

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.3
第40卷 第3期

目次

2014~2017北京市气象条件和人为排放变化对空气质量改善的贡献评估	尹晓梅, 李梓铭, 熊亚军, 乔林, 邱雨露, 孙兆彬, 寇星霞 (1011)
利用多元线性回归方法评估气象条件和控制措施对 APEC 期间北京空气质量的影响	李颖若, 汪君霞, 韩婷婷, 王焱, 何迪, 权维俊, 马志强 (1024)
京津冀郊区站点秋冬季大气 PM _{2.5} 来源解析	王彤, 华阳, 许庆成, 王书肖 (1035)
四川省典型工业行业 PM _{2.5} 成分谱分析	冯小琼, 陈军辉, 熊文朋, 梅林德, 徐雪梅, 尹寒梅, 范武波, 姜涛, 钱骏, 叶宏 (1043)
典型物流城市 2016 年冬季 2 次污染过程 PM _{2.5} 污染特征及来源解析	赵雪艳, 杨文, 王静, 刘盈盈, 白雯宇, 徐艳萍, 王歆华, 白志鹏 (1052)
沈阳市采暖期与非采暖期空气 PM _{2.5} 污染特征及来源分析	张显, 田莎莎, 刘盈盈, 赵雪艳, 余浩, 张辉, 陈莉, 王歆华 (1062)
新乡冬季 PM _{2.5} 中金属元素与水溶性离子年际变化及其来源解析	闫广轩, 雷豪杰, 张靖雯, 唐明双, 张佳羽, 曹治国, 李云蓓, 王跃思, 樊静, 李虎 (1071)
烟台市环境受体 PM _{2.5} 四季污染特征与来源解析	刘童, 王晓军, 陈倩, 温杰, 黄渤, 朱红霞, 田瑛泽, 冯银厂 (1082)
常州市冬季 PM _{2.5} 中类腐殖质昼夜特征分析	顾远, 李清, 黄爱倩, 赵竹子, 马帅帅, 叶招莲 (1091)
西北某电子垃圾拆解厂室内外重金属污染特征及暴露风险	曹红梅, 赵留元, 穆熙, 李尧捷, 毛潇萱, 黄韬, 马建民, 高宏 (1101)
京津冀一次污染过程的星地同步动态监测分析	邱昀, 李令军, 姜磊, 王新辉, 赵文慧, 张立坤, 鹿海峰 (1111)
中国城市 O ₃ 浓度时空变化特征及驱动因素	黄小刚, 赵景波, 曹军骥, 宋永永 (1120)
基于卫星和地面观测的 2013 年以来我国臭氧时空分布及变化特征	张倩倩, 张兴赢 (1132)
舟山市臭氧污染分布特征及来源解析	王俏丽, 董敏丽, 李素静, 吴成志, 王刚, 陈必新, 李伟, 高翔, 叶荣民 (1143)
中国建筑涂料使用 VOCs 排放因子及排放清单的建立	高美平, 邵霞, 聂磊, 王海林, 安小桂 (1152)
异戊二烯和甲苯二次有机硫踪物的臭氧非均相氧化	黄亚娟, 曹罡, 朱荣淑, 欧阳峰 (1163)
兰州市农牧业源氨排放清单及其时空分布特征	栗世学, 郭文凯, 何昕, 朱玉凡, 陈强 (1172)
成都降水稳定氢氧同位素特征及水汽来源分析	胡月, 刘国东, 孟玉川, 张文江, 夏成城 (1179)
基于 TBL 模型的闽江口围垦养虾塘水-大气界面 CO ₂ 扩散通量估算	张逸飞, 杨平, 赵光辉, 李玲, 谭立山, 全川 (1188)
渤海和北黄海有色溶解有机物 (CDOM) 的分布特征和季节变化	刘兆冰, 梁文健, 秦礼萍, 唐建辉 (1198)
思林水库荧光溶解性有机质的特征、来源及其转化动力学	劳心宇, 原杰, 刘瑜, Khan M. G. Mostofa (1209)
厦门湾海滩微塑料污染特征	刘启明, 梁海涛, 锡桂莉, 胡欣, 葛健 (1217)
高分辨率监测下的漓江省里断面生物地球化学特征分析	王奇岗, 肖琼, 赵海娟, 王健力, 郭永丽, 张清华 (1222)
鲜水河断裂带拉沁盆地断面地下水化学特征及控制因素	何锦, 张幼宽, 赵雨晴, 韩双宝, 刘元晴, 张涛 (1236)
成都市锦江表层水和沉积物中有机磷酸酯的污染特征	吴迪, 印红玲, 李世平, 王增武, 邓旭, 罗怡, 罗林 (1245)
丹江口库区表层浮游细菌群落组成与 PICRUS1 功能预测分析	张菲, 田伟, 孙峰, 陈彦, 丁传雨, 庞发虎, 姚伦广, 李玉英, 陈兆进 (1252)
蓝藻水华对太湖水柱反硝化作用的影响	刘志迎, 许海, 詹旭, 朱广伟, 秦伯强, 张运林 (1261)
基于微生物生物完整性指数的城市河道生态系统健康评价	苏瑶, 许育新, 安文浩, 王云龙, 何振超, 楼颖雯, 沈阿林 (1270)
生物炭添加对湿地植物菖蒲根系通气组织和根系泌氧的影响	黄磊, 梁根坤, 梁岩, 罗星, 陈玉成 (1280)
城市不同材料屋面径流的污染负荷特性	何湖滨, 陈诚, 林育青, 严晗璐, 董建玮, 陈求稳 (1287)
BiOCl-(NH ₄) ₃ PW ₁₂ O ₄₀ 复合光催化剂制备及其光催化降解污染物机制	张文海, 吉庆华, 兰华春, 李静 (1295)
微米铁复合生物碳源对地下水中 1,2-二氯乙烷的高效去除	吴乃瑾, 宋云, 魏文侠, 王海见, 孙仲平 (1302)
鸟粪石天然沸石复合材料对水中铅离子的去除	邓曼君, 王学江, 成雪君, 景焕平, 赵建夫 (1310)
Ca/Mg 负载改性沼渣生物炭对水中磷的吸附特性	易蔓, 李婷婷, 李海红, 黄巧, 杨金娥, 陈玉成, 杨志敏 (1318)
两种生物炭的制备及其对水溶液中四环素去除的影响因素	程扬, 沈启斌, 刘子丹, 杨小莹, 张太平, 廖志钟 (1328)
静止和水动力扰动状态下铅改性沸石添加对河道底泥磷迁移转化的影响	俞阳, 林建伟, 詹艳慧, 何思琪, 吴小龙, 王艳, 赵钰颖, 林莹, 刘鹏茜 (1337)
4 种磺胺类药物及乙酰化代谢物在污水处理厂的去除及机制	王大鹏, 张烟, 颜昌宙 (1347)
以膜分离为主的物化法对城市污水中污染因子的去除特性分析	徐婷, 李勇, 朱怡嘉, 薛梦娜, 汤同欢 (1353)
进水氨氮浓度对生物除磷颗粒系统的影响	李冬, 曹美忠, 郭跃利, 梅宁, 李帅, 张杰 (1360)
除磷亚硝化颗粒工艺启动及性能恢复	李海玲, 李冬, 张杰, 刘博 (1367)
CAST 工艺高温短程硝化的实现及其除磷性能	马娟, 杨蕊春, 俞小军, 周猛, 陈永志 (1375)
不同曝气量 and 好氧时间下 SPNDPR 系统处理低 C/N 城市污水的脱氮除磷性能	袁梦飞, 于德爽, 巩秀珍, 王晓霞, 陈光辉, 杜世明, 甄建国 (1382)
ABR 除碳-亚硝化耦合厌氧氨氧化处理城市污水	李田, 曹家炜, 谢凤莲, 沈耀良, 吴鹏, 宋吟玲 (1390)
室温低氨氮基质单级自养脱氮颗粒污泥启动效能与污泥特性	谢璐琳, 王建芳, 钱飞跃, 张泽宇, 沈耀良, 齐泽坤 (1396)
不同种泥的厌氧氨氧化反应器的启动及动力学特征	任君怡, 陈林艺, 李慧春, 秦玉洁, 曹雁, 王桐屿, 周少奇 (1405)
降温过程中生物膜 CANON 反应器的运行特征	付昆明, 廖敏华, 周厚田, 付巢, 姜娜, 仇付国, 曹秀芹 (1412)
IEM-UF 同步分离反硝化系统脱氮特性及种群结构分析	刘子奇, 张岩, 马翔山, 张博康, 曹孟京, 曹昌明 (1419)
温度对硝化杆菌 (Nitrobacter) 活性动力学影响	于雪, 孙洪伟, 李维维, 祁国平, 马娟, 陈永志, 吕心涛 (1426)
零价铁和微波预处理组合强化污泥厌氧消化	牛雨彤, 刘吉宝, 马爽, 李亚明, 解立平, 魏源送, 孟晓山 (1431)
牛粪堆肥系统环境因子对抗性基因的影响	彭磊, 王科, 谷月, 王爱杰 (1439)
环境因子对土壤微生物呼吸及其温度敏感性变化特征的影响	张彦军, 郭胜利 (1446)
三峡库区典型林分土壤呼吸及其组分对模拟酸雨响应	李一凡, 王玉杰, 王彬, 王云琦 (1457)
三峡库区柑橘园施肥量对土壤氮淋失及残留量的影响	王甜, 黄志霖, 曾立雄, 肖文发, 宋文梅 (1468)
长期施肥下水稻根际和非根际土壤微生物碳源利用特征	宁赵, 程爱武, 唐海明, 葛体达, 邓扬悟, 苏以荣, 陈香碧 (1475)
不同碳负荷梯度下稻田土壤有机碳矿化特征	童瑶瑶, 王季斐, 祝贞科, 邓扬悟, 陈珊, 葛体达, 袁红朝, 吴金水 (1483)
桂林会仙喀斯特湿地水位梯度下不同植物群落土壤有机碳及其组分特征	徐广平, 李艳琼, 沈育伊, 张德楠, 孙英杰, 张中峰, 周龙武, 段春燕 (1491)
缙云山 4 种森林植被土壤团聚体有机碳分布特征	王富华, 吕盛, 黄容, 高明, 王子芳, 徐畅 (1504)
大气污染对居民健康影响研究进展	秦耀辰, 谢志祥, 李阳 (1512)
《环境科学》征订启事 (1042)	《环境科学》征稿简则 (1162)
信息 (1208, 1235, 1286)	

