

生态知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

经济快速发展区场地污染特征、源-汇关系与管控对策专辑

我国经济快速发展区工业VOCs排放特征及管控对策

孟博文, 李永波, 孟晶, 李倩倩, 史斌, 周喜斌, 李金灵, 苏贵金



制药



喷涂



橡胶

京津冀

长三角

珠三角

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年3月

第42卷 第3期
Vol.42 No.3

目次

经济快速发展区场地污染特征、源-汇关系与管控对策专辑

我国经济快速发展区工业 VOCs 排放特征及管控对策 孟博文, 李永波, 孟晶, 李倩倩, 史斌, 周喜斌, 李金灵, 苏贵金 (1023)

长江经济带湖北省人为源 VOCs 排放清单及变化特征 代伶文, 孟晶, 李倩倩, 史斌, 苏贵金, 黄利宏 (1039)

经济快速发展区六氯丁二烯的来源与分布特征 陶誉铭, 孟晶, 李倩倩, 史斌, 苏贵金, 郭立新 (1053)

近 20 年中国表层土壤中多环芳烃时空分布特征及源解析 马妍, 程芦, 阮子渊, 史鹏飞, 路超君, 运晓彤, 李璐嫣, 徐雁秋, 史怡 (1065)

电子废物拆解区微塑料与周围土壤环境之间的关系 柴炳文, 尹华, 魏强, 卢桂宁, 党志 (1073)

焦化场地内外土壤重金属空间分布及驱动因子差异分析 顾高铨, 万小铭, 曾伟斌, 雷梅 (1081)

典型石化工业城市土壤重金属源解析及空间分布模拟 孙雪菲, 张丽霞, 董玉龙, 朱林宇, 王政, 吕建树 (1093)

多功能区工业园土壤和地表灰尘重金属污染及生态风险差异分析 曾伟斌, 顾高铨, 万小铭, 雷梅 (1105)

龙岩市某铁锰矿区土壤重金属地球化学空间分布特征与来源分析 王蕊, 陈楠, 张二喜, 李小赛 (1114)

基于全周期场地概念模型的场地环境精准调查应用案例 李培中, 吴乃瑾, 王海见, 张骥, 荣立明, 李翔, 魏文侠, 宋云 (1123)

造纸厂土壤中短链和中链氯化石蜡的污染特征和风险评估 张佩萱, 高丽荣, 宋世杰, 乔林, 徐驰, 黄帝, 王爽, 蒋思静, 郑明辉 (1131)

典型再生铜冶炼厂周边土壤中 PCDD/Fs、PCBs 和 PCNs 的污染特征及健康风险评估 胡吉成, 郭静, 许晨阳, 金军 (1141)

柠檬酸与磷共存对土壤吸附镉的影响 宋子腾, 左继超, 胡红青 (1152)

两种能源草田间条件下对镉和锌的吸收累积 郑瑞伦, 石东, 刘文菊, 孙国新, 侯新村, 胡艳霞, 朱毅, 武菊英 (1158)

钒钛磁铁矿尾矿库复垦土地及周边土壤-玉米重金属迁移富集特征 孙厚云, 卫晓峰, 孙晓明, 贾凤超, 李多杰, 李健 (1166)

盐胁迫下八宝景天不同生态型对土壤中 Cd 积累特征 郭俊梅, 杨俊兴, 杨军, 万小铭, 孟晓飞, 陈同斌, 何孟轲, 周小勇, 徐铁兵 (1177)

水分条件对生物炭钝化水稻土铅镉复合污染的影响 汤家庆, 张绪, 黄国勇, 胡红青 (1185)

壳聚糖改性生物炭对水稻土甲基汞生成及其稻米积累的影响 杨雪玲, 王明星, 徐国敏, 王定勇 (1191)

铬污染对土壤细菌群落结构及其构建机制的影响 于皓, 安益君, 金德才, 靳拓, 王兴润 (1197)

研究报告

COVID-19 疫情期间京津冀大气污染物变化及影响因素分析 赵雪, 沈楠驰, 李令军, 武高峰, 陶静, 赵文吉 (1205)

2020 年初疫情管控对山东省空气质量影响的模拟 刘厚凤, 徐薇, 魏敏, 隋潇, 许鹏举, 李明燕, 张美根 (1215)

南京北郊 PM_{2.5} 中有机组分的吸光性质及来源 尚玥, 余欢, 茅宇豪, 王成, 谢鸣捷 (1228)

西安市大气棕碳污染特性及发色团种类 陈前, 陈庆彩 (1236)

淄博市道路尘颗粒物携带金属元素的来源与健康风险评价 郭清源, 白雯宇, 赵雪艳, 郭丽瑶, 王敬华, 耿春梅, 王晓雨, 王静, 杨文, 白志鹏 (1245)

北京市控制 PM_{2.5} 污染的健康效益评估 杜沛, 王建州 (1255)

西宁市大气污染来源和输送季节特征 刘娜, 余晔, 马学谦 (1268)

青岛近海不同污染过程下大气颗粒态氮磷浓度分布特征 袁刚, 祁建华, 丁雪 (1280)

基于走航监测的长三角工业园区周边大气挥发性有机物污染特征 王红丽, 高雅琴, 景盛翱, 楼晟荣, 胡馨遥, 安静宇, 吴宇航, 高伟, 朱亮, 黄成 (1298)

山地型城市冬季大气重污染过程特征及成因分析 刘伟诚, 牛月圆, 吴婧, 闫雨龙, 胡冬梅, 邱雄辉, 彭林 (1306)

兰-白城市群主要大气污染物网格化排放清单及来源贡献 王文鹏, 王占祥, 李继祥, 高宏, 黄韬, 毛潇萱, 马建民 (1315)

2012~2019 年北京市储油库 VOCs 去除及排放水平变化监测分析 华岚英, 崔彤, 李金香, 邹本东, 杨妍妍, 程刚 (1328)

生活垃圾无害化处理大气污染物排放清单 马占云, 姜显聪, 任佳雪, 张阳, 冯鹏, 高庆先, 孟丹 (1333)

长江口邻近海域表层沉积物中的细菌藎多醇及对低氧区的响应判别 尹美玲, 段丽琴, 宋金明, 张乃星 (1343)

鄱阳湖流域水体和水产品中苯酚的暴露特征及人体健康风险评估 徐倩云, 艾舜豪, 高祥云, 王晓南, 刘征涛, 赵师晴, 葛刚, 李霖 (1354)

衡水湖湿地水环境质量时空变化特征及污染源分析 刘魏魏, 郭子良, 王大安, 张曼胤, 张余广 (1361)

丹江口水库及其入库支流水体中微塑料组成与分布特征 潘雄, 林莉, 张胜, 翟文亮, 陶晶祥, 李丹文 (1372)

金盆水库暴雨径流时空演变过程及水质评价 黄诚, 黄廷林, 李扬, 李楠, 齐允之, 司凡, 华逢耀, 赵凌云 (1380)

汛期暴雨径流对饮用水水库溶解性有机质 (DOM) 光谱特征的影响 李程遥, 黄廷林, 温成成, 梁伟光, 林子深, 杨尚业, 李凯, 蔡晓春 (1391)

苏州古城区河道碳氮磷类污染物的分布特征 白冬锐, 张涛, 陈坦, 王洪涛, 金曦, 郑凯旋, 李忠磊, 杨婷, 金军 (1403)

娘子关泉群水化学特征及成因 唐春雷, 赵春红, 申豪勇, 梁永平, 王志恒 (1416)

过氧化钙重塑底泥对水中磷酸盐的吸附作用 徐楚天, 李大鹏, 王子良, 吴宇涵, 许鑫澎, 黄勇 (1424)

亚热带丘陵区绿狐尾藻人工湿地处理养猪废水氮磷去向 王丽莎, 李希, 李裕元, 张满意, 吴金水 (1433)

紫外/亚硫酸盐高级还原工艺加速降解水中难降解含碘造影剂 刘子奇, 仇付国, 赖曼婷, 李津, 董慧岭, 强志民 (1443)

太阳能热活化过硫酸盐降解染料罗丹明 B 的效能 马萌, 许路, 金鑫, 金鹏康 (1451)

一步法 La@MgFe₂O₄ 的制备及其吸附水中磷的性能 白润英, 宋博文, 张彧, 郝俊峰, 刘建明, 刘宇红 (1461)

工程规模长填龄渗滤液膜生物-纳滤组合设施各单元污染物去除效能 邵立明, 邓樱桃, 仇俊杰, 吕凡, 章骅, 何晶晶 (1469)

ANAMMOX 培养物中硫酸盐型氨氧化生物转化机制 毕贞, 董石语, 黄勇 (1477)

不同季节城市污水处理厂微生物群落特性 贺赞, 李魁晓, 王佳伟, 王慰, 樊鹏超, 陈行行, 王军静 (1488)

麻黄碱在斑马鱼体内的器官特异性蓄积及毒代动力学 殷行行, 郭昌胜, 邓洋慧, 邱紫雯, 张艳, 滕彦国, 徐建 (1496)

内蒙古白云鄂博矿区土壤稀土元素污染特征及评价 王哲, 赵莹晨, 骆逸飞, 郑春丽, 卞园, 张光宇 (1503)

广西典型岩溶区农田土壤-作物系统 Cd 迁移富集影响因素 马宏宏, 彭敏, 郭飞, 刘飞, 唐世琪, 杨峰, 张富贵, 周亚龙, 杨柯, 李括, 刘秀金 (1514)

