

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



2020

Vol.41 No.9  
第41卷 第9期

目次

2020年天津市两次重污染天气污染特征分析.....肖致美,徐虹,蔡子颖,李鹏,刘彬,元洁,郑乃源,唐逊,陈魁,邓小文(3879)

基于高分辨率MARGA分析成都市PM<sub>2.5</sub>中水溶性离子污染特征.....尹寒梅,陈军辉,冯小琼,姜涛,钱骏,刘政(3889)

宿迁市PM<sub>2.5</sub>中水溶性无机离子的季节特征和来源分析.....  
.....马红璐,赵欣,陆建刚,王辉,许纯领,欧阳琰,朱新胜,殷堂兵,漆丹,陆亚秋,汪玖阳,陆声兴(3899)

鼎湖山大气颗粒物中OC与EC的浓度特征及粒径分布.....李安娜,温天雪,华维,杨员,孟泽,胡波,辛金元(3908)

鞍山市道路扬尘碳组分特征及来源解析.....林孜,姬亚芹,林宇,国纪良,马妍,赵静琦(3918)

西安市冬季PM<sub>2.5</sub>中WSOC的光谱特性和来源解析.....杨毅,张亚楠,刘焕武,田萍萍,李亚飞,雷颖,王一博(3924)

长三角地区气溶胶光学性质与新粒子生成观测.....  
.....杜盈盈,陈军,张家洛,甘桂城,刘瑜存,苏明旭,楼晟荣,周敏,陶士康,乔利平(3932)

连云港市挥发性有机化合物的组分特征及来源解析.....崔金梦,王体健,李秋潼,董立文,黄丛吾,曹云擎(3941)

成都市城区大气VOCs季节污染特征及来源解析.....王成辉,陈军辉,韩丽,徐晨曦,王波,李英杰,刘政,钱骏(3951)

德州市夏季臭氧敏感性特征及减排方案.....严茹莎(3961)

超低改造下中国火电排放清单及分布特征.....屈加豹,王鹏,伯鑫,薛晓达,董广霞,崔磊,康明雄,王彤,汤铃,朱法华,李时蓓(3969)

浙江省人为源氨排放清单建立及分布特征.....赵睿东,于兴娜,侯新红,沈丽(3976)

垃圾焚烧烟气中二噁英控制技术的评估与筛选.....赵思岚,奚鹏飞,郭凤艳,邓双,贾建丽(3985)

兰州市两场典型降水事件稳定同位素特征及其水汽来源.....韩婷婷,张明军,王圣杰,杜勤勤,马转转,郭蓉,曹晏风(3993)

然乌湖流域地表水水化学特征及控制因素.....张涛,王明国,张智印,刘廷,何锦(4003)

河套灌区地下水化学演变特征及形成机制.....崔佳琪,李仙岳,史海滨,孙亚楠,安海军,邢进平(4011)

石期河流域地下水化学特征及物质来源分析.....李笑,于爽,李亮,郭永丽(4021)

长江中下游湖泊水体氮磷比时空变化特征及其影响因素.....季鹏飞,许海,詹旭,朱广伟,邹伟,朱梦圆,康丽娟(4030)

2016~2017年长荡湖流域湖库系统营养盐时空分布机制分析.....李新艳,李恒鹏,姜三元,马培,赖锡军,邓建才,陈东强,耿建伟(4042)

菹草对湖泊水质及浮游植物群落结构的影响.....康丽娟,许海,邹伟,朱广伟,朱梦圆,季鹏飞,陈洁(4053)

金泽水库库区细菌群落构建过程与关键驱动因子分析.....刘明坤,童俊,朱慧峰,白晓慧(4062)

典型氟工业园周边河流沉积物中全(多)氟化合物的分布特征.....孙琳婷,赵祯,唐建辉(4069)

微塑料对河水抗生素抗性基因的影响.....周昕原,王言仔,苏建强,黄福义(4076)

莲花水库水体中抗生素污染特征及生态风险评价.....廖杰,魏晓琴,肖燕琴,李青松,范洪勇,刘学军,庄马展,刘超翔(4081)

拟柱胞藻生长及碱性磷酸酶活性对不同磷浓度和磷形态响应的株系间差异.....叶金梅,赵莉,罗旭,彭亮,雷腊梅(4088)

奶水河湿地植物作用及调水水质响应模拟.....李亚娟,杜彦良,毕二平,王亮,陈翠柏(4095)

浅基质层干植草沟运行效果的现场实验.....张佳炜,李田,张庭秀(4105)

海绵城市地块汇水区颗粒污染物的传输.....李佳,谢文霞,姜智绘,单溪环,廖云杰,赵洪涛,李叙勇(4113)

天然黄铁矿吸附去除水中Sb(V):性能与机制.....石松,吴乾元,李新正,黄满红(4124)

过硫酸盐氧化处理含砷磷酸废水.....章晋门,卢钧,刘晓琛,陈泉源(4133)

温度对城市污水厌氧生物滤池运行效果与菌群结构的影响.....刘智斌,刘秀红,周桐,章世勇,李健敏,杨庆(4141)

ABR-MBR耦合工艺启动及优化反硝化除磷性能.....缪新年,汪倩,郭凯成,刘文如,沈耀良(4150)

低温下全自养脱氮颗粒污泥适应低基质效能.....刘雨馨,王建芳,钱飞跃,陈倩苗,乔伟,沈聪(4161)

雄安新区土壤重金属地球化学监测关键问题探讨.....郭志娟,周亚龙,杨峥,赵传冬,成杭新,孔牧,彭敏(4169)

基于土壤重金属及PAHs来源的人体健康风险定量评价:以北京某工业污染场地为例.....  
.....吴志远,张丽娜,夏天翔,贾晓洋,李慧颖,王世杰(4180)

基于乡镇尺度的西南重金属高背景区土壤重金属生态风险评价.....  
.....张富贵,彭敏,王惠艳,马宏宏,徐仁廷,成晓梦,侯召雷,陈子万,李括,成杭新(4197)

云南兰坪铅锌矿区优势植物重金属富集特性及应用潜力.....张龙,张云霞,宋波,吴勇,周子阳(4210)

水培试验下水稻Pb吸收累积关键生育期.....胡雨丹,周航,辜娇峰,霍洋,邓鹏辉,魏宾缤,刘俊,廖柏寒(4218)

田间条件下养分调控八宝景天Cd修复效率.....郭俊梅,杨俊兴,杨军,郑国砥,周小勇,陈同斌,卞建林,孟晓飞,李玉峰(4226)

桉树枝条生物炭输入对桂北桉树人工林酸化土壤的作用效果.....  
.....段春燕,沈育伊,徐广平,滕秋梅,张德楠,何成新,张中峰,周龙武,孙英杰(4234)

秸秆直接还田和炭化还田对红壤酸度、养分和交换性能的动态影响.....杨彩迪,卢升高(4246)

土壤微生物群落结构对生活源和工业源再生水灌溉的差异化响应.....王燕,程东会,檀文炳,余红,席北斗,姜永海,党秋玲(4253)

粪肥和有机肥施用对稻田土壤微生物群落多样性影响.....理鹏,吴建强,沙晨燕,叶春梅,黄沈发(4262)

松花江下游沿江湿地土地利用变化对土壤细菌群落多样性的影响.....张拓,徐飞,怀宝东,杨雪,隋文志(4273)

黄土高原草地土壤细菌群落结构对于降水变化的响应.....李娜,王宝荣,安韶山,焦峰,黄倩(4284)

土地利用方式对会仙岩溶湿地土壤真菌群落和功能类群的影响.....程跃扬,靳振江,王晓彤,贾远航,袁武,周军波(4294)

黑土真菌群落互作及其与梯度有机质碳分子结构的关系.....尚秋彤,黄瑞林,倪浩为,隋跃宇,孙波,梁玉婷(4305)

贵州茂兰喀斯特森林不同演替下土壤真核微生物多样性.....王显,龙健,李娟,刘灵飞,廖洪凯,李宜蓉,杨睿(4314)

玉米秸秆生物炭固化细菌对镉砷吸附.....刘玉玲,朱虎成,彭鸥,李丹阳,杨蕊蕊,彭晶,铁柏清(4322)

无机态氮素转化机制及水土体氮源识别方法.....梁杏,孙立群,张鑫,张洁,付鹏宇(4333)

《环境科学》征订启事(4061) 《环境科学》征稿简则(4132) 信息(4233, 4293, 4304)

# 西安市冬季 PM<sub>2.5</sub> 中 WSOC 的光谱特性和来源解析

杨毅<sup>1,2,3</sup>, 张亚楠<sup>1</sup>, 刘焕武<sup>4</sup>, 田萍萍<sup>4</sup>, 李亚飞<sup>1</sup>, 雷颖<sup>1</sup>, 王一博<sup>1</sup>

(1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055; 2. 陕西省环境工程重点实验室, 西安 710055; 3. 西北水资源与环境生态教育部重点实验室, 西安 710055; 4. 西安市环境监测站, 西安 710018)