常州市冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 中类腐殖质昼夜特征分析

顾远, 李清, 黄雯倩, 赵竹子, 马帅帅*, 叶招莲*

(江苏理工学院化学与环境工程学院, 常州 213001)

摘要: 为探讨常州冬季大气气溶胶中类腐殖质(HULIS)的昼夜变化特征, 在常州市城郊于 2017 年 1 月 1 日~2 月 28 日采集了 64 个细颗粒物($\text{PM}_{2.5}$)样品, 分析获取了类腐殖碳(HULIS-C)的浓度和光学变化特征. 冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 昼夜平均质量浓度分别为 $122.60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $111.72 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, HULIS-C 的昼夜平均质量浓度分别为 $4.18 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $3.74 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 白天均高于夜晚. 紫外光谱分析结果表明, HULIS/WSOA(水溶性有机质)于 250 nm 处的吸光度比值(昼:77%, 夜:75%)明显大于 HULIS-C/WSOC(水溶性碳)的浓度比值(昼:51%, 夜:50%), 表明较多的高紫外吸收物质和多聚共轭芳香结构存在于 HULIS 中; 昼夜 HULIS 在 250 nm 和 365 nm 光下的吸光度比值(E_{250}/E_{365})和特征紫外吸光度(SUVA_{280})的差异小, 说明 HULIS 在芳香度和分子量上昼夜差异小, 且昼夜 HULIS 化学性质及组成相近; 进一步分析了 HULIS 的光吸收效率(MAE_{365})和光吸收指数($\text{AAE}_{300-400}$), 发现昼夜没有明显差异. 此外, 通过 HULIS-C 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中其他化学组分的相关性分析, 定性了解常州市冬季 HULIS 的主要影响因素, HULIS-C 来源上受到了生物质燃烧、化石燃料燃烧、工厂排放以及二次生成的共同影响; 而昼夜之间对比表明, 昼间 HULIS 主要受到二次生成的影响, 而夜间 HULIS 来源上除受到白天二次生成影响外, 也受到了一次燃烧排放的影响.

关键词: $\text{PM}_{2.5}$; 类腐殖质(HULIS); 昼夜特征; 来源分析

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)03-1091-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.201807258

Day-night Characteristics of Humic-like Substances in $\text{PM}_{2.5}$ During Winter in Changzhou

GU Yuan, LI Qing, HUANG Wen-qian, ZHAO Zhu-zi, MA Shuai-shuai*, YE Zhao-lian*

(School of Chemical and Environmental Engineering, Jiangsu University of Technology, Changzhou 213001, China)

Abstract: To investigate the characteristics of diurnal variation of humic-like substances (HULIS) in atmospheric aerosols during winter in Changzhou, a total of 64 fine particle ($\text{PM}_{2.5}$) samples were collected from January 1 to February 28, 2017. In this study, the concentration as well as light absorption parameters of humic-like substances of carbon (HULIS-C) were examined. The results showed that the average day $\text{PM}_{2.5}$ and HULIS-C concentrations were $122.60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ and $4.18 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectively, slightly higher than those ($111.72 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ and $3.74 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) at night. Via UV-vis analysis, we found that the ratios of absorbance at 250 nm (A_{250}) of HULIS and WSOA (day: ~77%, night: ~75%) were significantly higher than the concentration ratios of HULIS-C and WSOC (day: ~51%, night: ~50%), indicating that more UV-absorbing substances and poly-conjugated aromatic structures exist in HULIS. The daytime E_{250}/E_{365} and SUVA_{280} in HULIS were close to the nighttime ones, indicating that there was no obvious difference between day and night in HULIS with reference to aromaticity and molecular weight. There were no significant differences in MAE_{365} and $\text{AAE}_{300-400}$ of HULIS between day and night. In addition, to obtain the main influencing factors of HULIS in winter in Changzhou, the correlation analysis of HULIS-C and other chemical components were conducted. The results show that biomass burning, fossil fuel combustion, factory emissions, and especially secondary formation, were the main influencing factors. Moreover, daytime HULIS were mainly influenced by secondary reaction of anthropogenic precursor contaminants, while nighttime HULIS were affected not only by secondary formation but by also primary combustion emissions.

Key words: $\text{PM}_{2.5}$; humic-like substances(HULIS); day-night characteristics; source analysis

大气细颗粒物($\text{PM}_{2.5}$)是我国大中型城市的主要空气污染物, 对空气质量、能见度、人类健康和地球气候均产生重大影响^[1]. 有机气溶胶(organic aerosol, OA)是 $\text{PM}_{2.5}$ 的重要组成部分, 可占 $\text{PM}_{2.5}$ 的 20%~90%^[2,3]; 其中, 有一类重要的物质具有相似的物理化学性质(如强极性、弱酸性和发色性质等), 称之为类腐殖质(humic-like substances, HULIS), 由具有烃侧链和羟基、羧基和羰基的多环结构组成^[4], 因其在大气化学反应中的关键作用, 如对短波辐射具有强烈吸收, 影响地球的能量收支

平衡和气候变化^[5]; 由于具有水溶性和表面活性的性质, 影响颗粒的吸湿性生长^[6]、云凝结核和冰核形成^[7,8], 从而影响全球气候, 参与大气化学过程

收稿日期: 2018-07-29; 修订日期: 2018-09-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(91544220, 41603129); 江苏省自然科学基金项目(BK20181476); 江苏省普通高校毕业生实践创新计划项目(SJCX17_0764, SJCX17_0769, SJCX17_0768, SJCX18_0987); 江苏省高校“青蓝工程”学术带头人培养对象项目

作者简介: 顾远(1993~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为大气化学及污染控制, E-mail: 13771671283@163.com

* 通信作者, E-mail: machem@163.com; bess_ye@jst.edu.cn

等^[9], 而成为近些年大气颗粒物的研究热点.

有研究表明^[4,10], HULIS 既有一次来源又有二次来源. 各种大气二次过程(如冷凝、化学反应、低聚反应)是其重要的二次来源^[11,12], 而生物质燃烧现在普遍被认为是 HULIS 的一次来源^[13,14]. 有研究对不同生物质燃烧中的 HULIS 的量进行了分析, 发现作物残留物燃烧的烟雾比木材燃烧的烟雾中 HULIS 含量要多得多^[15,16]; Baduel 等^[17]调查了 6 个法国城市 HULIS 来源的季节性变化, 并得出结论认为生物质燃烧在冬季做出了更多贡献; Kuang 等^[18]确定了珠江三角洲地区 HULIS 的主要来源, 发现机动车尾气的贡献微不足道; Lin 等^[19]使用超高分辨率质谱分析来研究 HULIS 的元素组成, 并确认生物质燃烧和 SOA 的转化是 HULIS 的重要来源. $PM_{2.5}$ 中的一些组分能影响 HULIS 的形成, 例如有机碳(organic carbon, OC)和元素碳(elemental carbon, EC)的分解可能对 HULIS 产生影响. 水溶性有机氮/总氮(WSON/WSTN)在大气氮循环中非常重要^[20], 通过改变其毒性和化学性质对气溶胶性质有重要影响, Claeyes 等^[21]发现水溶性有机氮可以与高分子量化合物(如 HULIS)结合. 总之, HULIS 的来源受时空、地域的影响, 其形成机制、来源和影响因素还不清晰.

长三角区域位于中国大陆东部沿海, 是我国经济最发达的区域之一. 常州作为长三角地区重要的现代制造业基地, 以电器机械及器材制造业与化学原料和化学品制造为主要产业^[22,23], 近几年随着常州工业快速发展, 与冬季整体不利的天气状况, 导致常州冬季大气污染问题凸显; 根据中国环境监测总站发布的 74 城市空气质量状况报告, 2013 ~ 2016 年第一季度(1 ~ 3 月)常州在 74 个城市中排名逐年下降(从第 20 名下降至 56 名), 成为长三角地区 25 个监测城市点中空气污染最严重的城市^[24]; 然而迄今为止, 大气颗粒物的研究, 仍主要集中在长三角地区的上海、南京等地, 针对常州开展的大气颗粒物化学组分以及影响因素等开展深入分析的研究相对缺乏; 研究内容上侧重于颗粒物中水溶性离子, 金属元素, 碳质组分、多环芳烃等及来源解析方面; 相比较而言, 关于类腐殖质的研究较少, 尤其针对昼夜变化特性对比方面较少, 鉴于类腐殖质在大气化学过程中的重要作用, 本研究选取类腐殖质作为切入点, 展开初步探索.

本研究通过 2017 年采集的常州冬季昼夜大气 $PM_{2.5}$ 样品, 获取常州市昼夜 HULIS-C 的浓度特征、光学特性, 同时通过与同期 $PM_{2.5}$ 中其他化学组分的相关性分析, 综合定性了解常州市冬季 HULIS 的

主要影响因素, 以期了解常州乃至长三角地区大气颗粒物组分, 尤其是 HULIS-C 污染状况提供详实的数据, 同时也为制定长三角协同减排政策提供重要的科学支撑.

1 材料与方法

1.1 样品采集

在 2017 年冬季期间(2017 年 1 月 1 日 ~ 2 月 28 日), 于江苏理工学院 9 层公寓楼楼顶(距地面大约 40 m)采集 $PM_{2.5}$ 气溶胶样品. 采样点位于常州市区的西南角, 周边地理环境主要是以居民区、学校和交通主干道(中吴大道和 312 国道)等为主, 属于典型的生活、文化和交通的混合区域, 代表城郊环境具有的基本环境特征. 采用大流量采样器(KB-1000, 青岛金仕达公司) $1.05 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 采集 $PM_{2.5}$ 样品(昼夜分别采集 11 h). 采样滤膜为 $20.3 \text{ cm} \times 25.4 \text{ cm}$ 石英滤膜(Whatman, QM-A). 采样前, 将石英滤膜置于 500°C 马弗炉中焙烧 4 h, 采样前后, 放置在恒温恒湿干燥箱(温度 22°C , 湿度 45%)中平衡 48 h, 用精度为 0.01 mg 的天平称重, 然后用铝箔封装储存在 -20°C 低温冰柜中保存待分析. 共获得有效样品 64 个, 其中白天 32 个, 夜晚 32 个. 采样期间, 同步记录当时气温(T)、风速(WS)、相对湿度(RH)、能见度($visibility$)及大气压(p)等参数.