超顺磁性纳米材料对镉污染稻田土壤微生物和酶的影响 方丹丹, 张立志, 王强 (1523)

水分管理与施硅对水稻根表铁膜及砷镉吸收的影响 陈佳, 赵秀兰 (1535)

四环素类抗生素对土壤-生菜系统的生物效应及其迁移降解特性 王卫中, 迟苏琳, 徐卫红 (1545)

地膜覆盖对菜地垄沟 CH₄ 和 N₂O 排放的影响 熊维霞, 江长胜, 赵仲婧, 曾唯, 胡曼利, 涂婷婷, 陈俊江, 郝庆菊 (1559)

对比研究生物炭和秸秆对麦玉米轮作系统 N₂O 排放的影响 唐占明, 刘杏认, 张晴雯, 李贵春 (1569)

流域水生态空间管控下生境监测方法概述 阴琨, 刘海江, 王光, 金小伟 (1581)

《环境科学》征订启事 (1151) 《环境科学》征稿简则 (1342) 信息 (1402, 1415, 1580)

西安市大气棕碳污染特性及发色团种类

陈前, 陈庆彩*

(陕西科技大学环境科学与工程学院, 西安 710021)

摘要: 为探究西安市大气棕碳(BrC)的光学特性及化学组成,利用大气颗粒物采样器和吸附剂同时采集了颗粒相和气相大气样品,并运用紫外-可见分光光度计和三维荧光光度计测定了样品中 BrC 的吸光和荧光特性,基于平行因子分析(PARAFAC)法解析三维荧光光谱得到 BrC 的种类和组成信息. 结果表明,在波长为 365 nm 时,颗粒相和气相 BrC 的吸光度分别为 $(13.8 \pm 7.9) \text{ Mm}^{-1}$ 和 $(8.0 \pm 3.1) \text{ Mm}^{-1}$, 两者占比分别为 63% 和 37%. 本研究并未发现气相和颗粒相 BrC 吸光度之间有显著的相关性. PARAFAC 结果表明,西安市大气 BrC 含有类腐殖质发色团、类酚类发色团和类蛋白发色团,而它们分别在气相和颗粒相 BrC 中的占比是不同的,类腐殖质发色团和类蛋白发色团在颗粒相中分布较多,分别为 41% 和 36%,而气相中主要包含酚类发色团,其占比为 78%. 本研究结果揭示了气相 BrC 也可能是贡献大气正辐射强迫的重要因子,以及参与大气光化学反应的重要大气组分,将来的研究需要给予足够重视和关注.

关键词: 棕碳(BrC); 颗粒相与气相; 化学组成; 光学特性; 平行因子分析

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)03-1236-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.202007119

Pollution Characteristics and Chromophore Types of Brown Carbon in Xi'an

CHEN Qian, CHEN Qing-cai*

(College of Environmental Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: To explore the optical characteristics and chemical composition of atmospheric brown carbon (BrC) in Xi'an, particulate phase and gas phase atmospheric samples were collected using an atmospheric particulate sampler and adsorbent, and the samples were analyzed using an ultraviolet-visible spectrophotometer and a three-dimensional (3D) fluorescence photometer. The absorption and fluorescence properties of BrC were analyzed using the parallel factor analysis (PARAFAC) method to obtain type and compositional information. The results show that at a wavelength of 365 nm, the absorbances of the BrC particulate and the gas phases were $(13.8 \pm 7.9) \text{ Mm}^{-1}$ and $(8.0 \pm 3.1) \text{ Mm}^{-1}$, with proportions of 63% and 37%, respectively. No significant correlation was found between the absorbance of the gas and particulate phases. PARAFAC results show that in winter, atmospheric BrC in Xi'an is composed of humic-like and protein-like chromophores, with different proportions in the gas and particulate phases. Humic-like and protein-like chromophores are dominant in the particulate phase (41% and 36%, respectively), while the gas phase mainly contains phenolic chromophores (accounting for 78%). These results reveal that gas phase BrC may be an important factor contributing to positive radiative forcing in the atmosphere as well as an important atmospheric component that participates in atmospheric photochemical reactions.

Key words: brown carbon (BrC); particle-phase and gas-phase; chemical composition; optical properties; PARAFAC analysis

近年来,中国工业化和城市化进程进一步发展,化石燃料、生物质燃料的使用量以及机动车保有量也持续增长,致使环境大气中碳质气溶胶浓度升高^[1]. 有研究表明碳质气溶胶可以直接吸收太阳辐射或者改变云光学和动力学以及雪/冰反照率,上述方式会直接或间接影响地球辐射平衡和气候^[2~4],这就使得碳质气溶胶成为影响太阳辐射和全球气候的一类重要物质. 大气环境中的碳质气溶胶根据其光学性质可以分为黑碳(black carbon, BC)和棕碳(brown carbon, BrC)^[5~9]. 由于 BC 的光吸收作用在全波段范围都很强,所以以往的研究中将 BC 视为主要的吸光物质,另一种只在紫外线波长附近有较强吸光能力的气溶胶即 BrC 随着研究的深入也已经开始被认为是影响全球气候变化的重要因素^[10,11]. Feng 等^[12]计算出 BrC 的光吸收在全球有机气溶胶总吸光中的贡献为 7%~19%. Hoffer 等^[13]和 Lack

等^[14]进一步指出在 300~400 nm 波段下,BrC 的光吸收可以达到 40%~50%. 从辐射强迫效应来看,BrC 的辐射强迫效应也可以达到 BC 的 40%,有些地区在气候模拟中引入 BrC 的吸光作用后发现模型拟合度与实际观测更加一致^[15,16].

BrC 的来源复杂,主要分成一次来源(primary organic carbon, POC)和二次来源(secondary organic carbon, SOC). 一次源包括煤和生物质的不完全燃烧、机动车排放等,二次源包括一次气溶胶与含氮物质的反应产物以及羰基化合物的液相反应产物等^[17~20],同时大气环境的不稳定,BrC 与 BC、无机离子发生包裹覆盖、混合等作用令其性质变得更加

收稿日期: 2020-07-13; 修订日期: 2020-08-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(41877354, 41703102)

作者简介: 陈前(1996~),男,硕士研究生,主要研究方向大气污染化学, E-mail: cq47707@outlook.com

* 通信作者, E-mail: chenqingcai@sust.edu.cn

复杂. Qin 等^[21]利用高分辨率飞行时间质谱仪测量了有机气溶胶的化学成分,发现生物质燃烧有机气溶胶与 BrC 光吸收的相关性最高,该种气溶胶有着很强的光吸收能力且有着明显的 BrC 光吸收贡献. 另外一些离线研究通过对颗粒物的甲醇和水提取物进行分析来推测 BrC 的来源和成分信息^[22,23]. 三维荧光光谱(excitation-emission matrix, EEM)由于有较高的灵敏度在解析水环境有机物中有着广泛的应用^[24,25],但目前很少有研究运用 EEM 解析 BrC,而且大多数先前的研究主要集中在颗粒相棕碳(particle phase BrC, BrC-PP)上. 由于大气环境的复杂性和多变性,比如数以千计的大气挥发性有机污染物(volatile organic compounds, VOCs),所以会存在这样的问题:气相棕碳(gas phase BrC, BrC-GP)的光学性质和化学组成与颗粒相是否有很大差别?

为了研究西安颗粒相和气相 BrC 光学性质和化学组成,本文使用当前研究中设计的采样系统同时收集 BrC-PP 和 BrC-GP 样品,运用紫外可见(ultraviolet-visible, UV-Vis)吸收光谱和 EEM 光谱分别检测分析样品的光学性质和化学组成信息.

1 材料与方法

1.1 样品的采集

本研究样品采集于陕西省西安市陕西科技大学逸夫楼楼顶(北纬 N34°22′35.07″,东经 E108°58′34.58″;海拔 420 m),采样仪器距离地面大约 40 m,采样点四周主要为居民区与学校办公楼,无重大工业排放源,采样期间亦未发现其它干扰因素.

BrC-PP 和 BrC-GP 样品分别在石英纤维滤膜(PALL Life Science, TISSUQUARTZ 2500QAT-UP, 美国)和石墨化碳吸附剂(Agela, 美国)上收集,采样时间为 2020 年 1 月 3 ~ 15 日每天 09:30 至第二天的 07:30. 实验中使用了本小组开发的采样器(见图 1),用置于 PTFE 膜托中的石英纤维滤膜(直径 47 mm)捕集大气总悬浮颗粒物,以获取 BrC-PP 样品. 石英采样管(内径 4 mm,外径 6 mm,长度为 10 cm)填充有石墨化碳作为吸收剂,用于收集 BrC-GP. 取样前将石英管、石英纤维滤膜和玻璃棉置于马弗炉(合肥科晶材料技术有限公司, KXL-1200X, 中国)中以温度 450℃ 煅烧 4 h,以除去可能的有机物. 为了进行采样,将 150 mg 的石墨化碳装入石英采样管中,并在两端填充适量的玻璃棉以固定吸附剂. 然后按顺序连接 BrC-PP 收集组件, BrC-GP 收集组件和大气采样泵(青岛聚创, JCH-2400-1, 中国),以 0.3 L·min⁻¹ 的流速采集样品,每次采样之前用电子流量

计调控采样流量并做气密性检查,电子流量计准确度 ±2.5%. 采样期间保持电子流量计开启状态来控制流量恒定,同时采集空白样品以防干扰,空白样品是参照实际样品的采样过程进行采样操作,但关闭采样泵而获得的样品.