**摘要:** 利用紫外-可见吸收光谱法、三维荧光-平行因子分析法(EEMs-PARAFAC)和后向轨迹模型等,分析西安市冬季 PM<sub>2.5</sub> 中水溶性有机物(WSOC)的光谱特性和来源。结果表明,西安市 PM<sub>2.5</sub> 中 WSOC 的浓度为 4.66~14.75 μg·m<sup>-3</sup>。WSOC 的 E<sub>2</sub>/E<sub>3</sub>、E<sub>3</sub>/E<sub>4</sub>、S<sub>275-295</sub>、SUVA<sub>254</sub>、AAE 和 MAE<sub>365</sub> 的值分别为 2.85~4.32、2.21~3.56、0.009 9~0.012 7 nm<sup>-1</sup>、2.35~3.89 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>、2.66~4.60 和 1.51~2.60 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>。南郊(西安建筑科技大学)采样点 PM<sub>2.5</sub> 中 WSOC 的 E<sub>2</sub>/E<sub>3</sub> 值、E<sub>3</sub>/E<sub>4</sub> 值、S<sub>275-295</sub> 和 AAE 值均较高于北郊(城市运动公园)采样点的,而 SUVA<sub>254</sub> 和 MAE<sub>365</sub> 值较低。EEMs-PARAFAC 模型鉴别出 WSOC 中主要含有 4 个荧光组分,C1 和 C2 分别归属为类富里酸和类蛋白,C3 和 C4 均归属为类腐殖质,各荧光组分的荧光强度及其总和与 PM<sub>2.5</sub>、OC、WSOC 浓度和 A<sub>254</sub> 值呈显著正相关(P<0.01)。WSOC 的 FI、BIX 和 HIX 值分别为 1.75~2.12、1.14~1.46 和 1.18~2.06。监测期间气团传输轨迹以本地西南向短距离传输为主,其轨迹占比超过 50%;新疆、内蒙古和甘肃等地区冬季污染物排放对西安也有较明显的贡献。西安市南北郊 PM<sub>2.5</sub> 的碳组分含量存在差异较小,南郊(西安建筑科技大学)采样点 PM<sub>2.5</sub> 中 WSOC 的相对分子质量、腐殖化程度和光吸收能力比北郊(城市运动公园)的低,而光吸收强度的波长依耐性相对较强。WSOC 主要为生物来源或由生物来源和陆源共同组成,且以自生源为主,陕西省区域输送对冬季 PM<sub>2.5</sub> 和 WSOC 的来源贡献最为显著。

**关键词:** PM<sub>2.5</sub>; 水溶性有机物(WSOC); 光谱特性; 平行因子分析; 后向轨迹模型; 来源

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)09-3924-08 DOI: 10.13227/j.hjlx.202001127

## Spectral Characteristics and Source Analysis of WSOC of PM<sub>2.5</sub> in Winter of Xi'an

YANG Yi<sup>1,2,3</sup>, ZHANG Ya-nan<sup>1</sup>, LIU Huan-wu<sup>4</sup>, TIAN Ping-ping<sup>4</sup>, LI Ya-fei<sup>1</sup>, LEI Ying<sup>1</sup>, WANG Yi-bo<sup>1</sup>

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. Shaanxi Key Laboratory of Environmental Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 3. Key Laboratory of Northwest Water Resource, Environment and Ecology, Ministry of Education, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 4. Xi'an Environmental Monitoring Station, Xi'an 710018, China)

**Abstract:** The spectral characteristics and sources of water-soluble organic compounds (WSOC) in PM<sub>2.5</sub> in winter were studied by using UV-vis absorption spectroscopy, three-dimensional fluorescence spectroscopy, parallel factor analysis, and backward trajectory model. The results showed that the concentration of WSOC in PM<sub>2.5</sub> was 4.66-14.75 μg·m<sup>-3</sup>. The values of E<sub>2</sub>/E<sub>3</sub>, E<sub>3</sub>/E<sub>4</sub>, S<sub>275-295</sub>, SUVA<sub>254</sub>, AAE, and MAE<sub>365</sub> of WSOC were, respectively, in the range of 2.85-4.32, 2.21-3.56, 0.009 9-0.012 7 nm<sup>-1</sup>, 2.35-3.89 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, 2.66-4.60, and 1.51-2.60 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. The E<sub>2</sub>/E<sub>3</sub>, E<sub>3</sub>/E<sub>4</sub>, S<sub>275-295</sub>, and AAE values of WSOC at the sampling site in the southern suburb of Xi'an, China (Xi'an University of Architecture and Technology) were higher than those at the sampling site in the northern suburb (sports park), while the values of SUVA<sub>254</sub> and MAE<sub>365</sub> were lower. There were four fluorescent components in WSOC identified by the EEMs-PARAFAC model; C1 and C2 were fulvic acid-like and protein-like, respectively, and C3 and C4 were humus-like components. The fluorescence intensities and the sum of the fluorescent components were positively correlated with the concentrations of PM<sub>2.5</sub>, OC, WSOC, and A<sub>254</sub> value (P<0.01). The fluorescence index (FI), biological source index (BIX), and humic index (HIX) values of WSOC were 1.75-2.12, 1.14-1.46, and 1.18-2.06, respectively. During the monitoring period, the air mass transmission trajectory was dominated by the local southwest of short-distance transmission, and its trajectory accounted for more than 50%. The pollutant emissions from Xinjiang, Inner Mongolia, and Gansu also made significant contributions to the air pollution levels in Xi'an in winter. There was a small difference in the carbon component content of PM<sub>2.5</sub> in the northern and southern suburbs of Xi'an. The molecular weight, humification degree, and light absorption capacity of WSOC at the southern suburb sampling site were lower than those in the northern suburb where the wavelength dependence of light absorption intensity was relatively stronger. The WSOC mainly originated from biological sources or both from biological and terrestrial sources. Local transmission had the most significant contribution to PM<sub>2.5</sub> and WSOC in winter.

**Key words:** PM<sub>2.5</sub>; water soluble organic compound (WSOC); spectral characteristics; parallel factor analysis; backward trajectory model; source

收稿日期: 2020-01-14; 修订日期: 2020-03-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(21407119); 陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(18JS055); 西安建筑科技大学预研基金项目(ZR18032)

作者简介: 杨毅(1976~),女,博士,副教授,主要研究方向为环境中溶解性有机物的特性,E-mail: yangyi@xauat.edu.cn

水溶性有机物 (water soluble organic compounds, WSOC) 是大气气溶胶中的重要组分, 可以占到大气有机气溶胶的 10% ~ 70%<sup>[1]</sup>, 且其主要存在于细颗粒 (PM ≤ 2.5 μm) 中, 在大气颗粒物的环境效应中发挥着重要作用<sup>[2]</sup>. 有研究表明, WSOC 能够增强颗粒物的吸水性, 从而改变云凝结核活性和降低大气能见度<sup>[3]</sup>. WSOC 作为气溶胶中的界面或载体, 影响着污染物的存在形态、迁移和转化等. 有研究表明, WSOC 与生物活性氧 (reactive oxygen species, ROS) 的产生有关. 当 ROS 在人体中大量积累时, 会产生氧化应激效应, 导致心血管疾病和呼吸系统疾病等的发生, 具有潜在的健康风险<sup>[4]</sup>. 因此, 对大气颗粒物中 WSOC 的研究已引起诸多学者的重视.

近年来, 紫外-可见吸收光谱法和三维荧光光谱-平行因子分析法 (EEMs-PARAFAC) 已成为溶解性有机物 (dissolved organic matter, DOM) 和有色溶解性有机物 (colored dissolved organic matter, CDOM) 特征辨析的重要研究手段. 常用吸收波长指数 (absorption Ångström exponent, AAE) 和质量吸收效率 (mass absorption efficiency, MAE<sub>365</sub>) 表征 PM<sub>2.5</sub> 中 WSOC 的光吸收特征. 北京地区 WSOC 的 MAE<sub>365</sub> 值表现出明显的季节变化, 冬季 (1.26 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>) 高于夏季 (0.51 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)<sup>[5]</sup>, 黄欢等<sup>[6]</sup> 的研究也得出类似的结果. 此外, 紫外光谱参数 E<sub>2</sub>/E<sub>3</sub>、E<sub>3</sub>/E<sub>4</sub>、S<sub>275-295</sub> 和 SUVA<sub>254</sub> 等也常被用于描述环境中 DOM 的分子特征<sup>[5,7-9]</sup>. 三维荧光光谱法 (EEMs) 及 EEMs-PARAFAC 可以识别 DOM 中多组分的复杂体系<sup>[10]</sup>. Qin 等<sup>[11]</sup> 利用 EEMs 研究兰州市 PM<sub>2.5</sub> 中 WSOC 时, 发现主要存在类蛋白质、类腐殖质和微生物副产物 (氨基酸) 这 3 个组分. 范行军等<sup>[11]</sup> 利用紫外-可见吸收光谱与 EEMs-PARAFAC 研究发现广州市 PM<sub>2.5</sub> 中 WSOC 和类腐殖质 (humic-like substances, HULIS) 中存在类富里酸、类腐殖酸和类蛋白, 且 HULIS 是 WSOC 中相对分子质量大、吸光能力强、腐殖化程度高的重要有机组成. Wu 等<sup>[12]</sup> 的研究发现尼泊尔地区的水溶性棕碳 (water-soluble brown carbon, WS-BrC) 的光吸收能力因季节而异, WS-BrC 中含有 2 种类腐殖质和 1 种类蛋白质荧光组分.