1.2 样品分析

1.2.1 水溶性组分分析

将 1/8 张石英滤膜剪碎放入 60 mL 高密度聚乙烯瓶(美国 Nalgene)中, 加入 50 mL 超纯水(Milli-Q), 超声波萃取 45 min, 用一次性针头过滤器($0.45 \mu\text{m}$)过滤, 对滤液中水溶性组分(包括 WSOC、WSTN、水溶性离子以及 HULIS)进行分析.

水溶性离子: 取 10 mL 样品, 用离子色谱仪(Aquion, Thermo fisher)对样品的水溶性离子进行测定. 阴离子色谱柱为 Dionex AS23, $4.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3/0.8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$ 为淋洗液, 阳离子色谱柱为 Dionex CS12A, $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲磺酸为淋洗液, 流速 $0.8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. 取 1/8 面积的空白膜也用相同的超声和分析方法进行处理, 以其 3 倍标准偏差作为检出限, 6 种离子(K^+ 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+)的检测限都低于 $0.25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 并且标准曲线的 r^2 均达到 0.99 以上, 线性良好.

WSOC、WSTN 和 WSON: 取 20 mL 样品, 用 TOC-L 型总有机碳分析仪(日本岛津公司)分析样品中的 WSOC 和 WSTN, 其中测定样品的总氮即为 WSTN. WSON 浓度采用 WSTN 减去水溶性无机氮

(water-soluble inorganic nitrogen, WSIN) 的浓度得到, 即 WSON = WSTN - WSIN, 其中:

$$\text{WSIN} = (\text{NO}_2^-/46 + \text{NO}_3^-/62 + \text{NH}_4^+/18) \times 14$$

WSOC 和 WSON 测定过程中的质量保证与控制在本研究组早前的研究中有所报道^[25].

1.2.2 HULIS-C 分析

利用固相萃取的方法对样品进行前处理, 依次向 HLB 固相萃取柱内加入 3 mL 甲醇和 3 mL 超纯水 (pH = 2) 进行活化, 将 30 mL 酸化过后的滤液 (pH = 2) 倒入 HLB 固相萃取柱进行过滤吸附. 待溶液过滤完毕后, 向柱内加入 2 mL 超纯水去除不被吸附的无机/有机物. 再向柱内加入 3 mL 含 2% 氨水 (体积分数) 的甲醇溶液, 洗脱被吸附的目标化合物即为 HULIS. 氮吹干燥洗脱液, 用超纯水定容至 25 mL 后用 TOC 仪进行测定, 得到的总有机碳为 HULIS-C.

利用紫外-可见光光谱仪 (UV-vis) 对 HULIS 进行吸光性分析, 为了对比, 同时也测定了 PM_{2.5} 样品中水溶性组分 (WSOA) 的吸光性. 具体为: 将固相萃取前后的样品分别置于 1 cm 的石英比色皿中, 在 200 ~ 1 000 nm 范围内进行扫描, 记录 250、280 及 365 nm 波长下的吸光值 A . 其中, 固相萃取前的样品测得的 250 nm 处的吸光度的值 ($A_{250\text{-WSOA}}$) 代表 WSOA 造成的吸光值, 固相萃取后的 $A_{250\text{-HULIS}}$ 值为 HULIS 的吸光度, 并依此分别计算以下两种紫外特征参数 (E_{250}/E_{365} 和 SUVA_{280}), E_{250}/E_{365} 是指波长在 250 nm 和 365 nm 处 A 的比值, SUVA_{280} 用下列公式进行计算:

$$\text{SUVA}_{280} = A/(b \times c) \quad (1)$$

式中, SUVA_{280} 为 280 nm 处的吸光度; A 指 280 nm 处的吸收值; b 为比色皿光程长度, cm; c 为样品的 WSOC 或 HULIS-C 值, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

为了比较不同样品之间 HULIS 的光吸收能力, 本研究引入光吸收效率 (mass absorption efficiency, MAE) 的概念, 定义为一定的波长下单位质量的 HULIS 的光吸收强度, 即:

$$\text{MAE}_\lambda = (A_\lambda - A_{700}) \times \frac{V_w}{V \times L \times c} \times \ln(10) \quad (2)$$

式中, λ 为波长, nm; A_λ 为波长 λ 下的吸光度值, A_{700} 为分光光度计在 695 nm 和 705 nm 之间光吸收量的均值; V_w 为萃取溶液的体积, mL; V 为样品的采样体积, m^3 ; L 为光程, cm; c 为 HULIS-C 的浓度, $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$.

光吸收指数 (absorption Ångström exponent, AAE) 表征大气 HULIS 吸光能力随着波长变化的响应程度, 从波长 λ_1 和 λ_2 之间的 MAE 值导出:

$$\text{AAE} = \ln\left(\frac{\text{MAE}_{\lambda_1}}{\text{MAE}_{\lambda_2}}\right) / \ln\left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right) \quad (3)$$

1.2.3 碳质组分 (OC/EC) 分析

采用热/光反射碳气溶胶分析仪 (DRI Model 2001A, 美国沙漠所) 测定样品中的 OC、EC. 测定采用程序升温, 分 4 个阶段升温, 第 1 阶段为 100% 纯氦气环境下升温热解测出 140℃ (OC1)、280℃ (OC2)、480℃ (OC3)、580℃ (OC4), 接着在 2% O₂/98% He 环境中, 分 3 个阶段升温 580℃ (EC1)、740℃ (EC2) 和 840℃ (EC3) 氧化元素碳物质. 在纯氦气环境的加热过程中, 部分有机碳 (OP) 被裂解成黑炭. 上述各个温度梯度下产生的 CO₂, 经 MnO₂ 催化, 于还原环境下转化为可通过火焰离子化检测器 (FID) 检测的 CH₄. 根据 IMPROVE 协议: $\text{OC} = \text{OC1} + \text{OC2} + \text{OC3} + \text{OC4} + \text{OP}$; $\text{EC} = \text{EC1} + \text{EC2} + \text{EC3} - \text{OP}$. 二次有机碳 (SOC) 根据下式计算:

$$\text{SOC} = \text{OC} - \text{EC} \times (\text{OC}/\text{EC})_{\min} \quad (4)$$

式中, $(\text{OC}/\text{EC})_{\min}$ 为冬季采样期间最小的 OC/EC 比, 本研究昼夜分别为 2.08 和 2.23.

2 结果与讨论

2.1 HULIS-C 及其他组分的昼夜污染水平

表 1 为采样期间大气中 PM_{2.5}、HULIS-C 及其他化学组分的质量浓度及占比. 可以看出昼夜 PM_{2.5} 的平均质量浓度分别为 $(122.60 \pm 63.09) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $(111.72 \pm 65.86) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 白天稍高于夜晚, 平均质量浓度高于同年常州夏季昼夜^[26]. 国家规定 PM_{2.5} 的二级标准日均值为 $75 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 昼夜浓度超标率分别为 75.0% 和 65.6%, 可见常州冬季 PM_{2.5} 昼夜均值较高, 空气污染较严重. OC 的昼夜浓度均值分别为 $14.03 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $12.84 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, EC 的昼夜浓度均值分别为 $4.32 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $3.96 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 说明白天碳质组分浓度高于黑夜. $\text{OC}/\text{EC} > 2$ 表明有二次有机气溶胶的生成^[27], 昼夜 OC/EC 的均值都大于 2, 说明有 SOC 生成, 表明 OC 受光化学反应、液相反应等二次源的影响. WSTN 的昼夜浓度均值分别为 $16.18 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $16.16 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 昼夜基本无差异, WSON 的昼夜浓度均值分别为 $2.18 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $2.62 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 夜晚稍高于白天, 对 WSON 的昼夜数据进行配对 T 检验, 结果表明 Sig. (双侧) > 0.05 , 昼夜差异并不显著.

采样期间 PM_{2.5} 中 WSOC 的昼夜浓度分别为 $(7.94 \pm 3.19) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $(7.31 \pm 3.41) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, HULIS-C 的昼夜浓度分别为 $(4.18 \pm 1.95) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $(3.74 \pm 1.91) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. 白天 HULIS-C/WSOC 均值为 51.4%, 黑夜 HULIS-C/WSOC 均值为 50.0%,

与其他研究中给出的范围(9%~72%)较为符合^[28, 29], 本研究结果与广州冬季^[30]较为相近, 说明 HULIS-C 是 WSOC 的重要组成部分. 表 2 为其他国内外地区 HULIS 或 HULIS-C 的平均质量浓度. 可以看出本研究昼夜的 HULIS-C 平均浓度略高于上海^[31], 低于西安^[32]. 中国兰州^[33]冬季全天的 HULIS-C 平均浓度与本研究相近. 常州市冬季昼夜 HULIS-C 浓度没有很大差距, 且昼夜

HULIS-C/WSOC 的值也无明显差异. 这些结果与印度坎普尔^[34]和美国纽约^[35]的研究相似. Krivácsy 等^[36]在爱尔兰采集的 PM_{1.5} 样本中的 HULIS 浓度较低, 并且 HULIS-C/WSOC 也低于 20%, 在新西兰采集的 PM₁₀ 样本的 HULIS 浓度冬季明显低于夏季, 这与中国兰州的结果相反^[33]. 中国与其他国家地区的环境和气候的差异也可能导致 HULIS 浓度的差异.