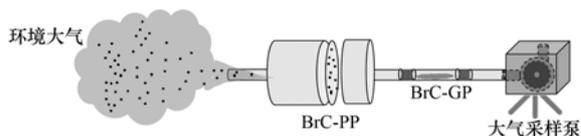


图 1 采样系统示意

Fig. 1 Schematic diagram of the sampling system

1.2 样品萃取及仪器测试

对于 BrC-GP 萃取,将 100 mg 石墨化碳样品与 5 mL 甲醇(色谱纯, Fisher Chemical, 美国)混合,进行 30 min 超声萃取. 将萃取后溶液移至离心管中,并以 4 000 r·min⁻¹ 的速度离心 20 min. 离心后将上清液通过 PTFE 滤头(0.45 μm, 津腾, 中国)过滤至 12 mL 洁净玻璃瓶中. 对于 BrC-PP 萃取,将石英纤维滤膜(2.8 cm²)用 5 mL 甲醇超声萃取 30 min. 将萃取液通过相同规格 PTFE 滤头过滤至 12 mL 洁净玻璃瓶中,过滤后萃取液储存于 -20℃ 冰箱内. 提取后,将提取液移至光程为 1 cm 的石英比色皿中,使用三维荧光光度计(AquaLog, HORIBA, 日本)测定 UV-Vis 吸收光谱和 EEM 光谱. UV-Vis 吸收光谱范围设定在 200 ~ 600 nm,波长间隔为 2 nm. EEM 光谱的激发和发射波长范围分别设置在 200 ~ 600 nm 和 250 ~ 600 nm,扫描间隔为 2 nm,为了增强信号强度,曝光时间设置为 1 s. 同时记录了空白样品的 UV-Vis 吸收光谱和 EEM 光谱,最后将其从样品光谱中减去. 预实验阶段发现石墨化碳吸附材料比分子筛、硅藻土的气态 BrC 吸附效率平均高 50%,因此本研究选择石墨化碳作为吸附剂. 并且通过比较不同溶剂的萃取效率发现甲醇比二氯甲烷、正己烷和水的萃取效率高 20% ~ 40%,因此选择了甲醇作为气态 BrC 的萃取溶剂.

1.3 数据分析

对于 UV-Vis 光谱数据,本文运用以下公式计算:

$$\text{Abs}_\lambda = (A_\lambda - A_{600}) \frac{V_e}{V_a \cdot l} \ln(10) \quad (1)$$

式中, Abs_λ 代表波长为 λ 时的吸光度, A_λ 表示波长为 λ 时的实测值, A_{600} 表示波长为 600 nm 时的实测值, V_e 为提取液的体积, mL; V_a 为颗粒物样品的采样体积, L; l 为吸收光路长度, m^[26].

$$A_\lambda = K \cdot \lambda^{-AAE} \quad (2)$$

式中, AAE 是用以表征 BrC 光吸收能力的波长依赖

性的参数, K 为与 BrC 质量浓度相关的常数, 为了减少无机物在短波段的干扰, 拟合波长范围为 310 ~ 450 nm^[26].

对于三维荧光光谱数据, 目前有很多不同的解释荧光数据的方法, 包括荧光图谱峰值法、指数法和数值建模方法等, 例如平行因子分析 (parallel factor, PARAFAC). 对于 PARAFAC 法, 本文根据 Lawatz 等^[27]所述的步骤对 EEMs 数据进行了校准 (通过使用水的拉曼峰将 EEM 标准化为 RU 单位), 包括仪器校准、内部滤波器校正、数据平滑和背景干扰去除. 从 <http://www.models.life.ku.dk/drEEM> 下载的 PARAFAC 模型使用了适用于 MATLAB 的 drEEM 工具箱版本 0.2.0. 为了使用 PARAFAC 分析获得的 EEM 数据, 通过内插法去除了 EEMs 信号中的一阶瑞利、拉曼和二阶瑞利散射.

此外, 本文还引入荧光指数 (fluorescence index, FI) 用以表征样品中腐殖质来源及其芳香性的灵敏度^[28], FI 的计算方法是在激发波长为 370 nm 的条件下, 发射波长分别在 450 nm 与 500 nm 处的荧光强度比值; 生物源指数 (biological source index, BIX) 用以表征样品自生来源强弱特征^[29], 其计算方法是在激发波长为 310 nm 时, 发射波长分别在 380 nm 和 430 nm 处荧光强度的比值; 腐殖化指数 (humic index, HIX) 用以表征样品腐殖化程度^[30], HIX 的计算方法是在激发波长为 254 nm 时, 发射波长分别在 435 ~ 480 nm 与 300 ~ 345 nm 间的荧光强度积分的比值.

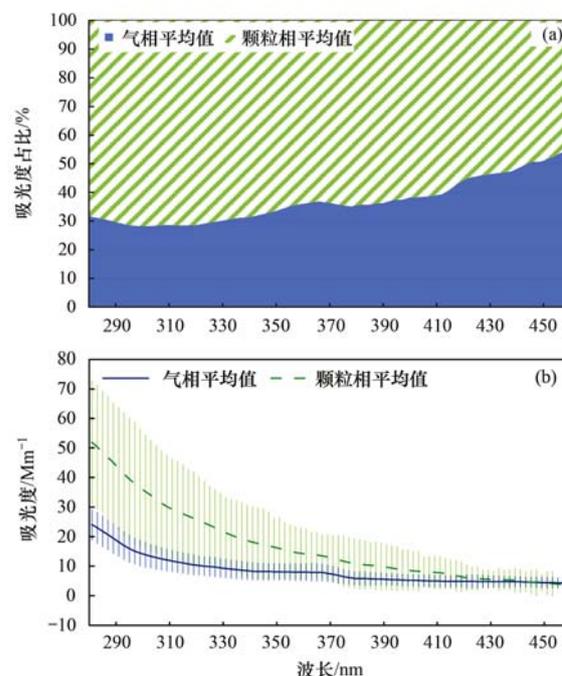
最后, 为了考察 BrC 与各常规大气污染物质和气象要素的关系, 从 <http://www.tianqihoubao.com/> 获得了采样期间 PM₁₀、PM_{2.5}、NO₂、SO₂、CO 和 O₃ 浓度数据以及温湿度、风速风向等气象要素的数据资料.

2 结果与讨论

2.1 大气颗粒相和气相棕碳的吸光特征

图 2 为 BrC-PP 和 BrC-GP 各自的平均吸光光谱以及不同波段的吸光度占比. 从中可以看到 BrC-PP 和 BrC-GP 的吸光度都随着波长的增加迅速减弱, 线形也与先前研究较为一致, 即有明显的波长依赖性^[31~38]. BrC-PP 在近紫外波段的吸光度接近 BrC-GP 的两倍 (波长为 280 nm 时, BrC-PP = 52.1 Mm⁻¹, BrC-GP = 23.5 Mm⁻¹), 随着波长的增加 (大于 420 nm), 两相样品的吸光度达到近似水平. 在以往研究中报道的 BrC 吸光度范围从 0.8 ~ 106 Mm⁻¹ 不等, 显示出很大的地区差异^[32,33], 而且为了排除其他物质如硝酸盐等物质对光吸收的影响, 一般选

择波长为 365 nm 处的吸光度值作为 BrC 浓度量化指标. 本研究中波长为 365 nm 时, BrC-PP 和 BrC-GP 的吸光度分别为 (13.8 ± 7.9) Mm⁻¹ 和 (8.0 ± 3.1) Mm⁻¹. 就国内的其它研究来看, 与榆林 PM_{2.5} 中 BrC 的吸光度 (27.5 ± 12.0) Mm⁻¹、北京冬季 BrC 的吸光度 (26.2 ± 18.8) Mm⁻¹、广州 (18.0 ± 14.1) Mm⁻¹ 和南京 (10.8 ± 5.0) Mm⁻¹ 相比较低, 与西安市 2017 年 (21.8 ± 12.0) Mm⁻¹ 相比也有所降低^[34~38]. 从光吸收占比来看, BrC-GP 的光吸收占比在 30% ~ 50% 之间, 表明 BrC-GP 的光吸收贡献是不可忽视的, 而且波长越长, BrC-GP 的光吸收贡献越大, 而在以往的研究中很少量化气相 BrC 的贡献.



(b) 中阴影部分为吸光度一个标准差范围

图 2 颗粒相与气相棕碳的吸光光谱和吸光度占比曲线

Fig. 2 Absorption spectrum and the absorbance ratio curve of the BrC particulate and gas phases

颗粒相和气相 BrC 的 AAE 值分别为 3.45 ± 0.36 和 5.08 ± 0.57 , 有研究指出, 光吸收对波长的依赖性 (AAE) 越大, 其光吸收衰减得越快^[3], 在化学组成上反映了其芳香性越低、分子量也越小. 所以颗粒相 BrC 的波长依赖性更小, 其芳香性和分子量也比气相 BrC 更大, 这也说明气相 BrC 的光吸收作用值得深入探究. 对比其他的一些研究, 南京冬季 BrC 的 AAE 值为 5.13, 榆林冬季颗粒物 BrC 的 AAE 值为 4.90, 这些研究结果与本实验接近. 另外一些地区如北京 (7.12 ± 0.45) 和洛杉矶 (7.58) 高于本研究结果^[34,35,37,39,40], 这可能主要是由于不同地区的 BrC 来源不同致使 BrC 的组成有所差异. 北京和洛杉矶 BrC 的芳香性和分子量都小于西安, 而西安

大气污染物主要来自于煤炭等化石燃料燃烧, 排放污染物中含有更多的高芳香性和大分子的有机物, 这与本研究结果相一致^[38,41].