荧光光谱参数可以用来表征 DOM 的性质和来源. 荧光指数 (fluorescence index, FI) 表征 DOM 中腐殖质来源及其芳香性的灵敏度<sup>[13]</sup>, 生物源指数 (biological source index, BIX) 表征 DOM 自生来源强弱特征<sup>[14]</sup>, 腐殖化指数 (humic index, HIX) 评价 DOM 腐殖化程度<sup>[15]</sup>. 此外, 拉格朗日混合单粒子轨迹模型 (hybrid single particle lagrangian integrated

trajectory model, HYSPLIT) 是由美国国家海洋和大气管理局 (NOAA) 的空气资源实验室 (ARL) 和澳大利亚气象局 (BOM) 联合研发的一种用于计算和分析气流运动、沉降和扩散轨迹的综合模式系统<sup>[16]</sup>. 任传斌等<sup>[17]</sup> 利用 HYSPLIT 后向轨迹模式模拟抵达北京城区的气流后向轨迹, 分析了不同输送途径的空间特征. Zhang 等<sup>[18]</sup> 利用后向轨迹模型分析了北京 PM<sub>2.5</sub> 的可能来源区域. 西安是中国西北地区重要的中心城市, 由于燃煤、生物质燃烧、汽车尾气排放和扬尘等原因使得空气中颗粒物含量相对较高<sup>[7]</sup>, 已成为蓝天防御的主要战场. 目前主要研究的是 PM<sub>2.5</sub> 中各种碳源组成特征和来源解析<sup>[19,20]</sup>, 也有用光谱学方法研究 PM<sub>2.5</sub> 中 HULIS 等组分光学特性. Zhang 等<sup>[7]</sup> 利用紫外-可见吸收光谱法和傅里叶红外光谱法研究了西安市 PM<sub>2.5</sub> 中 HULIS 的光学特性和化学结构. 而对西安市 PM<sub>2.5</sub> 中 WSOC 的荧光组分和光谱特性的研究鲜见报道. 因此, 本研究利用紫外-可见吸收光谱法和 EEMs-PARAFAC 分析西安市 PM<sub>2.5</sub> 中 WSOC 的光谱特性和荧光组成, 利用光谱参数和后向轨迹模型初步鉴定 PM<sub>2.5</sub> 中 WSOC 性质和来源, 并分析荧光强度与 PM<sub>2.5</sub>、OC、WSOC 的浓度和 A<sub>254</sub> 的相关性, 以加深对环境空气 PM<sub>2.5</sub> 中有机物的地球化学特征的认识, 以期对大气污染控制提供一定的科学依据和理论支撑.

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集及 WSOC 提取

本研究布设 2 个采样点, 均属于《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)<sup>[21]</sup> 环境空气功能区的二类区. 采样点 1 位于西安市北郊经济开发区城市运动公园内的湖心岛上 (34.34°N, 108.94°E, 北郊-运动公园), 距离地面约 4.5 m, 地处西安行政中心区域, 内部交通承载压力较大, 周围有城市用电用热企业、居民生活区和商业区等. 采样点 2 位于南郊碑林区西安建筑科技大学环境与市政工程学院楼顶 (34.24°N, 108.96°E, 南郊-西建大), 距离地面和基础面分别约 25 m 和 1.5 m, 所处地形平坦, 周围 5 km 内为文教、行政和居民区, 靠近雁塔路交通主干道.

采样日期为 2018 年 12 月 12 ~ 23 日, 使用 TH-150 中流量采样器 (武汉天虹), 采样流量为 100 L·min<sup>-1</sup>, 每次连续采样 20 h. 采用 90 mm 石英纤维膜 (英国 Whatman 公司), 采样前将其于 (600 ± 2) °C 下灼烧 2 h, 以除去滤膜上的有机杂质. 采样结束后, 将滤膜放置在干净的膜盒中, 于 4 °C 冷藏保存.

WSOC 的提取: 取 1/4 滤膜样品溶于 25 mL 超

纯水中,置于离心管超声振荡 20 min 后,用 0.45  $\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤。

### 1.2 $\text{PM}_{2.5}$ 、有机碳(OC)、元素碳(EC)和 WSOC 的质量浓度测定

$\text{PM}_{2.5}$ 采用滤膜捕集-重量法测定,OC 和 EC 采用 Model 5L-NDIR 型 OC/EC 分析仪(美国 Sunset Laboratory Inc)和热光透射法测定。WSOC 采用 vario TOC cube 总有机碳测定仪(德国 elementer 公司)测定。

### 1.3 紫外-可见吸收光谱

紫外-可见吸收光谱采用 U-3900 紫外-可见分光光度计(日本 HITACHI)测定,以超纯水为空白,扫描范围为 190 ~ 800 nm,波长间隔为 1 nm。 $E_2/E_3$  是指波长分别为 250 nm 与 365 nm 处的吸光度之比,其值与 DOM 相对分子质量和芳香性成反比<sup>[7]</sup>。 $E_3/E_4$  是波长分别为 300 nm 和 400 nm 处的吸光度之比, $E_3/E_4 < 3.5$  时腐殖质腐殖化较高, $E_3/E_4 > 3.5$  时腐殖化较低<sup>[8]</sup>。 $S_{275-295}$  是指于 275 ~ 295 nm 波长范围计算出的光谱斜率, $S_{275-295}$  值越小相对分子质量越大<sup>[9]</sup>,计算见式(1)和式(2)。

$$\alpha_\lambda = 2.303 \times A_\lambda / L \quad (1)$$

$$\alpha_\lambda = \alpha_{\lambda_0} \times \exp[S \times (\lambda_0 - \lambda)] \quad (2)$$

式中, $\lambda$  为波长(nm), $\lambda_0$  为参照波长(nm), $A_\lambda$  为吸光度, $L$  为光程路径(m), $\alpha_\lambda$  是吸收系数( $\text{m}^{-1}$ ), $S$  为光谱斜率。

$\text{SUVA}_{254}$  表征 DOM 的芳香性,与芳香化程度呈正相关性<sup>[7]</sup>,计算见式(3)。

$$\text{SUVA}_{254} = A_{254} / c \times L \quad (3)$$

式中, $A_{254}$  为波长 254 nm 处测定的吸光度, $c$  为 DOC 浓度( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )。

AAE 表征溶解性有机物光吸收能力的波长依耐性<sup>[5]</sup>,计算见式(4)。

$$A_\lambda = K\lambda^{-\text{AAE}} \quad (4)$$

式中, $K$  是常数,拟合波长范围为 330 ~ 400 nm。

$\text{MAE}_{365}$  表征溶解性有机物的光吸收能力<sup>[5]</sup>,计算见式(5)。

$$\text{MAE}_{365} = (A_{365} / c \times L) \times \ln 10 \quad (5)$$

式中, $A_{365}$  是波长 365 nm 处的吸光度。

### 1.4 EEMs-PARAFAC 分析和荧光特征参数

使用 Jasco FP-7000 spectrofluorometer 型荧光分光光度计(日本岛津)测定样品的三维荧光光谱,激发波长( $E_x$ )和发射波长( $E_m$ )分别为 210 ~ 450 nm 和 220 ~ 550 nm,间隔分别为 5 nm 和 1 nm,狭缝宽度为 5 nm,扫描速度为  $12\,000 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ ,利用超纯水扣除散射影响,并用吸光度校正三维荧光光谱的

内滤效应<sup>[22]</sup>。通过除以超纯水拉曼峰的面积将荧光强度单位校正为 R. U.<sup>[23]</sup>。利用 MATLAB R2014a 中的 DOMFluor 工具箱,对  $\text{PM}_{2.5}$  中 WSOC 进行 PARAFAC 分析,通过裂半分析法和残差分析法检验模型的准确性,以确定 WSOC 的组分数<sup>[10]</sup>。

FI 是指  $E_x$  为 370 nm 时, $E_m$  分别在 450 nm 与 500 nm 处的荧光强度比值,当 FI 小于 1.4 时 DOM 以外源(陆源)输入为主,大于 1.9 时主要以自生源(生物源)特征为主<sup>[13]</sup>。BIX 是指  $E_x$  为 310 nm 时, $E_m$  分别在 380 nm 和 430 nm 处荧光强度的比值,BIX 大于 1.0 时,表明 DOM 主要为自生来源且有机质为新近产生;在 0.8 ~ 1.0、0.7 ~ 0.8 和 0.6 ~ 0.7 时,分别表示具有较强自源特征、中度新近自生源特征和较少的自生组分<sup>[14]</sup>。HIX 是指  $E_x$  为 254 nm 时, $E_m$  分别在 435 ~ 480 nm 与 300 ~ 345 nm 间的荧光强度积分值的比值,HIX 小于 4 时,表示以自生源为主<sup>[15]</sup>。

### 1.5 相关性分析

利用 IBM SPSS Statistics 19 软件对 WSOC 中各荧光组分强度、荧光强度之和、 $\text{PM}_{2.5}$ 、OC、WSOC 质量浓度和  $A_{254}$  之间,及 FI、BIX 和 HIX 之间的相关性进行分析。

