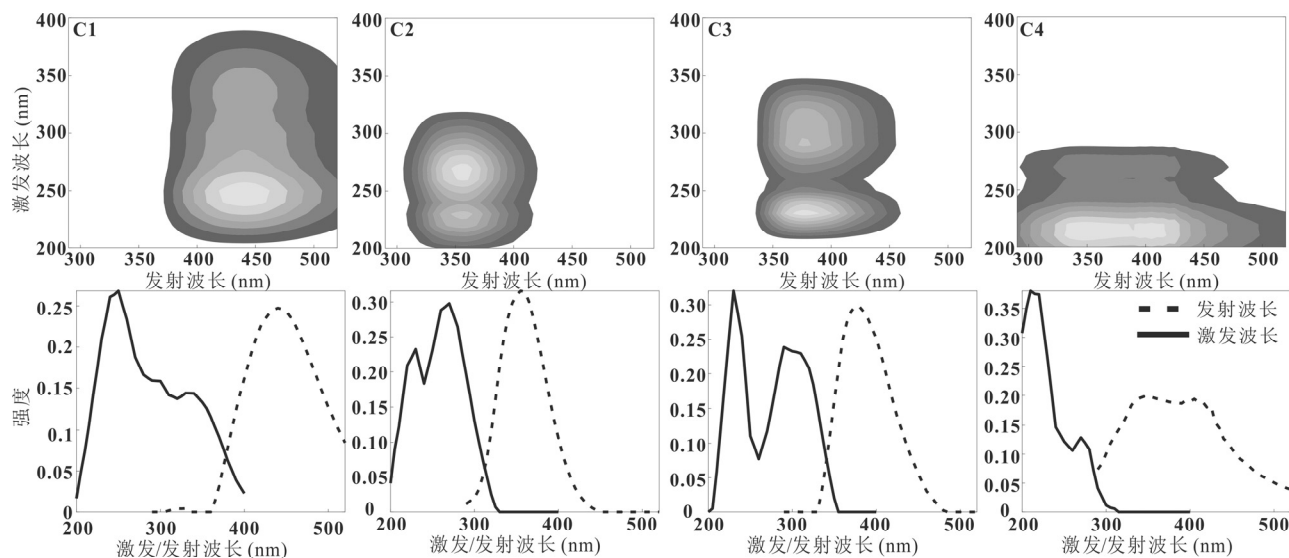


图 4 EEM-PARAFAC 分析得到的 BC-HULIS 荧光组分

Fig.4 The fluorescent components within BC-HULIS identified by the PARAFAC model

由图 5 可知,在老化前 BC-HULIS 中,类蛋白/多酚类荧光组分(C2)相对含量最大(34%~47%),而在老化后的 HULIS 中,类蛋白/多酚类荧光组分(C2)显著减少至 9%~22%,结果表明,PLOM 荧光发色团对 O_3 老化产生的响应最大.此外,腐殖质类荧光组分(C1、C3 和 C4),尤其是长波类腐殖质荧光组分(C1)和高氧化类腐殖质荧光组分(C4),其相对含量在老化后上升,成为老化后 HULIS 中主要的荧光组分(78%~91%)^[16],该结果与 HIX 值上升相一致.

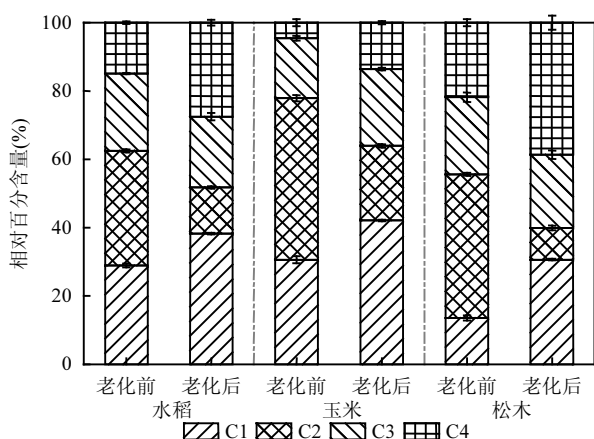


图 5 老化前后 BC-HULIS 中 4 个荧光组分含量的相对分布
Fig.5 The relative distribution of four fluorescent components in BC-HULIS before and after O_3 oxidation