图 3 为 BrC-PP 和 BrC-GP 吸光度在采样期间变化情况以及它们与 $PM_{2.5}$ 的相关性, 从中可以看到颗粒相 BrC 的吸光度变化幅度大, 相较而言气相 BrC 却相对稳定. 颗粒相 BrC 吸光度与 $PM_{2.5}$ 浓度有较好的相关性 ($R^2 = 0.45, P < 0.01$), 而气相 BrC 与

$PM_{2.5}$ 并无显著相关性 ($R^2 = 0.0009$), 两相吸光度之间也没有显著的相关性 ($R^2 = 0.02$). 以上结果说明冬季气态 BrC 并不依赖于颗粒相, 而颗粒相 BrC 和 $PM_{2.5}$ 的来源具有相似性, 因此 PM 浓度会影响颗粒相 BrC 吸光度; 另一方面由于冬季气温整体较低, 太阳辐射弱, 相较于夏季冬季气态 BrC 含量少且不易发生光化学反应从而体现在吸光度上没有更多波动^[41].

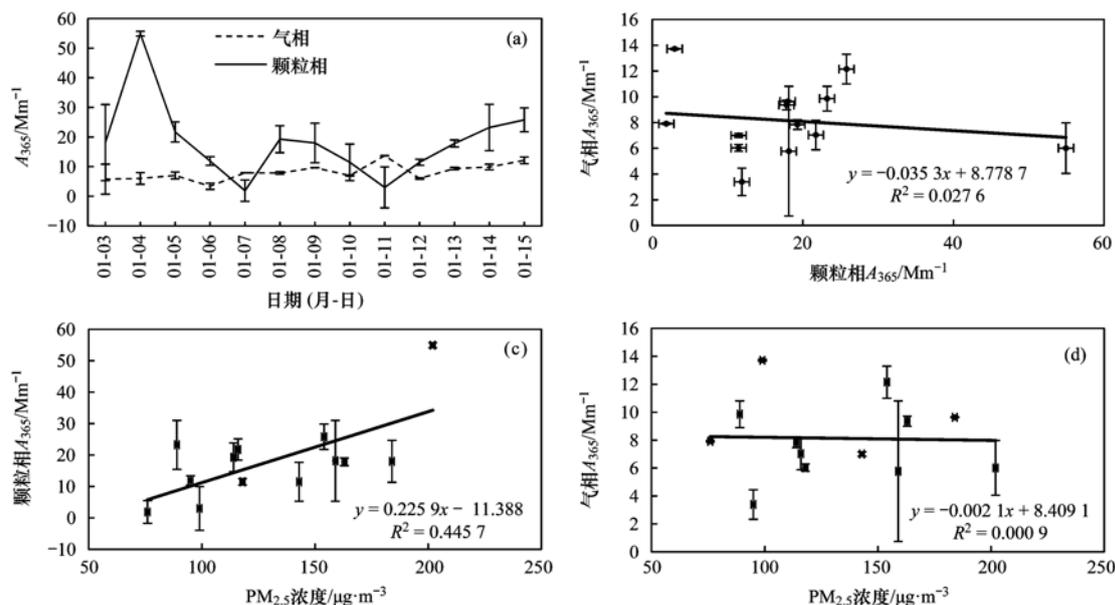


图 3 颗粒相与气相吸光度时间变化曲线及其与 $PM_{2.5}$ 相关性

Fig. 3 Time-varying curve of the absorbance of BrC particulate and gas phases and their correlation with $PM_{2.5}$

BrC 吸光度与大气四要素的相关性如图 4 所示, 吸光度使用波长 365 nm 处的吸光度值. 颗粒相 BrC 与 NO_2 、 SO_2 的判定系数 R^2 分别为 0.48 和 0.46 ($P < 0.01$), 表明其与机动车排放、煤和生物质燃烧即一次来源相关. 然而与 O_3 没有显示出明显的相关性(判定系数 R^2 为 0.08), 表明其二次光化学反应的来源占比很小. 有研究也指出西安市冬季的 OC 来源主要为机动车排放、生物质和燃煤的燃烧^[41,42]. 气相 BrC 与以上各因素的相关性均较低, 表明其来源与颗粒相相比可能有较大差异, 本研究并不能对其来源进行判定.

2.2 大气颗粒相和气相棕碳的发色团组成

平行因子分析的结果如图 5 所示, 可以看出西安冬季大气 BrC 主要含有 3 类荧光组分, 组分 C1 在激发波长 280 nm, 发射波长 320 nm 处存在光谱峰; 组分 C2 在激发波长 250 nm, 发射波长 380 nm 处存在光谱峰, 组分 C3 在激发波长 250 nm, 发射波长 300 nm 处存在光谱峰. 通过对比相关文献结果, 推测发色团 C1 为蛋白质类物质, 发色团 C2 为类腐殖质, 发色团 C3 为酚类物质^[23,25,26], 该结果与其它类似研究结果

较为一致, 例如杨毅等对 2018 年冬季西安市 WSOC 的研究发现类腐殖质和类蛋白为其主要成分^[43].

图 6(a) 和 6(b) 分别为颗粒相与气相 BrC 荧光体积的日变化情况, 图 6(c) 为各组分荧光体积在两相样品中的分布情况. 从荧光体积来看, 颗粒相 BrC 占比 73%, 气相 BrC 占比 27%, 气相占颗粒相的比例为 36%, 而这一部分是以前的研究所忽视的. 两相中各自组分的比例也有很大的差异: 颗粒相 BrC 中类腐殖质含量最高, 占比 41%, 其次是占比 36% 的蛋白质类物质. Huang 等^[41] 的研究也发现西安市 BrC 与多环芳烃的相关系数 R^2 达到 0.9, 说明类腐殖质发色团中应该包含了部分多环芳烃的贡献. 并且多环芳烃大多来自煤和生物质的不完全燃烧, 这也与前述推测的颗粒相 BrC 来源于煤和生物质燃烧相一致. 气相 BrC 中含量最高的是酚类物质, 占比 78%, 酚属于易挥发的物质, 故其在气相中的占比较大. Mohr 等^[44] 定量研究了 5 种硝基酚在 370 nm 处的吸光贡献, 仅为 4%; 而 Desyaterik 等^[45] 对泰山云水样品的分析结果显示其主要由硝基酚和多环芳烃构成, 而且在 300~400 nm 范围贡献了约 50% 的光吸收. 经过以上结果分析可以说明颗粒相和气相 BrC