表 1 冬季昼夜 PM_{2.5} 及其主要组分的质量浓度及占比

Table 1 Concentration and proportion of PM _{2.5} and its main components in winter day and night					
项目	单位	白天		夜晚	
		均值(±标准偏差)	范围	均值(±标准偏差)	范围
PM _{2.5}	μg·m ⁻³	122.60±63.09	42.76~338.67	111.72±65.86	35.61~305.23
OC	μg·m ⁻³	14.03±6.59	4.91~28.23	12.84±7.98	2.86~34.04
EC	μg·m ⁻³	4.32±1.40	2.20~7.48	3.96±1.97	0.93~8.53
SOC	μg·m ⁻³	5.05±4.72	0.00~16.96	4.01±4.58	0.00~17.94
WSOC	μg·m ⁻³	7.94±3.19	3.68~15.56	7.31±3.41	2.31~13.30
HULIS-C	μg·m ⁻³	4.18±1.95	1.71~8.33	3.74±1.91	1.01~7.37
WSTN	μg·m ⁻³	16.18±7.77	4.55~32.57	16.16±8.01	3.93~37.82
WSON	μg·m ⁻³	2.18±2.37	0.01~11.01	2.62±2.53	0.08~11.90
K ⁺	μg·m ⁻³	0.61±0.42	0.18~2.24	0.57±0.57	0.03~2.69
Cl ⁻	μg·m ⁻³	2.07±2.15	0.14~7.69	2.27±2.39	0.03~10.10
NO ₃ ⁻	μg·m ⁻³	20.37±13.05	3.59~55.22	19.51±12.26	1.70~51.78
SO ₄ ²⁻	μg·m ⁻³	14.04±6.40	4.52~35.5	12.20±5.51	3.04~25.21
NH ₄ ⁺	μg·m ⁻³	11.83±4.87	4.34~25.23	11.50±4.69	3.01~22.00
OC/EC		3.20±1.05	2.08~6.29	3.16±0.83	2.23~6.47
HULIS-C/PM _{2.5}	%	3.62±1.22	1.05~5.62	3.66±1.33	0.74~6.31
HULIS-C/OC	%	30.51±6.33	12.47~41.96	30.83±6.02	17.97~40.86
HULIS-C/WSOC	%	51.35±5.27	43.52~72.97	50.02±3.97	40.94~56.61

表 2 国内外部分城市大气颗粒物中类腐殖质浓度

Table 2 HULIS concentration of atmospheric particulates in some cities at home and abroad						
采样地点	样本类型	采样时间	HULIS-C 浓度 /μg·m ⁻³	HULIS 浓度 /μg·m ⁻³	HULIS-C/WSOC /%	检测方法
常州(本研究)	PM _{2.5}	2017 年 1 月~2017 年 2 月, 白天	4.18	/	51.35	TOC
		2017 年 1 月~2017 年 2 月, 黑夜	3.74	/	50.02	
上海 ^[31]	PM _{2.5}	2011 年, 冬季	3.37	/	67.3	TOC
西安 ^[32]	PM _{2.5}	2008 年, 冬季	6.20	/	34.5	热光法
兰州 ^[33]	PM _{2.5}	2012 年冬季	4.00	/	46.8	TOC 和 ELSD
	PM _{2.5}	2013 年夏季	1.19	/	44.4	TOC 和 ELSD
印度, 坎普尔 ^[34]	PM ₁₀	2015 年 12 月~2016 年 1 月, 白天	12.0	/	37.5	TOC
	PM ₁₀	2015 年 12 月~2016 年 1 月, 黑夜	15.3	/	45.1	TOC
美国, 纽约 ^[35]	PM _{2.5}	2009 年 7~8 月夜晚	/	1.14	47	UV-vis
		2009 年 7~8 月白天	/	0.84	39	UV-vis
		2009 年 9~10 月	/	1.33	55	UV-vis
爱尔兰 ^[36]	PM _{1.5}	2001 年 8~9 月	/	0.077	19	TOC
新西兰 ^[36]	PM ₁₀	2001 年 1~2 月	/	0.634	51	TOC
		2001 年 6~7 月	/	3.819	47	TOC

图 1 为昼夜 PM_{2.5} 及其组分的时间序列变化. 从趋势来看, 采样期间 PM_{2.5} 及其组分的昼夜浓度变化基本一致, 昼夜差异并不显著. 白天 HULIS-C 的最高浓度出现在 1 月 3 日, 为 8.33 μg·m⁻³, 同

期观测到的 PM_{2.5} 和 WSOC 的浓度也较高, 分别为 267.24 μg·m⁻³ 和 15.56 μg·m⁻³; 黑夜 HULIS-C 的最高浓度出现在 2 月 16 日为 7.37 μg·m⁻³, 当日 PM_{2.5} 和 WSOC 的浓度分别为 159.58 μg·m⁻³ 和

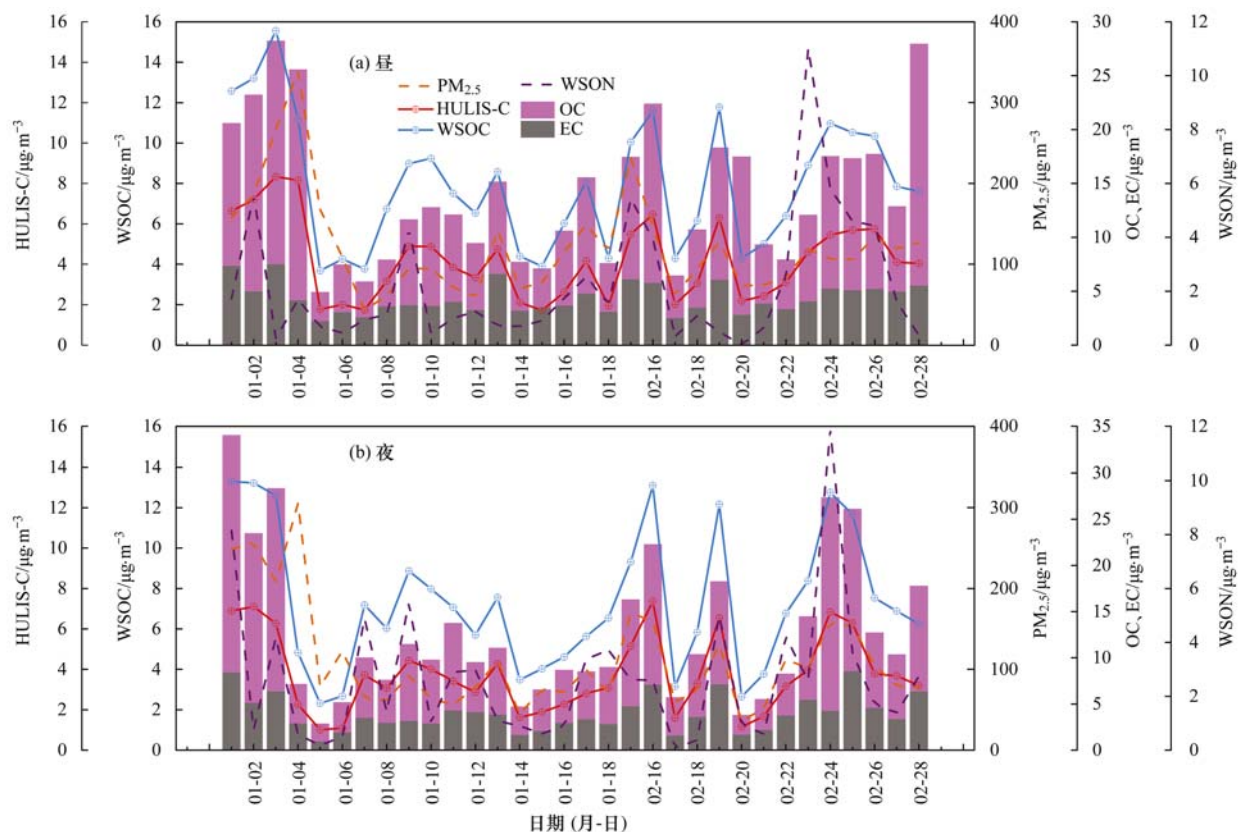


图1 昼夜 $\text{PM}_{2.5}$ 及其组分浓度的时间序列

Fig. 1 Temporal variation of concentrations of day and night $\text{PM}_{2.5}$ and its components

$13.10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

图2是 $\text{PM}_{2.5}$ 及其组分的昼夜浓度比值. 从中可知, $\text{PM}_{2.5}$ 、OC、EC、WSOC、HULIS-C 白天浓度比夜晚高, 其中 HULIS-C 白天比夜晚高 12%. WSON 则夜晚高于白天 17%, WSTN 昼夜无差异, 说明 WSIN 白天比夜晚占 WSTN 比重大, 可能是白天机动车尾气和工业排放的 NH_3 与酸性物质

(H_2SO_4 、 HNO_3 、 HCl) 反应生成硝酸盐和硫酸铵盐等无机氮有关. 对于无机离子, Cl^- 夜晚比白天高 9%, K^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 均白天比夜晚高 (3% ~ 15%), 白天 SO_4^{2-} 浓度较高, 可能是由于白天工业燃煤源等人为源排放物经液相或气相氧化而来, NO_3^- 和 NH_4^+ 昼夜差距不大可能由于冬季温度较低且昼夜温差小, NH_4NO_3 较少挥发到气相中.

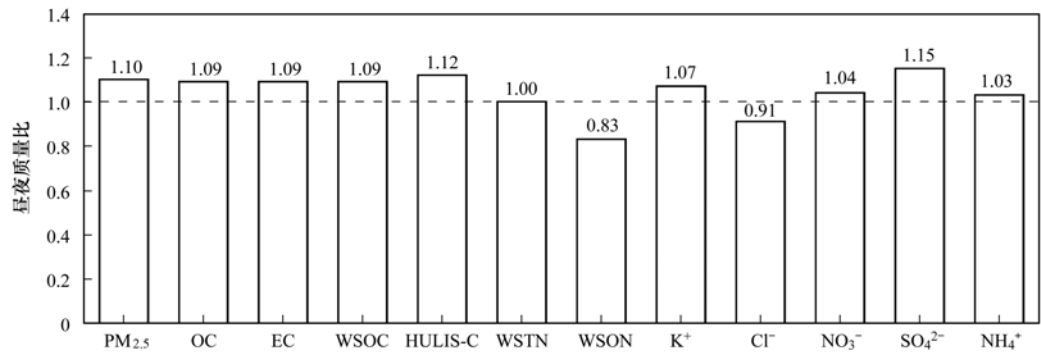


图2 $\text{PM}_{2.5}$ 及其组分昼夜浓度比

Fig. 2 Ratio of day and night concentration of $\text{PM}_{2.5}$ and its components

2.2 HULIS 的光学性质分析

图3显示了 250 nm 处 HULIS 和 WSOA 的紫外吸光度的比值 ($A_{250\text{-HULIS}}/A_{250\text{-WSOA}}$); 为了对比, HULIS-C/WSOC 的浓度比值也显示在图3中右侧纵坐标上, 可以看出, 采样期间 $A_{250\text{-HULIS}}/A_{250\text{-WSOA}}$ 和

HULIS-C/WSOC 的昼夜变化趋势较稳定, $A_{250\text{-HULIS}}/A_{250\text{-WSOA}}$ 昼夜平均值分别为 77% 和 75%, 而 HULIS-C/WSOC 昼夜平均值分别为 51% 和 50%, 说明较多的高紫外吸收物质和多聚共轭芳香结构存在于 HULIS 中, 这与其他 HULIS 定量研究结果一