### 1.6 后向轨迹模型

使用 TrajStat 软件对气流轨迹进行聚类分析。以各监测点位的经纬度坐标为目标区域,选取能够反映边界层平均流层特征的相对地面高度 500 m 为起始高度,时间分辨率为 1 h,后向追踪 48 h,气象数据来自 NOAA 的 GDAS 数据库<sup>[24]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{PM}_{2.5}$ 碳组分特征

表 1 列出了西安市冬季环境空气中  $\text{PM}_{2.5}$  碳组分特征和 WSOC 的紫外-可见吸收光谱特征参数。北郊-运动公园和南郊-西建大采样点  $\text{PM}_{2.5}$  的平均浓度分别为  $(125.32 \pm 41.77) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  和  $(129.08 \pm 50.21) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。根据《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)<sup>[21]</sup> 二级标准,监测期间,北郊-运动公园和南郊-西建大采样点  $\text{PM}_{2.5}$  日平均浓度超标率分别为 81.82% 和 72.73%。北郊-运动公园采样点  $\text{PM}_{2.5}$  中 OC 和 EC 的平均浓度分别为  $(25.73 \pm 7.55) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  和  $(3.22 \pm 0.84) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ,南郊-西建大的分别为  $(24.39 \pm 8.56) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  和  $(2.70 \pm 0.70) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。北郊-运动公园和南郊-西建大采样点  $\text{PM}_{2.5}$  中 WSOC 的平均浓度分别为  $(11.10 \pm 2.99) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  和  $(10.57 \pm 3.34) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ,WSOC/ $\text{PM}_{2.5}$  分别为  $0.09 \pm 0.01$  和  $0.09 \pm 0.02$ ,WSOC/OC 分别为

0.44 ± 0.06 和 0.44 ± 0.04. 以上说明, 与北郊-运动公园采样点相比, 南郊-西建大采样点 PM<sub>2.5</sub> 的质量浓度略高, OC、EC 和 WSOC 的浓度略低, 而 WSOC/PM<sub>2.5</sub> 和 WSOC/OC 值较为接近. WSOC/OC

值与气溶胶的老化程度呈正比<sup>[25]</sup>. 兰州 2012 年冬季的 WSOC/OC 值是 0.3<sup>[11]</sup>, 南京 2018 年冬季是 0.67<sup>[26]</sup>. 相对比较, 西安市气溶胶的老化程度高于兰州, 而低于南京.

表 1 PM<sub>2.5</sub> 碳组分特征和 WSOC 紫外-可见吸收光谱特征参数

Table 1 Characteristics of carbon compounds in PM<sub>2.5</sub> and UV-VIS optical parameters of WSOC

变量	北郊-运动公园			南郊-西建大		
	平均值	最大值	最小值	平均值	最大值	最小值
PM <sub>2.5</sub> /μg·m <sup>-3</sup>	125.32 ± 41.77	175.10	56.44	129.08 ± 50.21	188.22	40.14
OC/μg·m <sup>-3</sup>	25.73 ± 7.55	35.41	11.09	24.39 ± 8.56	37.07	9.40
EC/μg·m <sup>-3</sup>	3.22 ± 0.84	4.68	1.59	2.70 ± 0.70	3.40	1.56
WSOC/μg·m <sup>-3</sup>	11.10 ± 2.99	14.69	6.08	10.57 ± 3.34	14.75	4.66
WSOC/PM <sub>2.5</sub>	0.09 ± 0.01	0.13	0.08	0.09 ± 0.02	0.15	0.06
WSOC/OC	0.44 ± 0.06	0.55	0.37	0.44 ± 0.04	0.54	0.40
E <sub>2</sub> /E <sub>3</sub>	3.52 ± 0.39	4.16	2.85	3.90 ± 0.30	4.32	3.22
E <sub>3</sub> /E <sub>4</sub>	2.75 ± 0.34	3.38	2.21	3.05 ± 0.31	3.56	2.45
S <sub>275-295</sub> /nm <sup>-1</sup>	0.0112 ± 0.0007	0.0120	0.0099	0.0121 ± 0.0004	0.0127	0.0114
SUVA <sub>254</sub> /m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	3.33 ± 0.33	3.89	2.58	3.23 ± 0.40	3.80	2.35
AAE	3.48 ± 0.50	4.36	2.66	3.86 ± 0.46	4.60	2.93
MAE <sub>365</sub> /m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	2.28 ± 0.21	2.60	2.02	1.99 ± 0.18	2.21	1.51

## 2.2 紫外-可见吸收光谱特征参数分析

由表 1 可知, 北郊-运动公园和南郊-西建大采样点 WSOC 的 E<sub>2</sub>/E<sub>3</sub> 均值分别为 3.52 ± 0.39 和 3.90 ± 0.30, E<sub>3</sub>/E<sub>4</sub> 均值分别是 2.75 ± 0.34 和 3.05 ± 0.31, S<sub>275-295</sub> 均值分别是 (0.0112 ± 0.0007) nm<sup>-1</sup> 和 (0.0121 ± 0.0004) nm<sup>-1</sup>, 说明南郊-西建大采样点 WSOC 的相对分子质量、芳香性及腐殖化程度相对较低. 西安市 2015 年冬季 PM<sub>2.5</sub> 中 HULIS 的 E<sub>2</sub>/E<sub>3</sub> 值为 2.5 ± 0.7<sup>[7]</sup>, 青藏高原 HULIS 的 E<sub>2</sub>/E<sub>3</sub> 值为 8.39 ± 5.17<sup>[27]</sup>. 说明西安市 2018 年冬季 WSOC 的相对分子质量比 2015 年 HULIS 的低, 而比青藏高原 HULIS 的相对分子质量高. 有研究发现, 雄安新区白洋淀大部分水样 DOM 的 E<sub>3</sub>/E<sub>4</sub> 值大于 3.5<sup>[8]</sup>, 三峡库区城镇化背景下桃花溪 DOM 的 E<sub>3</sub>/E<sub>4</sub> 均值为 5.15 ± 0.40<sup>[9]</sup>.

北郊-运动公园和南郊-西建大采样点 WSOC 的 SUVA<sub>254</sub> 均值分别为 (3.33 ± 0.33) m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> 和 (3.23 ± 0.40) m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, 广州市 PM<sub>2.5</sub> 中 WSOC 的 SUVA<sub>254</sub> 值为 2.2 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup><sup>[11]</sup>. 说明西安市 PM<sub>2.5</sub> 中 WSOC 的芳香性高于广州市的.

北郊-运动公园和南郊-西建大采样点 WSOC 的 AAE 均值分别为 3.48 ± 0.50 和 3.86 ± 0.46, 说明南郊-西建大采样点 WSOC 的光吸收能力具有更强的波长依耐性. 广州 PM<sub>2.5</sub> 中 WSOC 的 AAE 值为 3.91<sup>[6]</sup>, 与南郊-西建大采样点 WSOC 的 AAE 均值接近. 北京不同季节 PM<sub>2.5</sub> 中 WSOC 的 AAE 值为 5.80 ~ 11.70<sup>[5]</sup>, 洛杉矶和印度德里 WSOC 的 AAE

值分别为 7.60<sup>[28]</sup> 和 5.10<sup>[29]</sup>. 相对比较, 西安市冬季 WSOC 的 AAE 值较低, 其光吸收能力具有较低的波长依耐性.

北郊-运动公园和南郊-西建大采样点 PM<sub>2.5</sub> 中 WSOC 的 MAE<sub>365</sub> 均值分别为 (2.28 ± 0.21) m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> 和 (1.99 ± 0.18) m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, 说明北郊-运动公园采样点的 WSOC 具有较强的光吸收能力. WSOC 的排放源不同, 造成 MAE<sub>365</sub> 值有所不同. 生物质燃烧源 MAE<sub>365</sub> 值为 1.19 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, 柴油机车排放源为 1.33 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, 混合性一次源为 2.89 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. 受二次源影响越大, MAE<sub>365</sub> 越低<sup>[5]</sup>. 广州地区光化学反应频繁, WSOC 受二次源影响较大, 其 MAE<sub>365</sub> 值 (0.92 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)<sup>[6]</sup> 较低. 相对比较, 西安地区一次源的贡献较大.

## 2.3 EEMs-PARAFAC 分析

西安市冬季 PM<sub>2.5</sub> 中的 WSOC 主要含有 4 类荧光组分 (见图 1). 组分 C1 的荧光谱图中存在激发波长和发射波长 (E<sub>x</sub>/E<sub>m</sub>) 分别为 235 nm/394 nm 和 305 nm/394 nm 的荧光峰 D 和 E, 所代表的物质归属为类富里酸, 分别归属为紫外光类富里酸和可见光类富里酸. 组分 C2 的荧光谱图中存在 E<sub>x</sub>/E<sub>m</sub> 分别为 230 nm/352 nm 和 275 nm/352 nm 的荧光峰 T<sub>1</sub> 和 T<sub>2</sub>, 所代表的物质归属为类蛋白, 分别归属为低激发区类色氨酸和高激发区类色氨酸. 组分 C3 的荧光谱图中存在 E<sub>x</sub>/E<sub>m</sub> 为 255 nm/466 nm 的荧光峰 A, 归属于紫外光类腐殖质, 且峰形不尖锐. 于 340 nm/466 nm 处出现一个小肩峰 (荧光峰 C), 归属为可见光类腐殖质. 组分 C4 的荧光谱图中存在

$E_x/E_m$  为 215 nm/397 nm 的荧光峰, 归属为紫外光类腐殖质. 此结果与前人研究结果类似<sup>[1, 11, 30]</sup>, 大

气气溶胶中 WSOC 的主要荧光发色物质为类腐殖质和类蛋白.