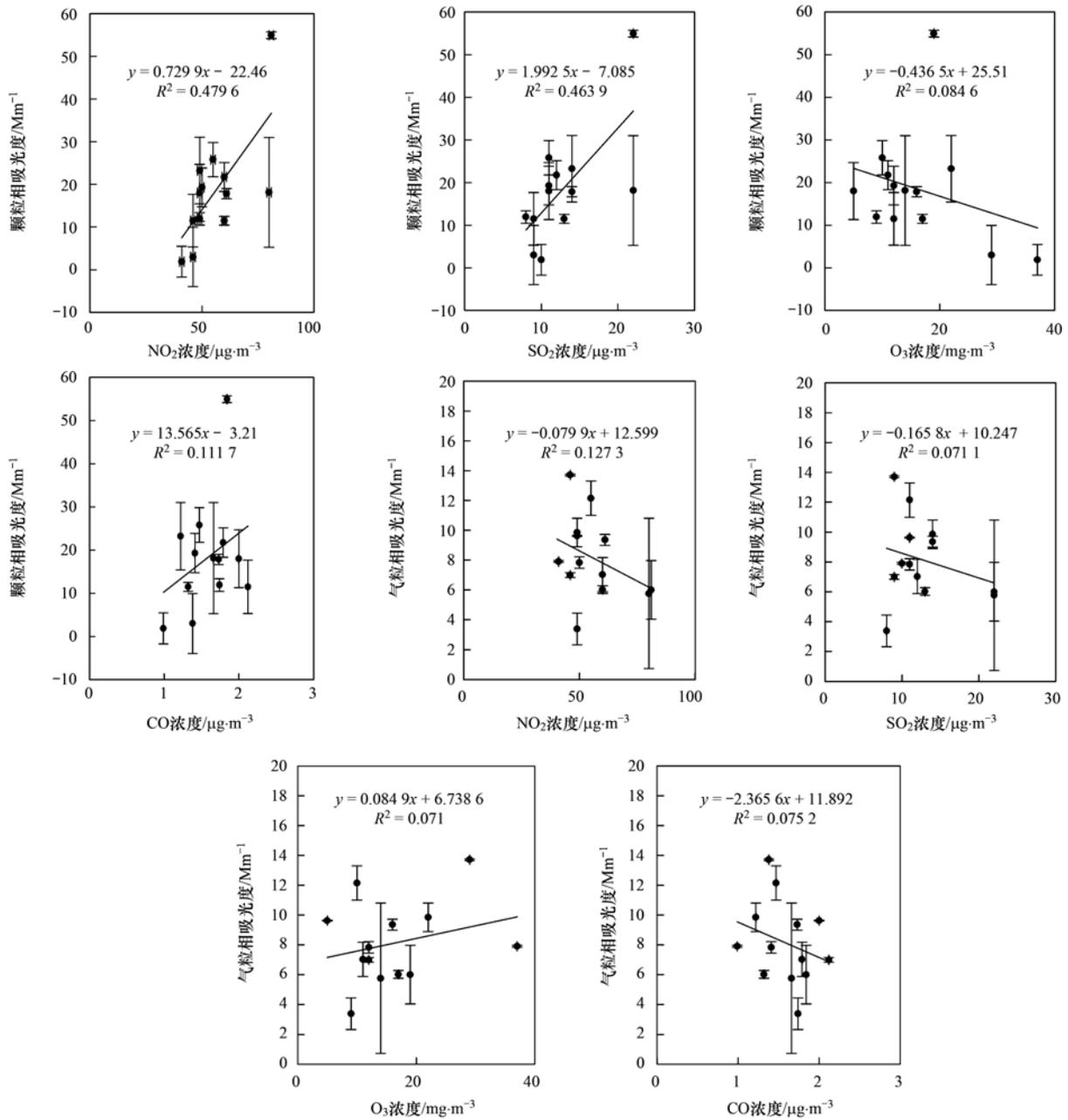


图4 棕碳与 NO₂、SO₂、O₃ 和 CO 的相关性

Fig. 4 Correlation between BrC, NO₂, SO₂, O₃, and CO

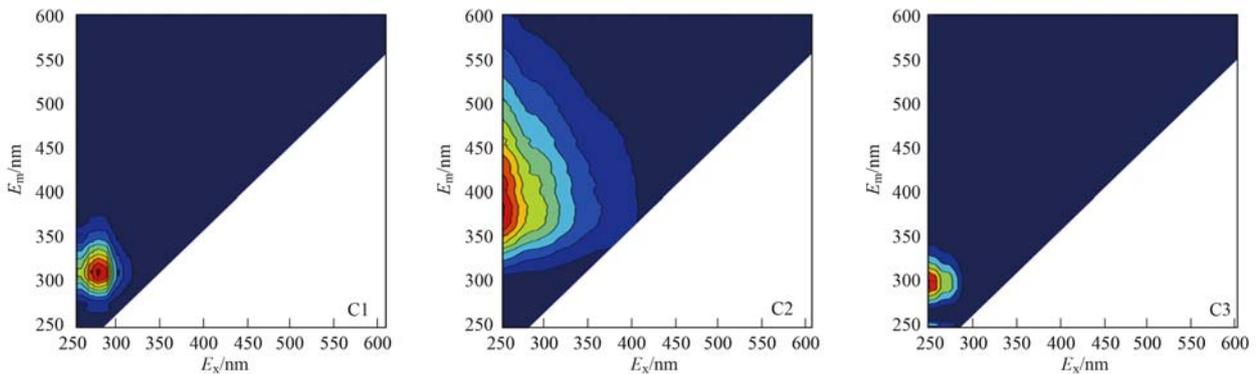


图5 棕碳中的发色团种类

Fig. 5 Fluorescent components of BrC

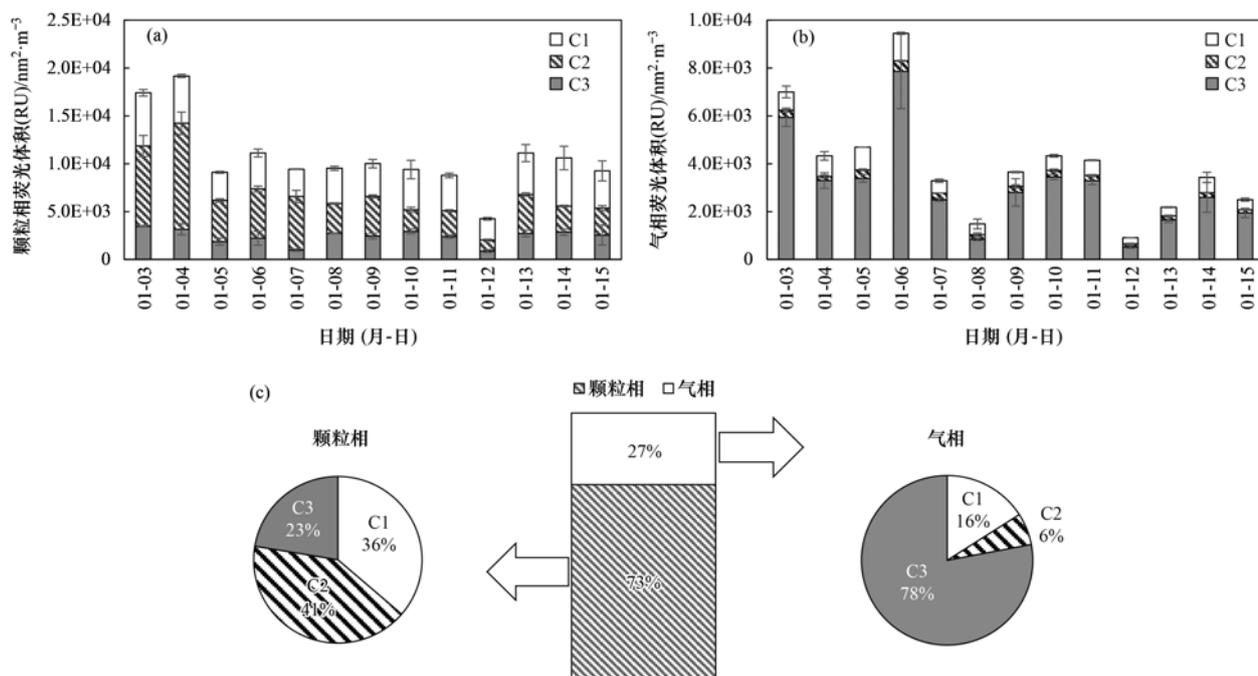


图6 颗粒相与气相棕碳不同组分占比

Fig. 6 Proportions of each component in the BrC particulate and gas phases

的化学组成有很大差异,而且鉴于酚类物质在气相 BrC 中的重要贡献以及气相 BrC 不可忽视的正辐射强迫,将来应该开展对于分子水平上的组成的探究以及来源分析。

经计算颗粒相样品各指数分别为 $FI = 1.68$ 、 $BIX = 1.32$ 和 $HIX = 0.42$,气相分别为 $FI = 1.17$ 、 $BIX = 0.36$ 和 $HIX = 0.02$ 。当 FI 小于 1.4 时样品以外源(陆源)输入为主,大于 1.9 时主要以自生源(生物源)特征为主^[28]; BIX 大于 1.0 时,表明样品主要为自生来源且有机质为新近产生^[29]; HIX 小于 4 时,表示以自生源为主,而且 HIX 值越小,也表明其分子质量越小、芳香性越弱^[30]。所以可以推测本研究获颗粒相 BrC 大部分是本地来源,而且为近期产生,相较而言气相 BrC 大部分是外来源,这也解释了其与气象要素之间的弱相关性,其腐殖化程度和芳香性较颗粒相也更低。另一中国西北城市兰州的研究发现其 3 种指数分别为 $FIX = 1.7$ 、 $BIX = 1.4$ 和 $HIX = 1.2$ 。与其相比可以发现西安地区的有机物腐殖化程度较低,气相样品的荧光指数和生物源指数也较低,颗粒相样品则与兰州较为一致^[46]。

2.3 空气污染程度对发色团的影响

通过相关性分析发现,颗粒相 C2 与 C3 的荧光体积与 $PM_{2.5}$ 浓度有较好的相关性(相关系数 r 分别为 0.47 和 0.53, $P < 0.01$),而气相 C2 与 C3 相应的相关系数为 -0.32 和 -0.05,这个结果基本与吸光度的相关性分析相一致。颗粒相 BrC 与 $PM_{2.5}$ 有较高相关性,而气态 BrC 与之相关性不大,说明颗粒态和

气态 BrC 的浓度和成分可能对空气污染程度具有依赖性,因此本研究分析了空气污染等级分别对气态和颗粒态 BrC 浓度和成分的影响。

采样期间有 4 次空气严重污染天气 [$PM_{2.5}$ 浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 为 159(1 月 3 日)、202(1 月 4 日)、184(1 月 9 日)和 163(1 月 13 日)]。图 7 表示的是不同空气污染程度下 BrC 吸光度和荧光体积的比较,可以看到颗粒相 BrC 在雾-霾期间的吸光度和总荧光体积都有显著增加,气相 BrC 的总荧光体积也有少量增加,吸光度却有少量降低;另外考察这 4 d 严重污染与优良或污染较轻状况下各类发色团的比例可以看到,颗粒相中 C2 的荧光体积在污染严重时比例有所增加,C1 和 C3 则有所降低,这说明雾-霾暴发期间类腐殖质发色团生成或相关来源贡献增加;然而作为对比,气相中相应的 C1、C2 和 C3 在污染严重期间并没有显著变化[见图 7(d)],说明雾-霾发生对气相 BrC 的化学组成和来源并无重大影响。