2.5 红外光谱分析

如图 6 所示,所有样品的红外光谱与从雨水和大气气溶胶中分离纯化出的 HULIS 具有类似的光谱特征,这些光谱的解释参考了前人关于天然有机质、直接排放颗粒物和均相反应生成吸光性物质的研究^[1,15-16,18,40-41].在 3420cm^{-1} 附近集中的宽而强的吸收峰一般是由酚、羧基和羟基的 OH 伸缩振动; 2930cm^{-1} 处的肩峰被认为是脂肪族 C-H 伸缩; 1710cm^{-1} 左右的被认为是 C=O 伸缩振动,一般认为是羧基、羰基、醛的 C=O 基团也对该波数附近的吸收峰有贡献.在 $1700\sim 1000\text{cm}^{-1}$ 范围内也出现了较多的集中峰,例如, 1608 和 1515cm^{-1} 可以归结为芳香环和 C=C 双键的伸缩振动; 1454 和 1384cm^{-1} 可能由脂肪族 CH、 CH_2 和 CH_3 贡献; 1275 和 1115cm^{-1} 表示芳香族 C-O 或酚羟基的伸缩和环型 C-O 的伸缩振动^[1,18].这些结果表明,无论是老化前还是老化后的 BC-HULIS 都普遍由羟基、羰基、不饱和芳香环等多种官能团组成.

如图 6 所示,老化前和老化后在 $4000\sim 2000\text{cm}^{-1}$ 波长范围内没有看到明显的光谱变化,说明该范围内的官能团对 O_3 暴露不敏感^[16,18],而在 $2000\sim 1000\text{cm}^{-1}$ 之间存在显著差异. O_3 老化后, 1710cm^{-1} 的 C=O 伸缩振动增加,尤其是在水稻秸秆和玉米秸秆燃烧排放 HULIS 中,说明 O_3 老化可以使 HULIS 中形成更多的 C=O 伸缩振动官能团, O_3 老化生物质燃烧排放中的酚类化合物使红外光谱也产生了类似的变化^[18].老化后, 1515 , 1454 , 1275cm^{-1} 的峰均减少,说明在 HULIS 内存在芳香 C=C、C-O 的分解. 这些结果证实了芳香骨架中的 C=C 和木质素骨架中的 C=C (1515cm^{-1})以及脂肪链和芳香环(1454cm^{-1})易于降解^[16,18].

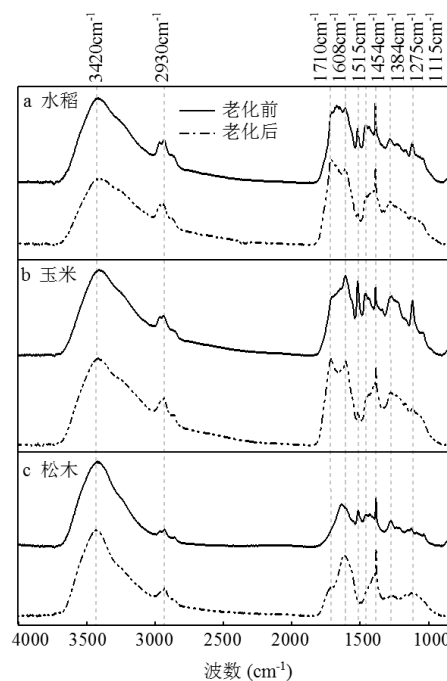


图 6 O_3 老化前后 BC-HULIS 的红外光谱
Fig.6 FTIR spectra of BC-HULIS before and after O_3 oxidation

本研究聚焦于 O_3 老化前后 BC-HULIS 的发色团、光吸收能力和官能团的变化,有助于进一步了解 BC 颗粒物进入大气的 O_3 老化过程.研究发现,在 O_3 老化过程中 BC-HULIS 的吸光能力有一定的下降,这意味着 BC-HULIS 的吸光能力可能不像之前报道的那么高,也就是说,生物质排放颗粒物气溶胶的辐射强迫效应随其在大气中的停留时间而变化,在这里仅考虑的是 O_3 的非均相氧化,大气化学过程中的液相和气相反应同样可能会导致源排放棕色碳

的吸光性产生变化^[42-44],因此基于源排放物质的模式估算可能导致结果过高,需要更详细的工作来揭示排放到大气中的颗粒物的氧化过程.

3 结论

3.1 O₃ 老化后的 HULIS 中吸光性物质含量显著降低,导致其吸光能力显著减弱.

3.2 经过 O₃ 氧化反应后,HULIS 的吸收光谱变得更加平滑,芳香性和吸光能力降低,具体表现在 SUVA₂₅₄ 和 MAE₃₆₅ 降低和 E₂/E₃ 增加;经 O₃ 氧化后 HULIS 的 AAE 值显著增大,表明老化的 HULIS 具有更高的波长依赖性;O₃ 老化前后 BC-HULIS 的摩尔吸光系数、芳香度和平均分子量均显著降低.