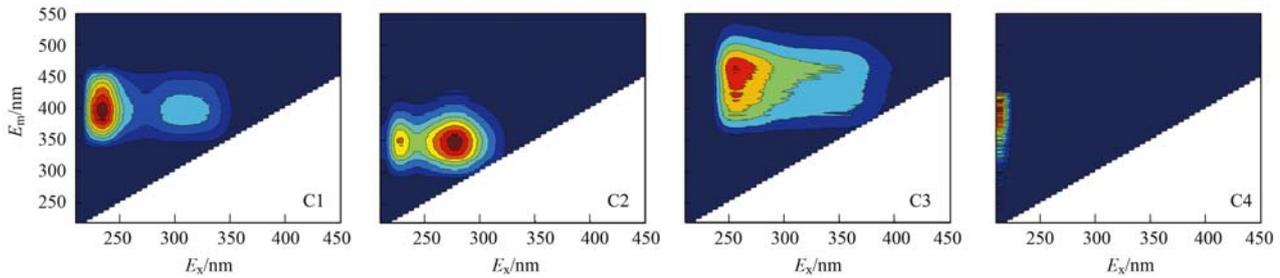


图 1  $PM_{2.5}$  中 WSOC 的荧光组分

Fig. 1 Fluorescent components of WSOC in  $PM_{2.5}$

北郊-运动公园采样点  $PM_{2.5}$  中 WSOC 的荧光组分 C1 ~ C4 荧光强度 ( $F_{max}$ ) 占总荧光强度的比例分别为 28.57% ~ 37.88%、25.61% ~ 37.41%、10.87% ~ 14.69% 和 13.18% ~ 34.44% [见图 2 (a)], 平均占比分别为 34.15%、31.08%、12.66% 和 22.10%. 南郊-西建大采样点  $PM_{2.5}$  中 WSOC 的荧光组分 C1 ~ C4 的  $F_{max}$  占比分别为 34.72% ~

40.97%、28.73% ~ 38.46%、12.85% ~ 16.53% 和 10.40% ~ 20.44% [见图 2 (b)], 平均占比分别为 36.99%、32.74%、14.47% 和 15.80%. 2 个采样点组分 C1 (类富里酸) 占比最大, 因此, C1 (类富里酸) 是 WSOC 的主要荧光组分. 广州市  $PM_{2.5}$  中 WSOC 和类腐殖质的荧光组分中同样为类富里酸的占比最大<sup>[11]</sup>, 韩国首尔降水中类腐殖质占比最大<sup>[30]</sup>.

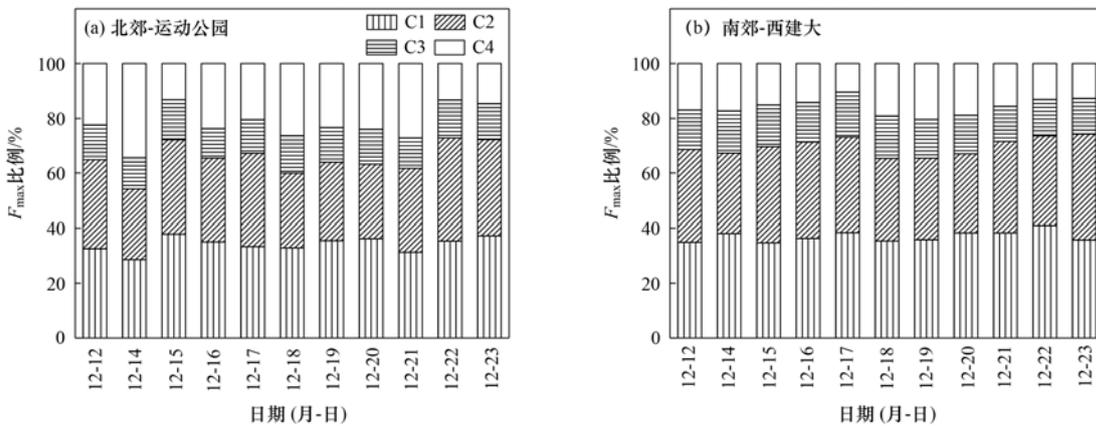


图 2 WSOC 荧光组分的相对比例

Fig. 2 Relative proportion of fluorescence components

2.4 荧光强度与碳组分含量和  $A_{254}$  的相关性分析

北郊-运动公园采样点  $PM_{2.5}$  中 WSOC 的各荧光组分荧光强度及其总和与  $PM_{2.5}$ 、OC、WSOC 浓度和  $A_{254}$  值呈显著正相关, 其  $r$  值分别大于等于 0.839、0.759、0.781 和 0.853 ( $P < 0.01$ , 见表 2). 对于南郊-西建大采样点, 4 个荧光组分荧光强度及其总和与  $PM_{2.5}$ 、OC、WSOC 浓度和  $A_{254}$  值也显著正

相关, 其  $r$  值分别大于等于 0.768、0.888、0.885 和 0.931 ( $P < 0.01$ ). 说明此 4 个荧光组分荧光强度及其总和、 $A_{254}$  可用以间接衡量  $PM_{2.5}$ 、OC 和 WSOC 的浓度. 此外, 2 个采样点 4 个荧光组分的荧光强度两两呈显著正相关 ( $r \geq 0.874, P < 0.01$ ), 说明每个荧光组分所代表的荧光物质含量不同, 但可能有相似的来源. Yan 等<sup>[30]</sup> 的研究发现韩国首尔降水中类

表 2 荧光强度与碳组分浓度和  $A_{254}$  的相关性<sup>1)</sup>

Table 2 Correlations between fluorescence intensity and concentrations of carbon compounds or  $A_{254}$

项目	北郊-运动公园				南郊-西建大			
	$PM_{2.5}$	OC	WSOC	$A_{254}$	$PM_{2.5}$	OC	WSOC	$A_{254}$
C1	0.968 **	0.933 **	0.949 **	0.971 **	0.828 **	0.895 **	0.915 **	0.957 **
C2	0.906 **	0.911 **	0.898 **	0.926 **	0.856 **	0.912 **	0.917 **	0.946 **
C3	0.955 **	0.932 **	0.949 **	0.986 **	0.900 **	0.963 **	0.972 **	0.992 **
C4	0.839 **	0.759 **	0.781 **	0.853 **	0.768 **	0.888 **	0.885 **	0.931 **
总和	0.937 **	0.894 **	0.906 **	0.951 **	0.842 **	0.918 **	0.928 **	0.964 **

1) 样本数 11; \*\* 表示在 0.01 水平上相关, C1 ~ C4 代表各荧光组分的荧光强度, 总和代表所有荧光峰荧光强度之和

腐殖质和酪氨酸两种荧光组分具有显著相关性. 重庆市 2013 年夏冬季雨水 DOM 中的类腐殖组分和类蛋白组分具有相似来源<sup>[31]</sup>.

## 2.5 WSOC 的来源分析

### 2.5.1 荧光光谱特征参数分析

图 3 为西安市冬季 PM<sub>2.5</sub> 中 WSOC 的 FI、BIX 和 HIX 值. 北郊-运动公园和南郊-西建大采样点 PM<sub>2.5</sub> 中 WSOC 的 FI 值分别为 1.75 ~ 1.98 和 1.79 ~ 2.12, 均值分别为  $1.88 \pm 0.07$  和  $1.91 \pm 0.08$ ; BIX 值分别为 1.22 ~ 1.44 和 1.14 ~ 1.46, 均值分别为  $1.30 \pm 0.07$  和  $1.26 \pm 0.08$ ; HIX 值分别为 1.30 ~ 2.06 和 1.18 ~ 2.06, 均值分别为  $1.59 \pm 0.28$  和  $1.63 \pm 0.27$ , 表明西安市 PM<sub>2.5</sub> 中 WSOC 主要以自生源为主, 且有机质为新近产生. 2018 年 12 月的 16 ~ 18 日和 21 ~ 23 日在北郊-运动公园采样点 PM<sub>2.5</sub> 中 WSOC 的 FI 值大于 1.9, 12 月的 12、15 ~ 16、18、21 和 23 日在南郊-西建大采样点 PM<sub>2.5</sub> 中

WSOC 的 FI 值大于 1.9, 说明在此期间 PM<sub>2.5</sub> 中 WSOC 是以生物来源为主, 可能受到二次污染的影响. 其它几天 WSOC 是生物来源和陆源混合来源. 12 月 14 日, 2 个采样点 PM<sub>2.5</sub> 中 WSOC 的 FI 值和 BIX 值相对较小, 说明此日 WSOC 的陆源比例和芳香性相对较高, 自生源特征相对较弱. 12 月 23 日 WSOC 的自生源特征相对较强. 12 月的 14 日和 18 ~ 20 日在 2 个采样点 PM<sub>2.5</sub> 中 WSOC 的 HIX 值相对较高, 说明此期间 WSOC 腐殖化程度相对较高. 兰州市冬季 PM<sub>2.5</sub> 中 WSOC 的 FI、BIX 和 HIX 值分别为  $1.7 \pm 0.2$ 、 $1.4 \pm 0.1$  和  $1.2 \pm 0.1$ <sup>[1]</sup>. 相对比较, 西安市 PM<sub>2.5</sub> 中 WSOC 生物来源比例较高, 且自生源特征相对较弱. 北京降雪中 DOM 的 FI、BIX 和 HIX 值分别为 1.70 ~ 2.06、0.79 ~ 1.45 和 0.51 ~ 1.16<sup>[32]</sup>. 相对比较, 西安市 PM<sub>2.5</sub> 中 WSOC 的自生来源特征较强和腐殖化程度相对较大.