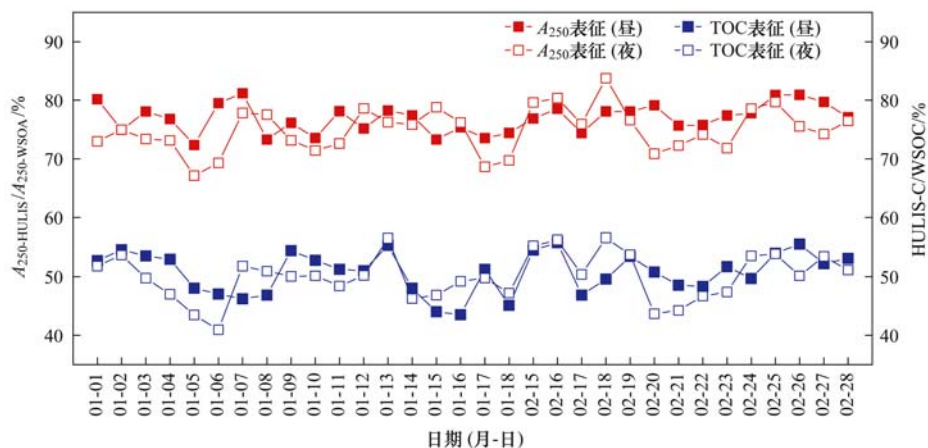
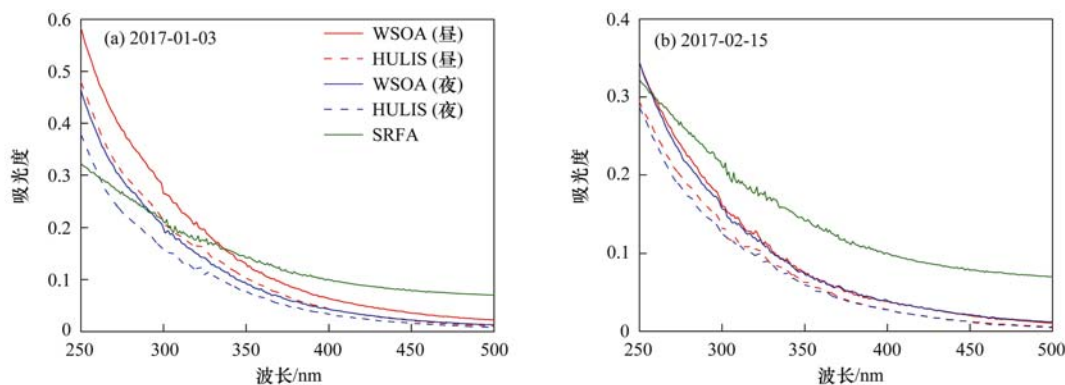
图3 昼夜 HULIS-C/WSOC 和 $A_{250}\text{-HULIS}/A_{250}\text{-WSOA}$ 的时间序列Fig. 3 Time series of HULIS-C/WSOC and $A_{250}\text{-HULIS}/A_{250}\text{-WSOA}$ in day and night

图4 HULIS、WSOA 和标准品 SRFA 的吸光度趋势变化

Fig. 4 Changes in absorbance trends for HULIS, WSOA, and SRFA

致^[37,38]。

此外,本研究选取污染较重(1月3日)和较轻的日期(2月15日)绘制 HULIS 与 WSOA 的 UV-vis 谱图(波长 250 ~ 500 nm),见图 4,其中萨旺泥河黄腐酸(Suwannee River fulvic acid, SRFA)为类腐殖质的标准物质。可以看出, HULIS 与 WSOA 的吸光度数值是随着波长的增大而减小,与其他研究中 HULIS 的紫外吸收特征相似^[17,38],还与自然界中腐殖质的紫外吸收特征类似^[39];另外,可以看出污染较重时吸光值明显较大, WSOA 和 HULIS 的吸光值均白天大于夜晚。

有研究发现 HULIS 的几种紫外参数,如 E_{250}/E_{365} 和 SUVA_{280} 与其芳香度和分子量具有很强的相关性^[40];如 Baduel 等^[17]的研究表明:郊区或市区冬季的气溶胶中 HULIS 具有较低的 E_{250}/E_{365} 和较高的 SUVA_{280} ,可归因于 HULIS 的生物质燃烧的来源;较高的 E_{250}/E_{365} 和较低的 SUVA_{280} 可反映 HULIS 的二次生成源。因此,本研究选取 HULIS 与 WSOA 的 E_{250}/E_{365} 和 SUVA_{280} 作时间变化序列图(图 5),用于进行 HULIS 的初步定性和来源分析^[38]。昼间 WSOA 的 E_{250}/E_{365} 和 SUVA_{280} 的平均值(以 C

计,下同)分别为 $5.42 \text{ L} \cdot (\text{mg} \cdot \text{m})^{-1}$ 和 $1.59 \text{ L} \cdot (\text{mg} \cdot \text{m})^{-1}$, HULIS 对应的平均值为 $5.97 \text{ L} \cdot (\text{mg} \cdot \text{m})^{-1}$ 和 $2.34 \text{ L} \cdot (\text{mg} \cdot \text{m})^{-1}$;夜间 WSOA 的 E_{250}/E_{365} 和 SUVA_{280} 的平均值分别为 $5.59 \text{ L} \cdot (\text{mg} \cdot \text{m})^{-1}$ 和 $1.52 \text{ L} \cdot (\text{mg} \cdot \text{m})^{-1}$,提取的 HULIS 对应的平均值为 $5.84 \text{ L} \cdot (\text{mg} \cdot \text{m})^{-1}$ 和 $2.37 \text{ L} \cdot (\text{mg} \cdot \text{m})^{-1}$ 。由图 5 可以看出, HULIS 与 WSOA 的 E_{250}/E_{365} 差异不显著,而 SUVA_{280} 表现为 HULIS 要高于 WSOA,说明 HULIS 是由高浓度的大分子量的芳香性有机化合物组成的。从趋势图和平均值可以看出, HULIS 的 E_{250}/E_{365} 和 SUVA_{280} 在昼夜之间差异较小,说明 HULIS 在芳香度和分子量上昼夜差异较小,表明白天与黑夜的 HULIS 的化学性质及组成相近。

为进一步分析 HULIS 的光学特性,本研究计算了 HULIS 的 AAE 值(300 ~ 400 nm 范围)及不同波段光的 MAE 值(250nm、365nm),见表 3。本研究提取的 HULIS 昼夜 $\text{AAE}_{300-400}$ 值分别为 5.58 ± 0.30 和 5.41 ± 0.40 ,该值要显著高于生物质燃烧新鲜排放的黑碳(BC)的 AAE 值(一般为 1)^[41],表明 HULIS 在太阳能吸收方面(特别是紫外波长范围

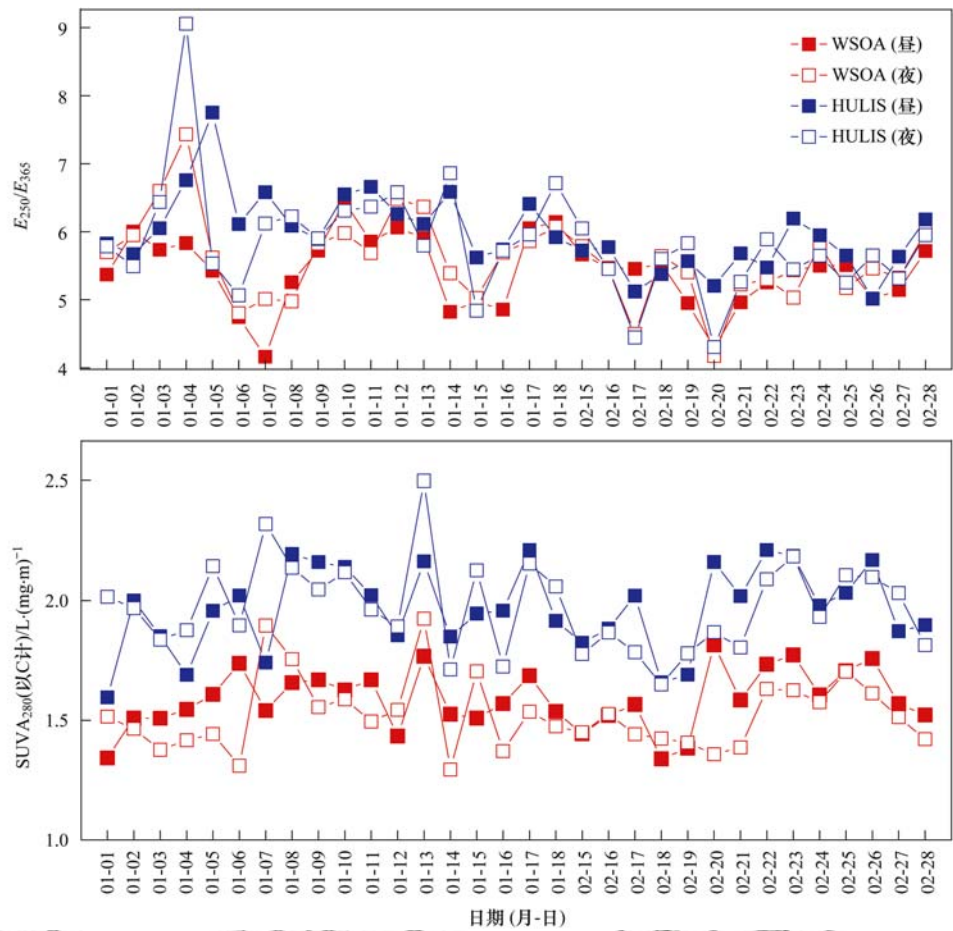


图 5 HULIS 与 WSOA 的 E_{250}/E_{365} 、 $SUVA_{280}$ 的时间变化序列

Fig. 5 Time trends of E_{250}/E_{365} and $SUVA_{280}$ in HULIS and WSOA

内)的重要性。此外,这些值略低于生物质燃烧气溶胶的 AAE(昼:6.4;夜:6.8)^[42],与欧洲森林覆盖地点的 AAE 值(5.87 ± 0.49)^[43]接近。

冬季昼夜 MAE_{365} 的值分别为 (1.18 ± 0.15) $m^2 \cdot g^{-1}$ 和 (1.24 ± 0.18) $m^2 \cdot g^{-1}$, MAE_{250} 的值昼夜分别为 (7.19 ± 0.74) $m^2 \cdot g^{-1}$ 和 (7.40 ± 0.73) $m^2 \cdot g^{-1}$, 昼夜差异不显著,黑夜值略高于白天,与青藏高原中部气溶胶中 HULIS 冬季昼夜的光学特性相似^[44]; MAE_{365} 与 $SUVA_{280}$ 呈现良好的正相关关系