3.3 O₃ 老化改变了生物质燃烧排放 HULIS 中荧光团的主导地位,EEM-PARAFAC 分离鉴定出的荧光发色团百分比改变明显,老化后长波类腐殖质荧光组分相对增多,这与 FTIR 光谱 1710cm⁻¹C=O 伸缩振动信号增加相一致.

参考文献:

- [1] 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.
- [2] Graber E R, Rudich Y. Atmospheric HULIS: How humic-like are they? A comprehensive and critical review [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006,6:729-753.
- [3] Zheng G, He K, Duan F, et al. Measurement of humic-like substances in aerosols: a review [J]. *Environmental Pollution*, 2013,181:301-14.
- [4] Katsumi N, Miyake S, Okochi H, et al. Humic-like substances global levels and extraction methods in aerosols [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2018,17(2):1023-1029.
- [5] Laskin A, Laskin J, Nizkorodov S A. Chemistry of Atmospheric Brown Carbon [J]. *Chemical Reviews*, 2015,115:4335-4382.
- [6] Xu X Y, Lu X H, Li X, et al. ROS-generation potential of Humic-like substances (HULIS) in ambient PM_{2.5} in urban Shanghai: Association with HULIS concentration and light absorbance [J]. *Chemosphere*, 2020,256:127050.
- [7] Lin P, Yu J Z. Generation of reactive oxygen species mediated by humic-like substances in atmospheric aerosols [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011,45(24):10362-10368.
- [8] 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.
- [9] Fan X J, Li M J, Cao T, et al. Optical properties and oxidative potential of water- and alkaline-soluble brown carbon in smoke particles emitted from laboratory simulated biomass burning [J]. *Atmospheric Environment*, 2018,194:48-57.
- [10] Li M J, Fan X J, Zhu M B, et al. Abundances and light absorption properties of brown carbon emitted from residential coal combustion in China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019,53:595-603.
- [11] Tang S S, Li F H, Tsona N T, et al. Aqueous-phase photooxidation of Vanillic acid: A potential source of Humic-Like substances (HULIS) [J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2020,4(6):862-872.
- [12] Tsui W G, McNeill V F. Modeling secondary organic aerosol production from photosensitized Humic-like substances (HULIS) [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2018,5(5):255-259.
- [13] 郭子雍,阳宇翔,彭一龙,等.广州地区不同粒径段大气颗粒物中水溶性有机碳的吸光贡献 [J]. *中国环境科学*, 2021,41(2):497-504
Guo Z Y, Yang Y X, Peng L, et al. The size-resolved light absorption contribution of water soluble organic carbon in the atmosphere of Guangzhou [J]. *China Environmental Science*, 2021,41(2):497-504.
- [14] Huo Y Q, Li M, Jiang M H, et al. Light absorption properties of HULIS in primary particulate matter produced by crop straw combustion under different moisture contents and stacking modes [J]. *Atmospheric Environment*, 2018,191:490-499.
- [15] Pillar E A, Camm R C, Guzman M I. Catechol oxidation by ozone and hydroxyl radicals at the air-water interface [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014,48:14352-14360.
- [16] Pillar E A, Zhou R X, Guzman M I. Heterogeneous oxidation of catechol [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2015,119(41): 10349-59.
- [17] Vione D, Albinet A, Barsotti F, et al. Formation of substances with humic-like fluorescence properties, upon photoinduced oligomerization of typical phenolic compounds emitted by biomass burning [J]. *Atmospheric Environment*, 2019,206:197-207.
- [18] Fan X J, Cao T, Yu X F, et al. The evolutionary behavior of chromophoric brown carbon during ozone aging of fine particles from biomass burning [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2020,20(8): 4593-4605.
- [19] 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.
- [20] 范行军,操涛,余旭芳,等.薪柴燃烧溶解性棕色碳排放特征及光学性质 [J]. *中国环境科学*, 2019,39(8):3215-3224.
Fan X J, Cao T, Yu X F, et al. Emission characteristics and optical properties of extractable brown carbon from residential wood combustion [J]. *China Environmental Science*, 2019,39(8):3215-3224.
- [21] Murphy K R, Stedmon C A, Graeber D, et al. Fluorescence spectroscopy and multi-way techniques. PARAFAC [J]. *Analytical Methods*, 2013,5(23):6557.
- [22] Stedmon C A, Bro R. Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: a tutorial [J]. *Limnology and Oceanography-Methods*, 2008,6:572-579.
- [23] 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.
- [24] Qin J J, Zhang L M, Zhou X M, et al. Fluorescence fingerprinting properties for exploring water-soluble organic compounds in PM_{2.5} in an industrial city of northwest China [J]. *Atmospheric Environment*, 2018,184:203-211.