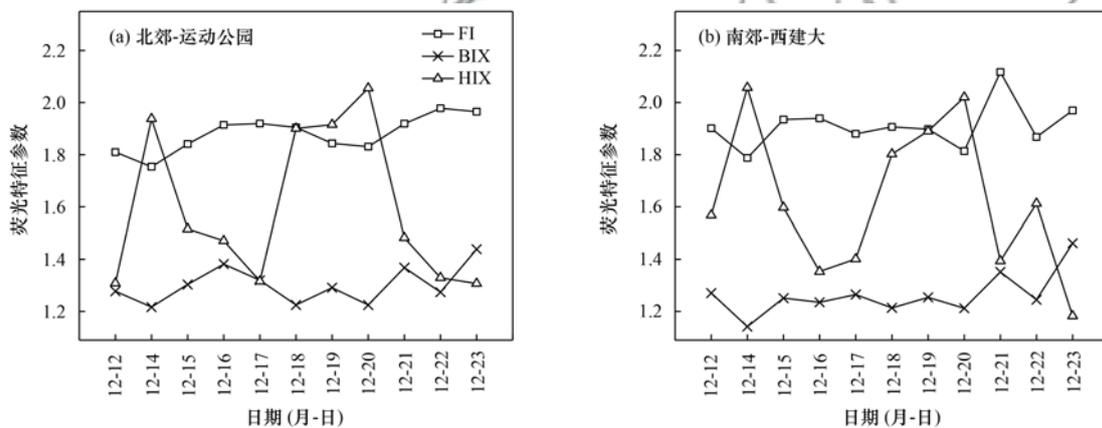


图 3 WSOC 的 FI、BIX 和 HIX 值

Fig. 3 FI, BIX, and HIX values of WSOC

由表 3 可知, 北郊-运动公园和南郊-西建大采样点 WSOC 的 FI 值与 BIX 值和 HIX 值分别呈正相关 ( $r$  分别为 0.604 和 0.694,  $P < 0.05$ ) 和负相关, BIX 与 HIX 呈负相关 ( $r$  值分别为  $-0.664$  ( $P < 0.05$ ) 和  $-0.779$  ( $P < 0.01$ )), 与杨毅等<sup>[33]</sup> 的研究降雪中 DOM 的 FI 与 BIX、BIX 与 HIX 值相关性类似.

表 3 FI、BIX 和 HIX 相关性<sup>1)</sup>

Table 3 Correlation of FI, BIX, and HIX

	北郊-运动公园		南郊-西建大	
	BIX	HIX	BIX	HIX
FI	0.604*	-0.575	0.694*	-0.686*
BIX		-0.664*		-0.779**

1) 样本数 11; \*\* 表示在 0.01 水平上相关, \* 表示在 0.05 水平上相关

### 2.5.2 后向轨迹模型

由图 4 可知, 2 个采样点上空气流来源差异较

小, 均以本地西南方向短距离传输 (轨迹 3) 为主, 其轨迹占比均超过 50%. 北郊-运动公园和南郊-西建大采样点起始于内蒙古, 途经宁夏, 到达西安的中距离传输 (轨迹 1) 轨迹占比分别为 25.35% 和 28.82%; 西北方向起始于新疆, 途经甘肃、青海和宁夏, 到达西安的长距离传输 (轨迹 2) 的轨迹占比分别为 20.14% 和 18.75%. 轨迹 3 路径短, 表明西安本地风速小、气象条件较稳定, 对污染物的扩散稀释能力较弱, 造成污染物在本地积聚. 轨迹 1 的远程输送可能携带来自于内蒙古沙漠和半沙漠地区的沙尘. 轨迹 2 所经地区污染物少, 加上风速较大, 利于污染物的扩散和稀释. 因此, 陕西省区域输送对 WSOC 的来源贡献最为显著, 新疆、内蒙古和甘肃等地区污染物排放对西安也有较明显的贡献. 且西安地处秦岭和黄土高原的盆地, 位于秦岭的北侧, 冬季大气层结稳定、混合层高度低、静风频率较大<sup>[20]</sup>, 使

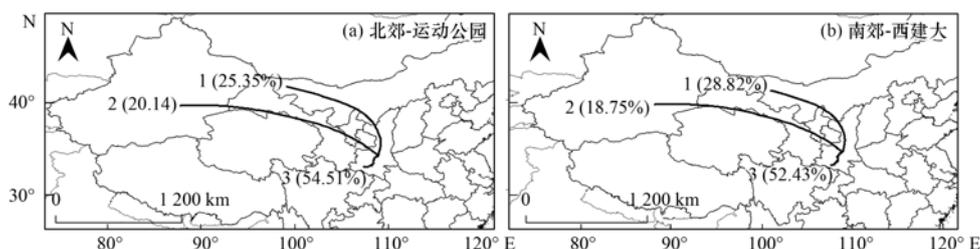


图 4 后向轨迹模型

Fig. 4 Backward trajectory model

得空气污染物不易扩散. 西安市冬季  $PM_{2.5}$  中 WSOC 的来源可能与采暖和二次有机污染有关. 此外, 徐冉等<sup>[34]</sup>的研究发现本地源排放对北京  $PM_{2.5}$  的贡献在 16.5%~69.3% 之间, 受西北方向气团的影响时, 本地贡献明显上升; 当气团从南向输入时, 以外来传输为主, 其中河北南部和东部贡献较大. Makra 等<sup>[35]</sup>的研究发现, 南欧和中欧地区的输送是塞格德  $PM_{10}$  的重要来源, 同时受到匈牙利北部沙尘的影响.

### 3 结论

(1) 西安市冬季北郊-运动公园和南郊-西建大  $PM_{2.5}$  中 WSOC 的平均浓度分别为  $(11.10 \pm 2.99) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  和  $(10.57 \pm 3.34) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 占  $PM_{2.5}$  和 OC 质量浓度的平均值分别为 9% 和 44%. 与北郊-运动公园相比, 南郊-西建大  $PM_{2.5}$  的质量浓度略高, OC、EC 和 WSOC 的浓度略低, 而 WSOC/ $PM_{2.5}$  和 WSOC/OC 值较为接近.

(2) 西安市北郊和南郊的  $PM_{2.5}$  中 WSOC 紫外吸收特性存在差异. 与北郊-运动公园相比, 南郊-西建大采样点  $PM_{2.5}$  中 WSOC 的相对分子质量、芳香性、腐殖化程度和光吸收能力较低, 而光吸收强度的波长依耐性相对较强.

(3) 西安市  $PM_{2.5}$  的 WSOC 中主要存在 3 种类腐殖质和 1 种类蛋白, 各荧光组分荧光强度及其总和与  $PM_{2.5}$ 、OC、WSOC 浓度和  $A_{254}$  值呈显著正相关, 其  $r$  值分别大于等于 0.768、0.759、0.781 和 0.853 ( $P < 0.01$ ). WSOC 各荧光组分荧光强度及其总和可用以间接衡量  $PM_{2.5}$ 、OC 和 WSOC 的浓度.

(4) 西安市  $PM_{2.5}$  中 WSOC 主要以生物来源为主, 或由生物来源和陆源共同组成, 且生物来源占比较大, 具有较低的芳香性结构, 主要为自生来源且有有机质为新近产生, 腐殖质特征较弱. 陕西省区域输送对  $PM_{2.5}$  和 WSOC 的来源贡献最为显著, 占总量的 50% 以上. 此外, 新疆、内蒙古和甘肃等地区污染物排放对西安也有较明显的贡献.

#### 参考文献:

[1] 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, **18**: 203-211.