表 3 HULIS 的光吸收特性

Table 3 Light-absorbing properties of HULIS

项目	单位	冬季	
		白天	黑夜
MAE_{365}	$m^2 \cdot g^{-1}$	1.18 ± 0.15	1.24 ± 0.18
MAE_{250}	$m^2 \cdot g^{-1}$	7.19 ± 0.74	7.40 ± 0.73
$AAE_{(300-400)}$	/	5.58 ± 0.30	5.41 ± 0.40
E_{250}/E_{365}	/	5.97 ± 0.55	5.84 ± 0.83

(图 6, 昼: $r = 0.83$; 夜: $r = 0.65$), 表明 HULIS 的芳香族含量和分子量可能是影响其吸光效率的重要

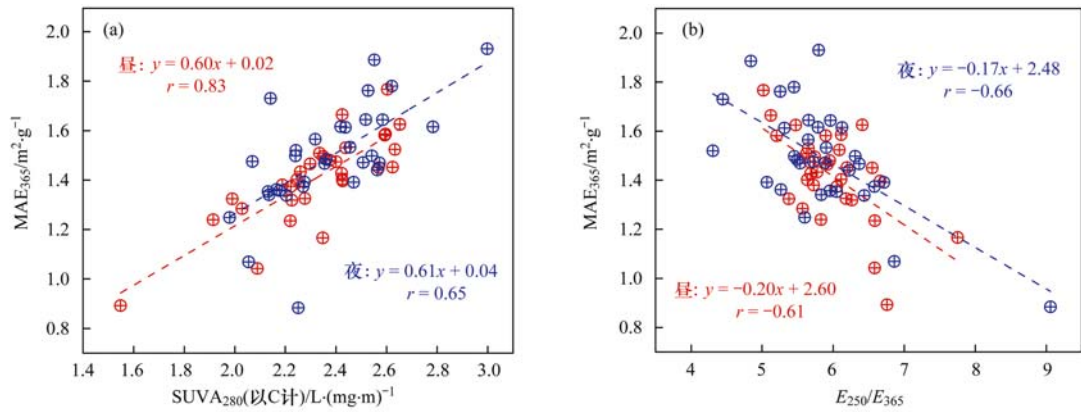


图 6 MAE_{365} 与 $SUVA_{280}$ 、 E_{250}/E_{365} 的相关性对比

Fig. 6 Correlations between MAE_{365} and $SUVA_{280}$, E_{250}/E_{365}

组成部分;而两者相关系数白天显著高于夜晚,表明在白天较为强烈的太阳辐射下前体物质的二次反应生成的 HULIS,其吸光效率较强.有研究发现, E_{250}/E_{365} 与 HULIS 的芳香性和分子量呈负相关^[9],而 MAE_{365} 与 E_{250}/E_{365} 呈显著负相关(昼: $r = -0.61$;夜: $r = -0.66$),进一步证明芳香结构对 HULIS 光吸收能力的贡献.

3 来源分析

气溶胶中 HULIS-C 的来源非常复杂,主要包括一次排放源(如生物质燃烧)和气溶胶二次反应(如 VOCs 的光化学反应等)^[12].通过分析 HULIS-C 与气溶胶中其他组分的相关性,可以推断其可能的来源,表 4 对 HULIS-C 与 $PM_{2.5}$ 及其他化学组分的相关性进行了总结.结果表明:HULIS-C 和 K^+ 之间存在中等程度的正相关关系(昼: $r = 0.49$;夜: $r = 0.34$),说明生物质燃烧排放是本研究区域气溶胶中 HULIS-C 的贡献源之一;该相关性明显低于其余二次无机离子(NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+)($r = 0.71 \sim 0.87$)、SOC(昼: $r = 0.69$;夜: $r = 0.78$)与 WSOC(昼: $r = 0.98$;夜: $r = 0.99$)之间的相关性,说明人为排放的前体污染物的二次反应生成可能是 HULIS-C 的主要来源.从气象角度分析,冬季我国大陆区域主要受控于蒙古高压,冬季风由高纬度地区吹向海洋^[45],常州市地处北亚热带向北温带过渡的气候区域,季风影响显著,冬季主导风向为西北风,易受到上游区域排放污染物的远源输送二次污染物影响.此外, HULIS-C 与 SO_2 (昼: $r = 0.85$;夜: $r = 0.57$)、 NO_2 (昼: $r = 0.86$;夜: $r = 0.83$)、 Cl^- 也有一定的相关性(昼: $r = 0.56$;夜: $r = 0.53$),说明化石燃料燃烧和工业排放有一定的贡献. HULIS-C 与风速呈一定的负相关关系(昼: $r = -0.48$;夜: $r = -0.54$),可见风速的增加可以加快污染物的扩散,使 HULIS-C 的值下降.昼夜之间对比看, HULIS 和 5 种水溶性离子、 SO_2 、 NO_2 的相关性均为昼>夜,和 EC、CO 等一次燃烧排放指示物则相反,说明白天 HULIS 主要受到二次生成的影响,而夜间则由于光化学反应减弱, HULIS 来源上除受到白天二次生成影响外,也受到了部分一次燃烧排放的影响.

除此之外,为进一步理解 HULIS 的冬季来源特征,本研究综合 2016 年夏季 HULIS-C 和其他化学组分相关性^[26]与冬季展开对比研究,结果表明:冬季 HULIS-C 和二次无机离子($0.71 \sim 0.87$)、EC(昼: 0.79 ;夜: 0.84)的相关性显著高于夏季(SNA : r 为 $-0.06 \sim 0.76$;EC:昼 0.34 、夜 0.36),夏季

HULIS-C 和 O_3 昼夜均呈现正相关关系(相关性系数高达 0.90 和 0.83),而冬季两者在昼间无相关性($r = 0.03$),夜间呈现负相关关系($r = -0.49$),冬季的观测结果与北京冬季的研究相似^[46].这说明尽管在夏、冬季常州的 HULIS 均主要受到了二次生成机制的影响,但两者可能在生成机制或大气化学反应过程(如气相反应、液相反应)存在一定差异,需要在未来进一步深入研究.

表 4 冬季昼夜 HULIS-C 与其他组分的相关系数¹⁾

Table 4 Correlation coefficients between HULIS-C and other components during day and night in winter

项目	HULIS-C(昼)	HULIS-C(夜)
$PM_{2.5}$	0.73**	0.60**
OC	0.88**	0.91**
EC	0.79**	0.84**
SOC	0.69**	0.78**
WSOC	0.98**	0.99**
WSON	0.37*	0.61**
K^+	0.49**	0.34
Cl^-	0.56**	0.53**
NH_4^+	0.87**	0.84**
NO_3^-	0.86**	0.83**
SO_4^{2-}	0.75**	0.71**
CO	0.65**	0.73**
SO_2	0.85**	0.57**
NO_2	0.82**	0.79**
O_3	0.03	-0.49**
WS	-0.48**	-0.54**

1) **表示在置信度为 $P=0.01$ 时,相关性是显著的; * 表示在置信度为 $P=0.05$ 时,相关性是显著的; 黑体字代表 $r > 0.6$

4 结论

(1) 常州冬季昼夜 $PM_{2.5}$ 的平均浓度分别为 $(122.60 \pm 63.09) \mu g \cdot m^{-3}$ 和 $(111.72 \pm 65.86) \mu g \cdot m^{-3}$, HULIS-C 的昼夜平均浓度分别为 $(4.18 \pm 1.95) \mu g \cdot m^{-3}$ 和 $(3.74 \pm 1.91) \mu g \cdot m^{-3}$. 其中,昼夜 HULIS-C/WSOC 分别为 51.4% 和 50.0%,说明 HULIS-C 是 WSOC 的重要组成部分.

(2) UV-vis 分析结果表明, $A_{250-HULIS}/A_{250-WSOA}$ 显著高于 HULIS-C/WSOC 的浓度比值, HULIS 比 WSOA 具有较高的 $SUVA_{280}$,表明较多的高紫外吸收物质和多聚共轭芳香结构存在于 HULIS 中;而昼夜 HULIS 的 E_{250}/E_{365} 和 $SUVA_{280}$ 的差异小,说明 HULIS 在芳香度和分子量上昼夜差异较小,表明昼夜 HULIS 化学性质及组成相近.

(3) 通过计算 HULIS 的关键光谱参数(MAE_{365} 和 $AAE_{300-400}$),得出 MAE_{365} 值(昼: $1.18 m^2 \cdot g^{-1}$, 夜: $1.24 m^2 \cdot g^{-1}$)、 MAE_{250} 值(昼: $7.19 m^2 \cdot g^{-1}$, 夜: $7.40 m^2 \cdot g^{-1}$)和 $AAE_{300-400}$ 值(昼: 5.58 , 夜: 5.41)昼夜差异小; $SUVA_{280}$ 与 MAE_{365} 的相关性白天比夜晚

高, 表明在白天强烈的太阳辐射下前体物的二次反应生成的 HULIS, 吸光效率增加, E_{250}/E_{365} 与 MAE_{365} 呈显著负相关, 进一步证明芳香结构对 HULIS 光吸收能力的贡献。

(4) 相关性分析表明, HULIS-C 和 K^+ 、 SO_2 、 NO_2 、 Cl^- 有一定正相关性, HULIS-C 和 SOC、二次无机离子(SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+) 相关性强, 说明生物质燃烧、化石燃料燃烧和工业排放为 HULIS 可能的来源, 人为排放的前体污染物的二次反应是 HULIS-C 的主要来源。

参考文献:

- [1] 王书肖, 赵斌, 吴焯, 等. 我国大气细颗粒物污染防治目标和控制措施研究[J]. 中国环境管理, 2015, 7(2): 37-43.
Wang S X, Zhao B, Wu Y, *et al.* Target and measures to prevent and control ambient fine particle pollution in China[J]. Chinese Journal of Environmental Management, 2015, 7(2): 37-43.
- [2] Sosa B S, Porta A, Lerner J E C, *et al.* Human health risk due to variations in PM₁₀-PM_{2.5} and associated PAHs levels[J]. Atmospheric Environment, 2017, 160: 27-35.
- [3] 陈多宏, 李梅, 黄渤, 等. 区域大气细粒子污染特征及快速来源解析[J]. 中国环境科学, 2016, 36(3): 651-659.
Chen D H, Li M, Huang B, *et al.* The pollution characteristics and source apportionment of regional atmospheric fine particles[J]. China Environmental Science, 2016, 36(3): 651-659.
- [4] Graber E R, Rudich Y. Atmospheric HULIS: how humic-like are they? A comprehensive and critical review[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2006, 6(3): 729-753.
- [5] 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.
- [6] Gysel M, Weingartner E, Nyeki S, *et al.* Hygroscopic properties of water-soluble matter and humic-like organics in atmospheric fine aerosol[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2004, 4(1): 35-50.
- [7] Facchini M C, Mircea M, Fuzzi S, *et al.* Cloud albedo enhancement by surface-active organic solutes in growing droplets[J]. Nature, 1999, 401(6750): 257-259.
- [8] Wang B B, Knopf D A. Heterogeneous ice nucleation on particles composed of humic-like substances impacted by O₃[J]. Journal of Geophysical Research, 2011, 116(D3): D03205.
- [9] 范行军. 气溶胶中类腐殖质的分离定量、化学表征和来源分析研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院(广州地球化学研究所), 2015.
Fan X J. Isolation, characterization and source apportionment of Humic-Like Substances in atmospheric aerosols[D]. Beijing: Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2015.
- [10] Havers N, Burba P, Lambert J, *et al.* Spectroscopic Characterization of humic-like substances in airborne particulate matter[J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 1998, 29(1): 45-54.
- [11] Altieri K E, Seitzinger S P, Carlton A G, *et al.* Oligomers formed through in-cloud methylglyoxal reactions: chemical composition, properties, and mechanisms investigated by ultra-high resolution FT-ICR mass spectrometry[J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(7): 1476-1490.
- [12] Lin P, Huang X F, He L Y, *et al.* Abundance and size distribution of HULIS in ambient aerosols at a rural site in South China[J]. Journal of Aerosol Science, 2010, 41(1): 74-87.
- [13] Lin P, Engling G, Yu J Z. Humic-like substances in fresh emissions of rice straw burning and in ambient aerosols in the Pearl River Delta Region, China[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2010, 10(14): 6487-6500.
- [14] Mayol-Bracero O L, Guyon P, Graham B, *et al.* Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia 2. Apportionment of the chemical composition and importance of the polyacidic fraction[J]. Journal of Geophysical Research, 2002, 107(D20): 8091.
- [15] Gonçalves C, Alves C, Evtyugina M, *et al.* Characterisation of PM₁₀ emissions from woodstove combustion of common woods grown in Portugal[J]. Atmospheric Environment, 2010, 44(35): 4474-4480.
- [16] Schmidl C, Bauer H, Dattler A, *et al.* Chemical characterisation of particle emissions from burning leaves[J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(40): 9070-9079.
- [17] 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.
- [18] Kuang B Y, Lin P, Huang X H H, *et al.* Sources of humic-like substances in the Pearl River Delta, China: positive matrix factorization analysis of PM_{2.5} major components and source markers[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2015, 15(4): 1995-2008.
- [19] Lin P, Riucon A G, Kalberer M, *et al.* Elemental composition of HULIS in the Pearl River Delta Region, China: results inferred from positive and negative electrospray high resolution mass spectrometric data[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(14): 7454-7462.
- [20] 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.
- [21] Claeys M, Vermeylen R, Yasmeeen F, *et al.* Chemical characterisation of humic-like substances from urban, rural and tropical biomass burning environments using liquid chromatography with UV/vis photodiode array detection and electrospray ionisation mass spectrometry[J]. Environmental Chemistry, 2012, 9(3): 273-284.
- [22] 徐丽. 长三角城市群 16 城市经济效率及其影响因素研究[D]. 上海: 复旦大学, 2010.
- [23] 常州市统计局, 国家统计局常州调查队. 常州统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 2017.
- [24] 王昂扬, 潘岳, 童岩冰. 长三角主要城市空气污染时空分布特征研究[J]. 环境保护科学, 2015, 41(5): 131-136.
Wang A Y, Pan Y, Tong Y B. Research of temporal and spatial distribution of air pollution in the major cities of the Yangtze River Delta[J]. Environmental Protection Science, 2015, 41(5): 131-136.
- [25] 李清, 黄雯倩, 马帅帅, 等. 常州春季 PM_{2.5} 中 WSOC 和 WSON 的污染特征与来源解析[J]. 环境科学, 2019, 40(1): 94-103.
Li Q, Huang W Q, Ma S S, *et al.* Characteristics and sources of

- water-soluble organic carbon/nitrogen in PM_{2.5} during spring in Changzhou[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(1): 94-103.
- [26] Ye Z L, Li Q, Ma S S, *et al.* Summertime day-night differences of PM_{2.5} components (Inorganic Ions, OC, EC, WSOC, WSON, HULIS, and PAHs) in Changzhou, China [J]. *Atmosphere*, 2017, **8**(10): 189.
- [27] 张伟, 姬亚芹, 李金, 等. 鞍山市夏冬季 PM_{2.5} 中碳组分化学特征及来源解析[J]. *中国环境科学*, 2017, **37**(5): 1657-1662.
- Zhang W, Ji Y Q, Li J, *et al.* The characteristics and source apportionment of carbon fractions in PM_{2.5} during summer-winter period in Anshan City[J]. *China Environmental Science*, 2017, **37**(5): 1657-1662.
- [28] Feczek T, Puxbaum H, Kasper-Giebl A, *et al.* Determination of water and alkaline extractable atmospheric humic-like substances with the TU Vienna HULIS analyzer in samples from six background sites in Europe [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2007, **112**(D23): D23S10.
- [29] Kiss G, Varga B, Galambos I, *et al.* Characterization of water-soluble organic matter isolated from atmospheric fine aerosol[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2002, **107**(D21): ICC 1-1-ICC 1-8.
- [30] Song J Z, He L L, Peng P A, *et al.* Chemical and isotopic composition of humic-like substances (HULIS) in ambient aerosols in Guangzhou, South China[J]. *Aerosol Science and Technology*, 2012, **46**(5): 533-546.
- [31] 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.
- [32] 倪海燕, 韩永明, 曹军骥. 西安水溶性类腐殖质气溶胶 (HULIS) 的污染特征及其来源[A]. 见: 十一届全国气溶胶会议暨第十届海峡两岸气溶胶技术研讨会摘要集[C]. 武汉: 中国颗粒学会气溶胶专业委员会, 2013.
- [33] Tan J H, Xiang P, Zhou X M, *et al.* Chemical characterization of humic-like substances (HULIS) in PM_{2.5} in Lanzhou, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **573**: 1481-1490.
- [34] 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.
- [35] Pavlovic J, Hopke P K. Chemical nature and molecular weight distribution of the water-soluble fine and ultrafine PM fractions collected in a rural environment[J]. *Atmospheric Environment*, 2012, **59**: 264-271.
- [36] Krivácsy Z, Kiss G, Ceburnis D, *et al.* Study of water-soluble atmospheric humic matter in urban and marine environments[J]. *Atmospheric Research*, 2008, **87**(1): 1-12.
- [37] Baduel C, Voisin D, Jaffrezo 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.
- [38] 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.
- [39] Chen J, Gu B H, LeBoeuf E J, *et al.* Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions [J]. *Chemosphere*, 2002, **48**(1): 59-68.
- [40] Weishaar J L, Aiken G R, Bergamaschi B A, *et al.* Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(20): 4702-4708.
- [41] Laskin A, Laskin J, Nizkorodov S A. Chemistry of atmospheric brown carbon[J]. *Chemical Reviews*, 2015, **115**(10): 4335-4382.
- [42] 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.
- [43] Utry N, Ajtai T, Filep Á, *et al.* Mass specific optical absorption coefficient of HULIS aerosol measured by a four-wavelength photoacoustic spectrometer at NIR, VIS and UV wavelengths[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **69**: 321-324.
- [44] Wu G M, Wan X, Gao S P, *et al.* Humic-like substances (HULIS) in aerosols of central Tibetan Plateau (Nam Co, 4730 m asl): Abundance, light absorption properties, and sources [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(13): 7203-7211.
- [45] 惠素敏. 北极地区海冰变化对中国冬季气温的影响研究[D]. 济南: 山东师范大学, 2016.
- [46] 周丽, 徐祥德, 丁国安, 等. 北京地区气溶胶 PM_{2.5} 粒子浓度的相关因子及其估算模型[J]. *气象学报*, 2003, **61**(6): 761-768.
- Zhou L, Xu X D, Ding G A, *et al.* The correlation factors and pollution forecast model for PM_{2.5} concentration in Beijing area [J]. *Acta Meteorologica Sinica*, 2003, **61**(6): 761-768.