- [25] Zhu J L, Chen Y Y, Shang J, et al. Effects of air/fuel ratio and ozone aging on physicochemical properties and oxidative potential of soot particles [J]. *Chemosphere*, 2019,220:883-891.
- [26] D'Anna B, Jammoul A, George C, et al. Light-induced ozone depletion by humic acid films and submicron aerosol particles [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 2009,114:D12301.
- [27] Salma I, Ocskay R, Lang G G. Properties of atmospheric humic-like substances - water system [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008,8(8):2243-2254.
- [28] 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.
- [29] Liu D, Li S, Hu D, et al. Evolution of aerosol optical properties from wood smoke in real atmosphere influenced by burning phase and solar radiation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021,55:5677-5688.
- [30] Saleh R, Hennigan C J, McMeeking G R, et al. Absorptivity of brown carbon in fresh and photo-chemically aged biomass-burning emissions [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013,13(15):7683-7693.
- [31] Wu H, Taylor J W, Langridge J M, et al. Rapid transformation of ambient absorbing aerosols from West African biomass burning [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2021,21:9417-9440.
- [32] Forrister H, Liu J, Scheuer E, et al. Evolution of brown carbon in wildfire plumes [J]. *Geophysical Research Letter*, 2015,42:4623-4630.
- [33] Dinar E, Taraniuk I, Graber E R, et al. Cloud condensation nuclei properties of model and atmospheric HULIS [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006,6:2465-2481.
- [34] Chin Y P, Aiken G, O'Loughlin E. Molecular-weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic Humic-like substances [J]. *Environmental Science & Technology*, 1994,28(11):1853-1858.
- [35] Mostofa K M G, Wu F C, Liu C Q, et al. Photochemical, microbial and metal complexation behavior of fluorescent dissolved organic matter in the aquatic environments [J]. *Geochemical Journal*, 2011,45(3): 235-254.
- [36] Chen Q C, Ikemori F, Mochida M. Light absorption and excitation-emission fluorescence of urban organic aerosol components and their relationship to chemical structure [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016,50(20):10859-10868.
- [37] Chen Q C, Hua X Y, Dyussenova A. Evolution of the chromophore aerosols and its driving factors in summertime Xi'an, Northwest China [J]. *Chemosphere*, 2021,281:130838.
- [38] Mu Z, Chen Q C, Zhang L X, et al. Photodegradation of atmospheric chromophores: changes in oxidation state and photochemical reactivity [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2021,21:11581-11591.
- [39] Tang J, Wang J Q, Zhong G C, et al. Long-emission-wavelength chromophores dominate the light absorption of brown carbon in aerosols over Bangkok: impact from biomass burning [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2021,21:11337-11352.
- [40] Cottrell B A, Cheng W R, Lam B, et al. An enhanced capillary electrophoresis method for characterizing natural organic matter [J]. *Analyst*, 2013,138(4):1174-1179.
- [41] Kumar V, Goel A, Rajput P. Compositional and surface characterization of HULIS by UV-Vis, FTIR, NMR and XPS: Wintertime study in Northern India [J]. *Atmospheric Environment*, 2017,164:468-475.
- [42] 叶招莲,瞿珍秀,马帅帅,等.气溶胶液相反应生成二次有机气溶胶研究进展 [J]. *环境科学*, 2018,39(8):3954-3964.
- Ye Z L, Qu Z X, Ma S S, et al. Secondary organic aerosols from aqueous reaction of aerosol water [J]. *Environmental Science*, 2018,39(8):3954-3964.
- [43] 肖 瑶,吴志军,郭 松,等.大气气溶胶液相水中二次有机气溶胶生成机制研究进展 [J]. *科学通报*, 2020,32(5):627-641.
- Xiao Y, Wu Z J, Guo S, et al. Formation mechanism of secondary organic aerosol in aerosol liquid water: A review [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2020,32(5):627-641.
- [44] 王玉钰,胡 敏,李 晓,等.大气颗粒物中棕色碳的化学组成、来源和生成机制 [J]. *化学进展*, 2020,32(5):627-641.
- Wang Y J, Hu M, Li X, et al. Chemical composition, sources and formation mechanisms of particulate brown carbon in the atmosphere [J]. *Progress in Chemistry*, 2020,32(5):627-641.

作者简介: 操 涛(1995-)男,安徽安庆人,中国科学院广州地球化学研究所博士研究生,主要从事生物质和煤燃烧排放棕色碳等吸光性物质的研究.发表论文 1 篇.

召回启事

因 2021 年第 1 期中某篇论文存在引用错误,本着对读者负责的态度,现决定对已发行和赠阅的期刊实行召回.请读者将该期期刊寄回编辑部(联系电话:010-62215145,地址:北京市海淀区红联南村 54 号,邮编:100082).由此给读者造成的不便和困扰,深表歉意.