- [2] Duarte R M B O, Duarte A. A critical review of advanced analytical techniques for water-soluble organic matter from atmospheric aerosols[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2011, **30**(10): 1659-1671.
- [3] Peng C G, Chan C K. The water cycles of water-soluble organic salts of atmospheric importance[J]. *Atmospheric Environment*, 2001, **35**(7): 1183-1192.
- [4] Saffari A, Daher N, Shafer M M, *et al.* Global perspective on the oxidative potential of airborne particulate matter: a synthesis of research findings[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(13): 7576-7583.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] Zhang T, Shen Z X, Zhang L M, *et al.*  $PM_{2.5}$  Humic-like substances over Xi'an, China: optical properties, chemical functional group, and source identification [J]. *Atmospheric Research*, 2020, **234**: 104784.
- [8] 周石磊, 孙悦, 张艺冉, 等. 雄安新区-白洋淀冬季冰封期水体溶解性有机物的空间分布、光谱特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2020, **41**(1): 213-223. Zhou S L, Sun Y, Zhang Y R, *et al.* Spatial distribution, spectral characteristics, and sources analysis of dissolved organic matter from Baiyangdian Lake in Xiong'an New District during the winter freezing period [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(1): 213-223.
- [9] 陈昭宇, 李思悦. 三峡库区城镇化背景下河流 DOM 的吸收及荧光光谱特征[J]. *环境科学*, 2019, **40**(12): 5309-5317. Chen Z Y, Li S Y. Absorption and fluorescence spectra of dissolved organic matter in rivers of the Three Gorges Reservoir area under the background of urbanization [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(12): 5309-5317.
- [10] 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.
- [11] 范行军, 余旭芳, 操涛, 等. 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[J]. *环境科学*, 2019, **40**(2): 532-539. Fan X J, Yu X F, Cao T, *et al.* Light absorption and fluorescence characteristics of atmospheric water-soluble organic compounds and humic-like substances during the winter season in

- Guangzhou[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(2): 532-539.
- [12] Wu G M, Ram K, Fu P Q, *et al.* Water-soluble brown carbon in atmospheric aerosols from Godavari ( Nepal ), a regional representative of south Asia [ J ]. *Environmental Science & Technology*, 2019, **53**(7): 3471-3479.
- [13] Lavonen E E, Kothawala D N, Tranvik L J, *et al.* Tracking changes in the optical properties and molecular composition of dissolved organic matter during drinking water production [ J ]. *Water Research*, 2015, **85**: 286-294.
- [14] Huguet A, Vacher L, Relexans S, *et al.* Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary [ J ]. *Organic Geochemistry*, 2009, **40**(6): 706-719.
- [15] Ohno T, Fernandez I J, Hiradate S, *et al.* Effects of soil acidification and forest type on water soluble soil organic matter properties [ J ]. *Geoderma*, 2007, **140**(1-2): 176-187.
- [16] Draxler R R, Hess G D. An overview of the HYSPLIT\_4 modelling system for trajectories, dispersion and deposition [ J ]. *Australian Meteorological Magazine*, 1998, **47**(4): 295-308.
- [17] 任传斌, 吴立新, 张媛媛, 等. 北京城区 PM<sub>2.5</sub> 输送途径与潜在源区贡献的四季差异分析 [ J ]. *中国环境科学*, 2016, **36**(9): 2591-2598.
- Ren C B, Wu L X, Zhang Y Y, *et al.* Analyze to the seasonal differences of transport pathways and potential source-zones of Beijing Urban PM<sub>2.5</sub> [ J ]. *China Environmental Science*, 2016, **36**(9): 2591-2598.
- [18] Zhang Z Y, Wong M S, Lee K H. Estimation of potential source regions of PM<sub>2.5</sub> in Beijing using backward trajectories [ J ]. *Atmospheric Pollution Research*, 2015, **6**(1): 173-177.
- [19] 梁俊宁, 高敏, 王珊. 西安市一次严重霾污染天气特征及气象条件分析 [ J ]. *环境工程*, 2016, **34**(8): 104-109.
- Liang J N, Gao M, Wang S. Analysis on meteorological condition and characteristics of a severe haze pollution in Xi'an, China [ J ]. *Environmental Engineering*, 2016, **34**(8): 104-109.
- [20] 康宝荣, 刘立志, 刘焕武, 等. 关中地区细颗粒物碳组分特征及来源解析 [ J ]. *环境科学*, 2019, **40**(8): 3431-3437.
- Kang B R, Liu L Z, Liu H W, *et al.* Pollution characteristics and sources of carbonaceous components in PM<sub>2.5</sub> in the Guanzhong Area [ J ]. *Environmental Science*, 2019, **40**(8): 3431-3437.
- [21] GB 3095-2012, 环境空气质量标准 [ S ].
- [22] Kothawala D N, Murphy K R, Stedmon C A, *et al.* Inner filter correction of dissolved organic matter fluorescence [ J ]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2013, **11**(12): 616-630.
- [23] Lawaetz A J, Stedmon C A. Fluorescence intensity calibration using the raman scatter peak of water [ J ]. *Applied Spectroscopy*, 2009, **63**(8): 936-940.
- [24] Timothy Gallaudet, NOAA National oceanic and atmospheric administration [ DB/OL ]. <ftp://arlftp.arl.hq.noaa.gov/pub/archives/gdas1>, 2019-07-01.
- [25] Xiang P, Zhou X M, Duan J C, *et al.* Chemical characteristics of water-soluble organic compounds ( WSOC ) in PM<sub>2.5</sub> in Beijing, China: 2011-2012 [ J ]. *Atmospheric Research*, 2017, **183**: 104-112.
- [26] 曾兆荷, 张海潇, 赵云卿, 等. 南京北郊冬夏季大气 PM<sub>2.5</sub> 中水溶性有机碳的研究 [ J ]. *环境科学学报*, 2019, **39**(11): 3659-3667.
- Zeng Z H, Zhang H X, Zhao Y Q, *et al.* The study of water-soluble organic carbon in PM<sub>2.5</sub> during winter and summer in the northern suburb of Nanjing [ J ]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, **39**(11): 3659-3667.
- [27] 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.
- [28] Zhang X L, Lin Y H, Surratt J D, *et al.* Sources, composition and absorption Ångström exponent of light-absorbing organic components in aerosol extracts from the Los Angeles Basin [ J ]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(8): 3685-3693.
- [29] Kirillova E N, Andersson A, Tiwari S, *et al.* Water-soluble organic carbon aerosols during a full New Delhi winter: isotope-based source apportionment and optical properties [ J ]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2014, **119**(6): 3476-3485.
- [30] 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.
- [31] 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.
- [32] 王朝阳, 赵晨, 欧佳奇, 等. 北京市部分地区降雪中溶解性有机物的光谱性能表征 [ J ]. *环境化学*, 2016, **35**(11): 2269-2278.
- Wang C Y, Zhao C, Ou J Q, *et al.* Spectroscopic characterization of dissolved organic matter in snow samples from some typical regions of Beijing [ J ]. *Environmental Chemistry*, 2016, **35**(11): 2269-2278.
- [33] 杨毅, 韩丽媛, 刘焕武, 等. 西安市降雪中 DOM 荧光特性和来源分析 [ J ]. *环境科学*, 2020, **41**(2): 743-749.
- Yang Y, Han L Y, Liu H W, *et al.* Fluorescence characteristics and source analysis of DOM in snowfall of Xi'an [ J ]. *Environmental Science*, 2020, **41**(2): 743-749.
- [34] 徐冉, 张恒德, 杨孝文, 等. 北京地区秋冬季大气污染特征及成因分析 [ J ]. *环境科学*, 2019, **40**(8): 3405-3414.
- Xu Y, Zhang H D, Yang X W, *et al.* Concentration characteristics of PM<sub>2.5</sub> and the causes of heavy air pollution events in beijing during autumn and winter [ J ]. *Environmental Science*, 2019, **40**(8): 3405-3414.
- [35] Makra L, Matyasovszky I, Guba Z, *et al.* Monitoring the long-range transport effects on urban PM<sub>10</sub> levels using 3D clusters of backward trajectories [ J ]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(16): 2630-2641.