图 8(a) 为雾-霾期间采样点的气团后向轨迹,图 8(b) 为非雾-霾期间采样点的气团后向轨迹,星标为采样地点,数据来自 NOAA^[47]。可以看到雾-霾期间气团来源 1 的比例从 10.7% 上升到 45.7%,来源 2 从 55.4% 下降到 37.1%,而且与非雾-霾期相比,来源 4 从 16.1% 下降到 0。来源 1 位于西安市以东,在地理上同属于汾渭平原,有研究表明该区域内城市群能源结构相似,冬季 $PM_{2.5}$ 污染较为严重,主要来源为煤燃烧、生物质燃烧以及机动车排

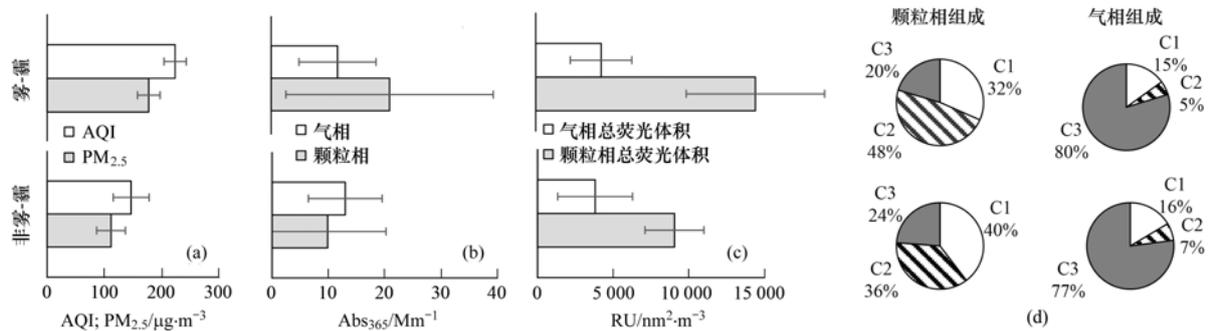


图 7 不同污染程度下吸光性质对比

Fig. 7 Comparison of light absorption properties under different pollution levels

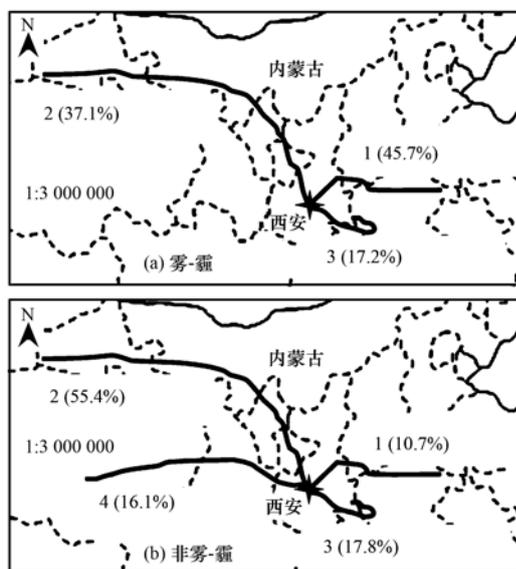


图 8 不同污染程度下后向轨迹

Fig. 8 Backward trajectory under different pollution levels

放^[42,48-50]. 因此当气团来源主要为东部汾渭平原时, 西安的空气质量显著下降, 从发色团的角度来看不仅总荧光体积也呈现上升趋势, 而且类腐殖质发色团的比例也在上升. 煤炭和生物质燃烧排放颗粒物中不仅含有丰富的 BrC, 而且类腐殖质发色团的比例也高^[51], 这一点也验证了东部气团对西安市 PM 中 BrC 总浓度以及腐殖质发色团含量的影响.

3 结论

(1) 西安市冬季 BrC-PP 和 BrC-GP 在 510 nm 和 365 nm 的平均吸光度分别为 $(2.4 \pm 3.4) \text{ Mm}^{-1}$ 和 $(1.9 \pm 1.7) \text{ Mm}^{-1}$ 以及 $(13.8 \pm 7.9) \text{ Mm}^{-1}$ 和 $(8.0 \pm 3.1) \text{ Mm}^{-1}$; BrC-GP 的光吸收在不同波段占比在 30%~50% 之间, 而且波长越长, BrC-GP 的光吸收贡献越大, BrC-GP 的光吸收贡献是不可忽视的.

(2) 相关性分析结果表明, 颗粒相 BrC 与 NO_2 、 SO_2 具有显著相关性, 而与 O_3 没有显示出明显的相关性, 表明颗粒相 BrC 主要与一次来源相关; 与此相比, 气态 BrC 与相关污染物并无显著相关性.

(3) 从荧光体积来看, BrC-PP 约为 BrC-GP 的 3 倍, 而且 BrC-PP 与 BrC-GP 的组成有很大不同, 类腐殖质发色团在 BrC-PP 中占比较高, 达到 41%, 而酚类发色团在 BrC-GP 中占比较高, 达到 78%.

(4) 大气环境质量对 BrC-PP 的影响大于 BrC-GP, BrC-PP 在雾-霾期间的吸光度和总荧光体积都有显著增加, BrC-PP 的类腐殖质发色团在污染严重时占比也更大, 可能受汾渭平原东部气团来源影响; 相反, 不仅 BrC-GP 在雾-霾期间的吸光度和总荧光体积变化不大, 而且其发色团组成也保持基本不变.

参考文献:

- [1] 康晖, 朱彬, 王红磊, 等. 长三角典型站点冬季大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中 OC、EC 污染特征[J]. 环境科学, 2018, 39(3): 961-971. Kang H, Zhu B, Wang H L, *et al.* Characterization and variation of organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) in $\text{PM}_{2.5}$ during the winter in the Yangtze River Delta Region, China[J]. Environmental Science, 2018, 39(3): 961-971.
- [2] Bond T C, Doherty S J, Fahey D W, *et al.* Bounding the role of black carbon in the climate system; a scientific assessment[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2013, 118(11): 5380-5552.
- [3] 闫才青, 郑玫, 张远航. 大气棕色碳的研究进展与方向[J]. 环境科学, 2014, 35(11): 4404-4414. Yan C Q, Zheng M, Zhang Y H. Research progress and direction of atmospheric brown carbon [J]. Environmental Science, 2014, 35(11): 4404-4414.
- [4] Lukács H, Gelencsér A, Hammer S, *et al.* Seasonal trends and possible sources of brown carbon based on 2-year aerosol measurements at six sites in Europe[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2007, 112(D23), doi: 10.1029/2006JD008151.
- [5] Castro L M, Pio C A, Harrison R M, *et al.* Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres; estimation of secondary organic carbon concentrations[J]. Atmospheric Environment, 1999, 33(17): 2771-2781.
- [6] Bond T C. Spectral dependence of visible light absorption by carbonaceous particles emitted from coal combustion [J]. Geophysical Research Letters, 2001, 28(21): 4075-4078.
- [7] 李铸杰, 谭浩波, 郑军. 广州地区大气棕色碳气溶胶光吸收特性[J]. 环境科学, 2019, 40(10): 4364-4371. Li Z J, Tan H B, Zheng J. Optical absorption properties of brown carbon aerosols in Guangzhou [J]. Environmental Science,