CONTENTS

Contribution Assessment of Meteorology Conditions and Emission Change for Air Quality Improvement in Beijing During 2014-2017	YIN Xiao-mei, LI Zi-ming, XIONG Ya-jun, <i>et al.</i>	(1011)
Using Multiple Linear Regression Method to Evaluate the Impact of Meteorological Conditions and Control Measures on Air Quality in Beijing During APEC 2014	LI Ying-ruo, WANG Jun-xia, HAN Ting-ting, <i>et al.</i>	(1024)
Source Apportionment of PM _{2.5} in Suburban Area of Beijing-Tianjin-Hebei Region in Autumn and Winter	WANG Tong, HUA Yang, XU Qing-cheng, <i>et al.</i>	(1035)
Fine Particulate Matter Source Profile of Typical Industries in Sichuan Province	FENG Xiao-qiong, CHEN Jun-hui, XIONG Wen-peng, <i>et al.</i>	(1043)
Source Apportionment and Pollution Characteristics of PM _{2.5} During the Two Heavy Pollution Episodes in the Winter of 2016 in a Typical Logistics City	ZHAO Xue-yan, YANG Wen, WANG Jing, <i>et al.</i>	(1052)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of PM _{2.5} in Heating and Non-heating Periods in Shenyang	ZHANG Xian, TIAN Sha-sha, LIU Ying-ying, <i>et al.</i>	(1062)
Interannual Variation of Metal Elements and Water-Soluble Ions in PM _{2.5} During Wintertime in Xinxiang and Their Source Apportionment	YAN Guang-xuan, LEI Hao-jie, ZHANG Jing-wen, <i>et al.</i>	(1071)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Ambient PM _{2.5} During Four Seasons in Yantai City	LIU Tong, WANG Xiao-jun, CHEN Qian, <i>et al.</i>	(1082)
Day-night Characteristics of Humic-like Substances in PM _{2.5} During Winter in Changzhou	GU Yuan, LI Qing, HUANG Wen-qian, <i>et al.</i>	(1091)
Pollution Characteristics and Occupational Exposure Risk of Heavy Metals in Indoor and Outdoor Ambient Particles at a Scaled Electronic Waste Dismantling Plant, Northwest China	CAO Hong-mei, ZHAO Liu-yuan, MU Xi, <i>et al.</i>	(1101)
Analysis of a Pollution Process in the Beijing-Tianjin-Hebei Region Based on Satellite and Surface Observations	QIU Yun, LI Ling-jun, JIANG Lei, <i>et al.</i>	(1111)
Spatial-temporal Variation of Ozone Concentration and Its Driving Factors in China	HUANG Xiao-gang, ZHAO Jing-bo, CAO Jun-ji, <i>et al.</i>	(1120)
Ozone Spatial-temporal Distribution and Trend over China Since 2013: Insight from Satellite and Surface Observation	ZHANG Qian-qian, ZHANG Xing-ying	(1132)
Characteristics of Ozone Pollution Distribution and Source Apportionment in Zhoushan	WANG Qiao-li, DONG Min-li, LI Su-jing, <i>et al.</i>	(1143)
Establishment of VOCs Emissions Factor and Emissions Inventory from Using of Architectural Coatings in China	GAO Mei-ping, SHAO Xia, NIE Lei, <i>et al.</i>	(1152)
Heterogeneous Oxidation of Secondary Organic Tracers of Isoprene and Toluene by Ozone	HUANG Ya-juan, CAO Gang, ZHU Rong-shu, <i>et al.</i>	(1163)
Inventory and Spatiotemporal Distribution of Ammonia Emission from Agriculture and Animal Husbandry in Lanzhou City	LI Shi-xue, GUO Wen-kai, HE Xin, <i>et al.</i>	(1172)
Analysis of Stable Hydrogen and Oxygen Isotope Characteristics and Vapor Sources of Event-based Precipitation in Chengdu	HU Yue, LIU Guo-dong, MENG Yu-chuan, <i>et al.</i>	(1179)
Diffusive CO ₂ Flux Across the Water-air Interface of Reclaimed Shrimp Ponds in the Minjiang River Estuary Based on the TBL Model	ZHANG Yi-fei, YANG Ping, ZHAO Guang-hui, <i>et al.</i>	(1188)
Distribution and Seasonal Variations of Chromophoric Dissolved Organic Matter (CDOM) in the Bohai Sea and the North Yellow Sea	LIU Zhao-bing, LIANG Wen-jian, QIN Li-ping, <i>et al.</i>	(1198)
Sources, Characteristics and Transformation Dynamics of Fluorescent Dissolved Organic Matter in the Silin Reservoir	LAO Xin-yu, YUAN Jie, LIU Yu, <i>et al.</i>	(1209)
Microplastic Pollution of the Beaches in Xiamen Bay, China	LIU Qi-ming, LIANG Hai-tao, XI Gui-li, <i>et al.</i>	(1217)
Biogeochemical Characteristics in Shengli Site of Lijiang River Under the High Resolution Monitoring	WANG Qi-gang, XIAO Qiong, ZHAO Hai-juan, <i>et al.</i>	(1222)
Hydrochemical Characteristics and Possible Controls of Groundwater in the Xialatuo Basin Section of the Xianshui River	HE Jin, ZHANG You-kuan, ZHAO Yu-qing, <i>et al.</i>	(1236)
Pollution Characteristics of OPEs in the Surface Water and Sediment of the Jinjiang River in Chengdu City	WU Di, YIN Hong-ling, LI Shi-ping, <i>et al.</i>	(1245)
Community Structure and Predictive Functional Analysis of Surface Water Bacterioplankton in the Danjiangkou Reservoir	ZHANG Fei, TIAN Wei, SUN Feng, <i>et al.</i>	(1252)
Influence of Cyanobacterial Blooms on Denitrification Rate in Shallow Lake Taihu, China	LIU Zhi-ying, XU Hai, ZHAN Xu, <i>et al.</i>	(1261)
Assessment of Ecosystem Health of an Urban River Based on the Microbe Index of Biotic Integrity (M-IBI)	SU Yao, XU Yu-xin, AN Wen-hao, <i>et al.</i>	(1270)
Influences of Biochar Application on Root Aerenchyma and Radial Oxygen Loss of <i>Acorus calamus</i> in Relation to Subsurface Flow in a Constructed Wetland	HUANG Lei, LIANG Yin-kun, LIANG Yan, <i>et al.</i>	(1280)
Pollution Load Characteristics of Runoff from Urban Roofs of Different Materials	HE Hu-bin, CHEN Cheng, LIN Yu-qing, <i>et al.</i>	(1287)
Preparation of BiOCl-(NH ₄) ₃ PW ₁₂ O ₄₀ Photocatalyst and a Mechanism for Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants	ZHANG Wen-hai, JI Qing-hua, LAN Hua-chun, <i>et al.</i>	(1295)
High Efficiency Removal of 1,2-Dichloroethane from Groundwater by Microscale Zero-valent Iron Combined with Biological Carbon Source	WU Nai-jin, SONG Yun, WEI Wen-xia, <i>et al.</i>	(1302)
Removal of Lead Ions from Water by Struvite Natural Zeolite Composite	DEND Man-jun, WANG Xue-jiang, CHENG Xue-jun, <i>et al.</i>	(1310)
Characteristics of Phosphorus Adsorption in Aqueous Solution By Ca/Mg-Loaded Biogas Residue Biochar	YI Man, LI Ting-ting, LI Hai-hong, <i>et al.</i>	(1318)
Preparation of Two Kinds of Biochar and the Factors Influencing Tetracycline Removal from Aqueous Solution	CHENG Yang, SHEN Qi-bin, LIU Zi-dan, <i>et al.</i>	(1328)
Effect of Zirconium-Modified Zeolite Addition on Migration and Transformation of Phosphorus in River Sediments Under Static and Hydrodynamic Disturbance Conditions	YU Yang, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i>	(1337)
Removal Efficiencies and Mechanism Research on Four Sulfonamides and Their Acetyl Metabolites in a Wastewater Treatment Plant	WANG Da-peng, ZHANG Xian, YAN Chang-zhou	(1347)
Assessing Performance of Pollutant Removal from Municipal Wastewater by Physical and Chemical Methods Based on Membranes	XU Ting, LI Yong, ZHU Yi-jia, <i>et al.</i>	(1353)
Effect of Influent Ammonia Concentration on a Biological Phosphorus Removal Granules System	LI Dong, CAO Mei-zhong, GUO Yue-zhou, <i>et al.</i>	(1360)
Start-up and Performance Recovery of Granular Sludge for Phosphorus Removal and Nitrification	LI Hai-ling, LI Dong, ZHANG Jie, <i>et al.</i>	(1367)
Realization of Short-cut Nitrification in a CAST Process at High Temperature and Its Phosphorus Removal Performance	MA Juan, YANG Rui-chun, YU Xiao-jun, <i>et al.</i>	(1375)
Nitrogen and Phosphorus Removal from Low C/N Municipal Wastewater Treated by a SPNDPR System with Different Aeration and Aerobic Times	YUAN Meng-fei, YU De-shuang, GONG Xiu-zhen, <i>et al.</i>	(1382)
ABR Decarbonization-Nitrosation Coupled with ANAMMOX to Treat Municipal Wastewater	LI Tian, CAO Jia-wei, XIE Feng-lian, <i>et al.</i>	(1390)
Start-up Performance and Sludge Characteristics of Single-stage Autotrophic Nitrogen Removal System with Granular Sludge at Low Ammonia Nitrogen Concentration at Room Temperature	XIE Lu-lin, WANG Jian-fang, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i>	(1396)
ANAMMOX Reactor with Two Kinds of Inoculated Sludge: Start-up and Kinetics Characteristics	REN Jun-yi, CHEN Lin-yi, LI Hui-chun, <i>et al.</i>	(1405)
Operation Characteristics of the Biofilm CANON Reactor During the Temperature Reduction Process	FU Kun-ming, LIAO Min-hui, ZHOU Hou-tian, <i>et al.</i>	(1412)
Nitrogen Removal Characteristics and Analysis of Microbial Community Structure in an IEM-UF Simultaneous Separation and Denitrification System	LIU Zi-qi, ZHANG Yan, MA Xiang-shan, <i>et al.</i>	(1419)
Effect of Temperature on the Activity Kinetics of <i>Nitrobacter</i>	YU Xue, SUN Hong-wei, LI Wei-wei, <i>et al.</i>	(1426)
Enhancement for Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge Based on Microwave Pretreatment Combined with Zero Valent Iron	NIU Yu-tong, LIU Ji-bao, MA Shuang, <i>et al.</i>	(1431)
Effects of Environmental Factors on Tetracyclines and Macrolides Resistance Genes in Cattle Manure Composting Systems	PENG Jing, WANG Ke, GU Yue, <i>et al.</i>	(1439)
Effect of Environmental Factors on Variation Characteristics of Soil Microbial Respiration and Its Temperature Sensitivity	ZHANG Yan-jun, GUO Sheng-li	(1446)
Response of Soil Respiration and Its Components to Simulated Acid Rain in a Typical Forest Stand in the Three Gorges Reservoir Area	LI Yi-fan, WANG Yu-jie, WANG Bin, <i>et al.</i>	(1457)
Effects of Fertilization on the Nitrogen Residual Amounts and Leaching from Citrus Orchard Soil in the Three Gorges Reservoir Area	WANG Tian, HUANG Zhi-lin, ZENG Li-xiong, <i>et al.</i>	(1468)
Microbial Carbon Source Metabolic Profile in Rice Rhizosphere and Non-rhizosphere Soils with Different Long-term Fertilization Management	NING Zhao, CHENG Ai-wu, TANG Hai-ming, <i>et al.</i>	(1475)
Characterization of Soil Organic Carbon Mineralization Under Different Gradient Carbon Loading in Paddy Soil	TONG Yao-yao, WANG Ji-fei, ZHU Zhen-ke, <i>et al.</i>	(1483)
Soil Organic Carbon Distribution and Components in Different Plant Communities Along a Water Table Gradient in the Huixian Karst Wetland in Guilin	XU Guang-ping, LI Yan-qiong, SHEN Yu-yi, <i>et al.</i>	(1491)
Distribution of Organic Carbon in Soil Aggregates from Four Kinds of Forest Vegetation on Jinyun Mountain	WANG Fu-hua, LÜ Sheng, HUANG Rong, <i>et al.</i>	(1504)
Review of Research on the Impacts of Atmospheric Pollution on the Health of Residents	QIN Yao-chen, XIE Zhi-xiang, LI Yang	(1512)