## CONTENTS

Characterization of Two Heavy Pollution Episodes in Tianjin in 2020 .....	XIAO Zhi-mei, XU Hong, CAI Zi-ying, <i>et al.</i> (3879)
Analysis of Characteristics of Water-soluble Ions in PM <sub>2.5</sub> in Chengdu Based on the MARGA .....	YIN Han-mei, CHEN Jun-hui, FENG Xiao-qiong, <i>et al.</i> (3889)
Seasonal Characteristics and Source Analysis of Water-soluble Inorganic Ions in PM <sub>2.5</sub> in Suqian City .....	MA Hong-lu, ZHAO Xin, LU Jian-gang, <i>et al.</i> (3899)
Characterization and Size Distribution of Carbonaceous Aerosols at Mountain Dinghu .....	LI An-na, WEN Tian-xue, HUA Wei, <i>et al.</i> (3908)
Characteristics and Source Apportionment of Carbon Components in Road Dust in Anshan .....	LIN Zi, JI Ya-qin, LIN Yu, <i>et al.</i> (3918)
Spectral Characteristics and Source Analysis of WSOC of PM <sub>2.5</sub> in Winter of Xi'an .....	YANG Yi, ZHANG Ya-nan, LIU Huan-wu, <i>et al.</i> (3924)
Observation of Aerosol Optical Properties and New Particle Formation in the Yangtze River Delta .....	DU Ying-ying, CHEN Jun, ZHANG Jia-luo, <i>et al.</i> (3932)
Component Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds in Lianyungang City .....	CUI Jin-meng, WANG Ti-jian, LI Qiu-tong, <i>et al.</i> (3941)
Seasonal Pollution Characteristics and Analysis of the Sources of Atmospheric VOCs in Chengdu Urban Area .....	WANG Cheng-hui, CHEN Jun-hui, HAN Li, <i>et al.</i> (3951)
Ozone Sensitivity Analysis and Emission Controls in Dezhou in Summer .....	YAN Ru-sha (3961)
Inventory and Distribution Characteristics of China's Thermal Power Emissions Under Ultra-Low Reconstruction .....	QU Jia-bao, WANG Peng, BO Xin, <i>et al.</i> (3969)
Establishment and Spatial Distribution of Anthropogenic Ammonia Emission Inventory in Zhejiang Province .....	ZHAO Rui-dong, YU Xing-na, HOU Xin-hong, <i>et al.</i> (3976)
Evaluation and Screening of Dioxin Control Technology in Waste Incineration Flue Gas .....	ZHAO Si-lan, XI Peng-fei, GUO Feng-yan, <i>et al.</i> (3985)
Characteristics of Stable Isotopes and Moisture Sources of Two Typical Precipitation Events in Lanzhou City .....	HAN Ting-ting, ZHANG Ming-jun, WANG Sheng-jie, <i>et al.</i> (3993)
Hydrochemical Characteristics and Possible Controls of the Surface Water in Ranwu Lake Basin .....	ZHANG Tao, WANG Ming-guo, ZHANG Zhi-yin, <i>et al.</i> (4003)
Chemical Evolution and Formation Mechanism of Groundwater in Hetao Irrigation Area .....	CUI Jia-qi, LI Xian-yue, SHI Hai-bin, <i>et al.</i> (4011)
Chemical Characteristics of Groundwater and Material Sources Analysis in Shiqi River Basin .....	LI Xiao, YU Shi, LI Liang, <i>et al.</i> (4021)
Spatial-temporal Variations and Driving of Nitrogen and Phosphorus Ratios in Lakes in the Middle and Lower Reaches of Yangtze River .....	JI Peng-fei, XU Hai, ZHAN Xu, <i>et al.</i> (4030)
Spatiotemporal Variations in Nutrient Loads in River-lake System of Changdang Lake Catchment in 2016-2017 .....	LI Xin-yan, LI Heng-peng, JIANG San-yuan, <i>et al.</i> (4042)
Influence of <i>Potamogeton crispus</i> on Lake Water Environment and Phytoplankton Community Structure .....	KANG Li-juan, XU Hai, ZOU Wei, <i>et al.</i> (4053)
Phylogenetic Processes and Key Driving Factors of Bacterial Communities in Jinze Reservoir .....	LIU Ming-kun, TONG Jun, ZHU Hui-feng, <i>et al.</i> (4062)
Distribution Characteristics of Per-/polyfluoralkyl Substances in River Sediments Around Typical Fluorine Industrial Parks .....	SUN Lin-ting, ZHAO Zhen, TANG Jian-hui (4069)
Microplastics-Induced Shifts of Diversity and Abundance of Antibiotic Resistance Genes in River Water .....	ZHOU Xin-yuan, WANG Yan-zi, SU Jian-qiang, <i>et al.</i> (4076)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Antibiotics in Lianhua Reservoir .....	LIAO Jie, WEI Xiao-qin, XIAO Yan-qin, <i>et al.</i> (4081)
Intraspecific Variation in Growth and Alkaline Phosphatase Activity of <i>Cylindrospermopsis raciborskii</i> Strains in Response to Different Phosphorus Concentrations and Sources .....	YE Jin-mei, ZHAO Li, LUO Xu, <i>et al.</i> (4088)
Simulation of Water Quality Response of Guishui River Wetland Plants and Water Diversion .....	LI Ya-juan, DU Yan-liang, BI Er-ping, <i>et al.</i> (4095)
Performance Assessment of Field-scale Dry Grass Swale with Shallow Substrate Layer .....	ZHANG Jia-wei, LI Tian, ZHANG Ting-xiu (4105)
Transition of Particulate Pollutant in the Parcel-based Catchment of Sponge City .....	LI Jia, XIE Wen-xia, JIANG Zhi-hui, <i>et al.</i> (4113)
Adsorption of Sb(V) in Water by Natural Pyrite: Performance and Mechanism .....	SHI Song, WU Qian-yuan, LI Xin-zheng, <i>et al.</i> (4124)
Treatment of Wastewater Containing Naphthalene Sulfonic Acid by Persulfate Oxidation .....	ZHANG Jin-men, LU Jun, LIU Xiao-chen, <i>et al.</i> (4133)
Effect of Temperature on Performance and Microbial Community Structure of Anaerobic Biofilter-Treated Domestic Wastewater .....	LIU Zhi-bin, LIU Xiu-hong, ZHOU Tong, <i>et al.</i> (4141)
Start-up and Optimization of Denitrifying Phosphorus Removal in ABR-MBR Coupling Process .....	MIAO Xin-nian, WANG Qian, GUO Kai-cheng, <i>et al.</i> (4150)
Adaptability of Completely Autotrophic Nitrogen Removal over Granular Sludge to Low-Strength at Low Temperature .....	LIU Yu-xin, WANG Jian-fang, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i> (4161)
Discussion on Key Issues of Geochemical Monitoring of Soil Heavy Metal in Xiongan New District .....	GUO Zhi-juan, ZHOU Ya-long, YANG Zheng, <i>et al.</i> (4169)
Quantitative Assessment of Human Health Risks Based on Soil Heavy Metals and PAHs Sources: Take a Polluted Industrial Site of Beijing As an Example .....	WU Zhi-yuan, ZHANG Li-na, XIA Tian-xiang, <i>et al.</i> (4180)
Ecological Risk Assessment of Heavy Metals at Township Scale in the High Background of Heavy Metals, Southwestern, China .....	ZHANG Fu-gui, PENG Min, WANG Hui-yan, <i>et al.</i> (4197)
Potential of Accumulation and Application of Dominant Plants in Lanping Lead-zinc Mine, Yunnan Province .....	ZHANG Long, ZHANG Yun-xia, SONG Bo, <i>et al.</i> (4210)
Key Growth Stage of Pb Accumulation in Rice Through a Hydroponic Experiment with Pb Stress .....	HU Yu-dan, ZHOU Hang, GU Jiao-feng, <i>et al.</i> (4218)
Effect of Nutrient Regulation and Control on Cd Accumulation Efficiency of <i>Hylotelephium spectabile</i> Under Field Conditions .....	GUO Jun-mei, YANG Jun-xing, YANG Jun, <i>et al.</i> (4226)
Effects of <i>Eucalyptus</i> Branches Biochar Application on Soil Physicochemical Properties of Acidified Soil in a <i>Eucalyptus</i> plantation in Northern Guangxi .....	DAUN Chun-yan, SHEN Yu-yi, XU Guang-ping, <i>et al.</i> (4234)
Dynamic Effects of Direct Returning of Straw and Corresponding Biochar on Acidity, Nutrients, and Exchangeable Properties of Red Soil .....	YANG Cai-di, LU Sheng-gao (4246)
Different Responses of Soil Microbial Community Structure to Irrigation with Treated Wastewater from Domestic and Industrial Sources .....	WANG Yan, CHENG Dong-hui, TAN Wen-bing, <i>et al.</i> (4253)
Effects of Manure and Organic Fertilizer Application on Soil Microbial Community Diversity in Paddy Fields .....	LI Peng, WU Jian-qiang, SHA Chen-yan, <i>et al.</i> (4262)
Effects of Land Use Changes on Soil Bacterial Community Diversity in the Riparian Wetland Along the Downstream of Songhua River .....	ZHANG Tuo, XU Fei, HUAI Bao-dong, <i>et al.</i> (4273)
Response of Soil Bacterial Community Structure to Precipitation Change in Grassland of Loess Plateau .....	LI Na, WANG Bao-rong, AN Shao-shan, <i>et al.</i> (4284)
Effect of Land-use on Soil Fungal Community Structure and Associated Functional Group in Huixian Karst Wetland .....	CHENG Yue-yang, JIN Zhen-jiang, WANG Xiao-tong, <i>et al.</i> (4294)
Interactions of Fungi Community and Relationship with the Carbon Structure in Arable Mollisols with Gradient Organic Matter Content .....	SHANG Qiu-tong, HUANG Rui-lin, NI Hao-wei, <i>et al.</i> (4305)
Diversity of Soil Eukaryotic Microbes in Different Succession Stages in Maolan Karst Forest of Guizhou .....	WANG Xian, LONG Jian, LI Juan, <i>et al.</i> (4314)
Adsorption of Cadmium and Arsenic by Corn Stalk Biochar Solidified Microorganism .....	LIU Yu-ling, ZHU Hu-cheng, PENG Ou, <i>et al.</i> (4322)
Mechanism of Inorganic Nitrogen Transformation and Identification of Nitrogen Sources in Water and Soil .....	LIANG Xing, SUN Li-qun, ZHANG Xin, <i>et al.</i> (4333)