- 2019, **40**(10): 4364-4371.
- [8] Bond T C, Bergstrom R W. Light absorption by carbonaceous particles: an investigative review [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2006, **40**(1): 27-67.
- [9] Yang M, Howell S G, Zhuang J, *et al.* Attribution of aerosol light absorption to black carbon, brown carbon, and dust in China—interpretations of atmospheric measurements during EAST-AIRE [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, **9**(6): 2035-2050.
- [10] Andreae M O, Gelencsér A. Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006, **6**(10): 3131-3148.
- [11] Zhang A X, Wang Y H, Zhang Y Z, *et al.* Modeling the global radiative effect of brown carbon: a potentially larger heating source in the tropical free troposphere than black carbon [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2020, **20**(4): 1901-1920.
- [12] Feng Y, Ramanathan V, Kotamarthi V R. Brown carbon: a significant atmospheric absorber of solar radiation? [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**(17): 8607-8621.
- [13] 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.
- [14] Lack D A, Langridge J M. On the attribution of black and brown carbon light absorption using the Ångström exponent [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**(20): 10535-10543.
- [15] Srinivas B, Rastogi N, Sarin M M, *et al.* Mass absorption efficiency of light absorbing organic aerosols from source region of paddy-residue burning emissions in the Indo-Gangetic Plain [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, **125**: 360-370.
- [16] Hammer M S, Martin R V, van Donkelaar A, *et al.* Interpreting the ultraviolet aerosol index observed with the OMI satellite instrument to understand absorption by organic aerosols: implications for atmospheric oxidation and direct radiative effects [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, **16**(4): 2507-2523.
- [17] Chakrabarty R K, Moosmüller H, Chen L W A, *et al.* Brown carbon in tar balls from smoldering biomass combustion [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, **10**(13): 6363-6370.
- [18] Jaoui M, Corse E, Kleindienst T E, *et al.* Analysis of secondary organic aerosol compounds from the photooxidation of *d*-limonene in the presence of NO_x and their detection in ambient PM_{2.5} [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(12): 3819-3828.
- [19] Shapiro E L, Szprengiel J, Sareen N, *et al.* Light-absorbing secondary organic material formed by glyoxal in aqueous aerosol mimics [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, **9**(7): 2289-2300.
- [20] Cheng Y, He K B, Zheng M, *et al.* Mass absorption efficiency of elemental carbon and water-soluble organic carbon in Beijing, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, **11**(22): 11497-11510.
- [21] Qin Y M, Tan H B, Li Y J, *et al.* Chemical characteristics of brown carbon in atmospheric particles at a suburban site near Guangzhou, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, **18**(22): 16409-16418.
- [22] Washenfelder R A, Attwood A R, Brock C A, *et al.* Biomass burning dominates brown carbon absorption in the rural southeastern United States [J]. *Geophysical Research Letters*, 2015, **42**(2): 653-664.
- [23] Yuan J F, Huang X F, Cao L M, *et al.* Light absorption of brown carbon aerosol in the PRD region of China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, **16**(3): 1433-1443.
- [24] Cook R L, Birdwell J E, Lattao C, *et al.* A multi-method comparison of Atchafalaya Basin surface water organic matter samples [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2009, **38**(2): 702-711.
- [25] Murphy K R, Stedmon C A, Waite T D, *et al.* Distinguishing between terrestrial and autochthonous organic matter sources in marine environments using fluorescence spectroscopy [J]. *Marine Chemistry*, 2008, **108**(1-2): 40-58.
- [26] Hecobian A, Zhang X, Zheng M, *et al.* Water-soluble organic aerosol material and the light-absorption characteristics of aqueous extracts measured over the Southeastern United States [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, **10**(13): 5965-5977.
- [27] Lawaetz A J, Stedmon C A. Fluorescence intensity calibration using the Raman scatter peak of water [J]. *Applied Spectroscopy*, 2009, **63**(8): 936-940.
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] Cheng Z Z, Khairallah M A, Yu Z H, *et al.* Evolution of the light-absorption properties of combustion brown carbon aerosols following reaction with nitrate radicals [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2020, **54**(7): 849-863.
- [32] Chen Y F, Ge X L, Chen H, *et al.* Seasonal light absorption properties of water-soluble brown carbon in atmospheric fine particles in Nanjing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2018, **187**: 230-240.
- [33] Li Z J, Tan H B, Zheng J, *et al.* Light absorption properties and potential sources of particulate brown carbon in the Pearl River Delta region of China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, **19**(18): 11669-11685.
- [34] Lei Y L, Shen Z X, Wang Q Y, *et al.* Optical characteristics and source apportionment of brown carbon in winter PM_{2.5} over Yulin in Northern China [J]. *Atmospheric Research*, 2018, **213**: 27-33.
- [35] Cheng Y, He K B, Du Z Y, *et al.* The characteristics of brown carbon aerosol during winter in Beijing [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, **127**: 355-364.
- [36] 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.
- [37] Xie X C, Chen Y F, Nie D Y, *et al.* Light-absorbing and fluorescent properties of atmospheric brown carbon: a case study in Nanjing, China [J]. *Chemosphere*, 2020, **251**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126350.
- [38] Shen Z X, Lei Y L, Zhang L M, *et al.* Methanol extracted brown

- carbon in PM_{2.5} over Xi'an, China; seasonal variation of optical properties and sources identification [J]. *Aerosol Science and Engineering*, 2017, **1**(2): 57-65.
- [39] 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.
- [40] 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.
- [41] Huang R J, Yang L, Cao J J, *et al.* Brown carbon aerosol in urban Xi'an, Northwest China; the composition and light absorption properties [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(12): 6825-6833.
- [42] 牟臻, 陈庆彩, 王羽琴, 等. 西安市 PM_{2.5} 中碳质气溶胶污染特征 [J]. *环境科学*, 2019, **40**(4): 1529-1536.
Mu Z, Chen Q C, Wang Y Q, *et al.* Characteristics of carbonaceous aerosol pollution in PM_{2.5} in Xi'an [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(4): 1529-1536.
- [43] 杨毅, 张亚楠, 刘焕武, 等. 西安市冬季 PM_{2.5} 中 WSOC 的光谱特性和来源解析 [J]. *环境科学*, 2020, **41**(9): 3924-3931.
Yang Y, Zhang Y N, Liu H W, *et al.* Spectral characteristics and source analysis of WSOC of PM_{2.5} in Winter of Xi'an [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(9): 3924-3931.
- [44] Mohr C, Lopez-Hilfiker F D, Zotter P, *et al.* Contribution of nitrated phenols to wood burning brown carbon light absorption in detling, United Kingdom during winter time [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(12): 6316-6324.
- [45] Desyaterik Y, Sun Y, Shen X H, *et al.* Speciation of "brown" carbon in cloud water impacted by agricultural biomass burning in eastern China [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2013, **118**(13): 7389-7399.
- [46] 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.
- [47] Rolph G, Stein A, Stunder B. Real-time environmental applications and display system: READY [J]. *Environmental Modelling & Software*, 2017, **95**: 210-228.
- [48] 王圣, 徐静馨, 孙雪丽, 等. 汾渭平原采暖期与非采暖期大气环境质量时空变化特征研究 [J]. *环境污染与防治*, 2019, **41**(12): 1451-1458.
Wang S, Xu J X, Sun X L, *et al.* Spatial-temporal variation characteristics of air pollution in Fenwei Plain during heating and non-heating seasons [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2019, **41**(12): 1451-1458.
- [49] 李雁宇, 李杰, 杨文夷, 等. 2018 年汾渭平原及其周边地区大气颗粒物的传输特征 [J]. *环境科学学报*, 2020, **40**(3): 779-791.
Li Y Y, Li J, Yang W Y, *et al.* Transport characteristics of atmospheric particulates in Fenwei Plain and its surrounding regions in 2018 [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, **40**(3): 779-791.
- [50] 黄小刚, 邵天杰, 赵景波, 等. 汾渭平原 PM_{2.5} 浓度的影响因素及空间溢出效应 [J]. *中国环境科学*, 2019, **39**(8): 3539-3548.
Huang X G, Shao T J, Zhao J B, *et al.* Influence factors and spillover effect of PM_{2.5} concentration on Fen-wei Plain [J]. *China Environmental Science*, 2019, **39**(8): 3539-3548.
- [51] Chen Q C, Li J W, Hua X Y, *et al.* Identification of species and sources of atmospheric chromophores by fluorescence excitation-emission matrix with parallel factor analysis [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **718**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.137322.

CONTENTS

Industrial Emission Characteristics and Control Countermeasures of VOCs in Chinese Rapid Economic Development Areas	MENG Bo-wen, LI Yong-bo, MENG Jing, <i>et al.</i>	(1023)
VOCs Emission Inventory and Variation Characteristics of Artificial Sources in Hubei Province in the Yangtze River Economic Belt	DAI Ling-wen, MENG Jing, LI Qian-qian, <i>et al.</i>	(1039)
Sources and Distribution Characteristics of HCBd in Rapid Economic Development Areas	TAO Yu-ming, MENG Jing, LI Qian-qian, <i>et al.</i>	(1053)
Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soil of China (2000-2020): Temporal and Spatial Distribution, Influencing Factors	MA Yan, CHENG Lu, RUAN Zi-yuan, <i>et al.</i>	(1065)
Relationships Between Microplastic and Surrounding Soil in an E-Waste Zone of China	CHAI Bing-wen, YIN Hua, WEI Qiang, <i>et al.</i>	(1073)
Analysis of the Spatial Distribution of Heavy Metals in Soil from a Coking Plant and Its Driving Factors	GU Gao-quan, WAN Xiao-ming, ZENG Wei-bin, <i>et al.</i>	(1081)
Source Apportionment and Spatial Distribution Simulation of Heavy Metals in a Typical Petrochemical Industrial City	SUN Xue-fei, ZHANG Li-xia, DONG Yu-long, <i>et al.</i>	(1093)
Heavy Metal Contents of Soil and Surface Dust and Its Ecological Risk Analysis in a Multifunctional Industrial Park	ZENG Wei-bin, GU Gao-quan, WAN Xiao-ming, <i>et al.</i>	(1105)
Geochemical Patterns and Source Analysis of Soil Heavy Metals in an Iron and Manganese Ore Area of Longyan City	WANG Rui, CHEN Nan, ZHANG Er-xi, <i>et al.</i>	(1114)
Application Case of Accurate Site Investigation with Life-Cycle Conceptual Site Model Development	LI Pei-zhong, WU Nai-jin, WANG Hai-jian, <i>et al.</i>	(1123)
Levels and Risk Assessment of Short and Medium-Chain Chlorinated Paraffins in Soil from Paper Mill Area	ZHANG Pei-xuan, GAO Li-rong, SONG Shi-jie, <i>et al.</i>	(1131)
Characterization and Health Risks of PCDD/Fs, PCBs, and PCNs in the Soil Around a Typical Secondary Copper Smelter	HU Ji-cheng, WU Jing, XU Chen-yang, <i>et al.</i>	(1141)
Effect of Citric Acid and Phosphorus Coexistence on Cadmium Adsorption by Soil	SONG Zi-teng, ZUO Ji-chao, HU Hong-qing, <i>et al.</i>	(1152)
Uptake and Accumulation of Cadmium and Zinc by Two Energy Grasses; A Field Experiment	ZHENG Rui-lun, SHI Dong, LIU Wen-ju, <i>et al.</i>	(1158)
Bioaccumulation and Translocation Characteristics of Heavy Metals in a Soil-Maize System in Reclaimed Land and Surrounding Areas of Typical Vanadium-Titanium Magnetite Tailings	SUN Hou-yun, WEI Xiao-feng, SUN Xiao-ming, <i>et al.</i>	(1166)
Cd Accumulation Characteristics in Different Populations of <i>Hylotelephium spectabile</i> Under Salt Stress	GUO Jun-mei, YANG Jun-xing, YANG Jun, <i>et al.</i>	(1177)
Effect of Water Regimes on Pb and Cd Immobilization by Biochar in Contaminated Paddy Soil	TANG Jia-qing, ZHANG Xu, HUANG Guo-yong, <i>et al.</i>	(1185)
Effects of Chitosan-modified Biochar on Formation of Methylmercury in Paddy Soils and Its Accumulation in Rice	YANG Xue-ling, WANG Ming-xing, XU Guo-min, <i>et al.</i>	(1191)
Effects of Chromium Pollution on Soil Bacterial Community Structure and Assembly Processes	YU Hao, AN Yi-jun, JIN De-cai, <i>et al.</i>	(1197)
Analysis of Changes and Factors Influencing Air Pollutants in the Beijing-Tianjin-Hebei Region During the COVID-19 Pandemic	ZHAO Xue, SHEN Nan-chi, LI Ling-jun, <i>et al.</i>	(1205)
Impact of Pollutant Emission Reduction on Air Quality During the COVID-19 Pandemic Control in Early 2020 Based on RAMS-CMAQ	LIU Hou-feng, XU Wei, WEI Min, <i>et al.</i>	(1215)
Light-absorbing Properties and Sources of PM _{2.5} Organic Components at a Suburban Site in Northern Nanjing	SHANG Yue, YU Huan, MAO Yu-hao, <i>et al.</i>	(1228)
Pollution Characteristics and Chromophore Types of Brown Carbon in Xi'an	CHEN Qian, CHEN Qing-cai, <i>et al.</i>	(1236)
Source and Health Risk Assessment of PM _{2.5} -Bound Metallic Elements in Road Dust in Zibo City	GUO Qing-yuan, BAI Wen-yu, ZHAO Xue-yun, <i>et al.</i>	(1245)
Health Benefit Assessment of PM _{2.5} Pollution Control in Beijing	DU Pei, WANG Jian-zhou, <i>et al.</i>	(1255)
Seasonal Characteristics of Air Pollutant Sources and Transport Pathways in Xining City	LIU Na, YU Ye, MA Xue-qian, <i>et al.</i>	(1268)
Concentrations and Patterns of Atmospheric Particulate Nitrogen and Phosphorus During Different Weather Conditions in Qingdao Coastal Region	YUAN Gang, QI Jian-hua, DING Xue, <i>et al.</i>	(1280)
Characterization of Volatile Organic Compounds (VOCs) Using Mobile Monitoring Around the Industrial Parks in the Yangtze River Delta Region of China	WANG Hong-li, GAO Ya-qin, JING Sheng-ao, <i>et al.</i>	(1298)
Characteristics and Cause Analysis of Heavy Air Pollution in a Mountainous City During Winter	LIU Zhuo-cheng, NIU Yue-yuan, WU Jing, <i>et al.</i>	(1306)
Gridded Emission Inventories of Major Criteria Air Pollutants and Source Contributions in Lan-Bai Metropolitan Area, Northwest China	WANG Wen-peng, WANG Zhan-xiang, LI Ji-xiang, <i>et al.</i>	(1315)
VOCs Removal and Emission Monitoring of Beijing Bulk Gasoline Terminals in 2012-2019	HUA Lan-ying, CUI Tong, LI Jin-xiang, <i>et al.</i>	(1328)
Emission Inventory of Air pollutants for the Harmless Treatment of Municipal Solid Waste	MA Zhan-yun, JIANG Yu-cong, REN Jia-xue, <i>et al.</i>	(1333)
Response of Bacteriophage Polymers to Hypoxic Conditions in the Surface Sediments of the Yangtze Estuary and Its Adjacent Areas	YIN Mei-ling, DUAN Li-qin, SONG Jin-ming, <i>et al.</i>	(1343)
Human Health Risk Assessment of Phenol in Poyang Lake Basin	XU Qian-yun, AI Shun-hao, GAO Xiang-yun, <i>et al.</i>	(1354)
Spatial-Temporal Variation of Water Environment Quality and Pollution Source Analysis in Hengshui Lake	LIU Wei-wei, GUO Zi-liang, WANG Da-an, <i>et al.</i>	(1361)
Composition and Distribution Characteristics of Microplastics in Danjiangkou Reservoir and Its Tributaries	PAN Xiong, LIN Li, ZHANG Sheng, <i>et al.</i>	(1372)
Temporal and Spatial Evolution of Storm Runoff and Water Quality Assessment in Jinpen Reservoir	HUANG Cheng, HUANG Ting-lin, LI Yang, <i>et al.</i>	(1380)
Influence of Storm Runoff on the Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) in a Drinking Water Reservoir During the Flood Season	LI Cheng-yao, HUANG Ting-lin, WEN Cheng-cheng, <i>et al.</i>	(1391)
Distribution Characteristics of Carbon, Nitrogen, and Phosphorus Bearing Pollutants in the Ancient Town Rivers of Suzhou	BAI Dong-rui, ZHANG Tao, CHEN Tan, <i>et al.</i>	(1403)
Chemical Characteristics and Causes of Groups Water in Niangziguan Spring	TANG Chun-lei, ZHAO Chun-hong, SHEN Hao-yong, <i>et al.</i>	(1416)
Adsorption Behavior of Phosphate by CaO ₂ Remolded Sediment	XU Chu-tian, LI Da-peng, WANG Zi-liang, <i>et al.</i>	(1424)
Nitrogen and Phosphorus Removal in Surface Flow Constructed Wetland Planted with <i>Myriophyllum elatinoide</i> s Treating Swine Wastewater in Subtropical Central China	WANG Li-sha, LI Xi, LI Yu-yuan, <i>et al.</i>	(1433)
Accelerated Degradation of Aqueous Recalcitrant Iodinated Contrasting Media Using a UV/SO ₃ ²⁻ Advanced Reduction Process	LIU Zi-qi, QIU Fu-guo, LAI Man-ting, <i>et al.</i>	(1443)
Degradation of Dye Rhodamine B by Solar Thermally Activated Persulfate	MA Meng, XU Lu, JIN Xin, <i>et al.</i>	(1451)
One-step Preparation of Lanthanum-Magnesium Ferrite and Its Phosphate Adsorption Capacity in Aqueous Solutions	BAI Run-ying, SONG Bo-wen, ZHANG Yu, <i>et al.</i>	(1461)
Pollutant Removal Efficiency of Different Units Along a Mature Landfill Leachate Treatment Process in a Membrane Biological Reactor-Nanofiltration Combined Facility	SHAO Li-ming, DENG Ying-tao, QIU Jun-jie, <i>et al.</i>	(1469)
Biological Conversion Mechanism of Sulfate Reduction Ammonium Oxidation in ANAMMOX Consortia	BI Zhen, DONG Shi-yu, HUANG Yong, <i>et al.</i>	(1477)
Microbial Community Structure of Waste Water Treatment Plants in Different Seasons	HE Yun, LI Kui-xiao, WANG Jia-wei, <i>et al.</i>	(1488)
Organ-Specific Accumulation and Toxicokinetics of Ephedrine in Adult Zebrafish (<i>Danio rerio</i>)	YIN Xing-xing, GUO Chang-sheng, DENG Yang-hui, <i>et al.</i>	(1496)
Characteristics and Evaluation of Soil Rare Earth Element Pollution in the Bayan Obo Mining Region of Inner Mongolia	WANG Zhe, ZHAO Ying-chen, LUO Yi-fei, <i>et al.</i>	(1503)
Factors Affecting the Translocation and Accumulation of Cadmium in a Soil-Crop System in a Typical Karst Area of Guangxi Province, China	MA Hong-hong, PENG Min, GUO Fei, <i>et al.</i>	(1514)
Effects of Superparamagnetic Nanomaterials on Soil Microorganisms and Enzymes in Cadmium-Contaminated Paddy Fields	FANG Dan-dan, ZHANG Li-zhi, WANG Qiang, <i>et al.</i>	(1523)
Effects of Water Management and Silicon Application on Iron Plaque Formation and Uptake of Arsenic and Cadmium by Rice	CHEN Jia, ZHAO Xiu-lan, <i>et al.</i>	(1535)
Biological Effect of Tetracycline Antibiotics on a Soil-Lettuce System and Its Migration Degradation Characteristics	WANG Wei-zhong, CHI Sun-lin, XU Wei-hong, <i>et al.</i>	(1545)
Effect of Plastic Film Mulching on Methane and Nitrous Oxide Emissions from the Ridges and Furrows of a Vegetable Field	XIONG Wei-xia, JIANG Chang-sheng, ZHAO Zhong-jing, <i>et al.</i>	(1559)
Effects of Biochar and Straw on Soil N ₂ O Emission from a Wheat Maize Rotation System	TANG Zhan-ming, LIU Xing-ren, ZHANG Qing-wen, <i>et al.</i>	(1569)
Overview on Habitat Monitoring Methods Under Watershed Ecological Space Management	YIN Kun, LIU Hai-jiang, WANG Guang, <i>et al.</i>	(1581)