

刘佳文,王启元,张倩,等.重污染期间大气类腐殖质来源与光学特性研究[J].中国环境科学,2025,45(4):1789-1798.

Liu J W, Wang Q Y, Zhang Q, et al. Research on the Sources and Optical Properties of Atmospheric Humic-Like Substances during Heavy Pollution Periods [J]. China Environmental Science, 2025,45(4):1789-1798.

重污染期间大气类腐殖质来源与光学特性研究

刘佳文^{1,2},王启元²,张倩^{1*},王锦²,李常艳²,孙力^{3,4} (1.西安建筑科技大学环境与市政工程学院,陕西西安 710055; 2.中国科学院地球环境研究所,陕西西安 710061; 3.江苏省环境科学研究院,江苏省环境工程重点实验室,江苏南京 210036; 4.南京信息工程大学环境科学与工程学院,江苏省大气环境监测与污染控制高技术重点实验室/江苏省大气环境与装备技术协同中心,江苏南京 210044)

摘要: 联合固相萃取法和热光法分别获取西安市重污染事件期间高时间分辨率 PM_{2.5} 中不同极性的 HULIS 及其 HULIS 的碳含量(HULIS-C),并使用配备液体波导毛细管流通池(LWCC)的紫外-可见分光光度计分析 HULIS 的吸光特性,同时结合正定矩阵因子分解模型(PMF)解析对 HULIS 进行来源解析.结果表明,中性 HULIS(HULIS-n)的平均质量浓度(6.6±2.6)μg/m³,高于酸性 HULIS(HULIS-a)(3.7±3.5)μg/m³,分别约占 OC 的 30%、18%,说明重污染期间 HULIS 的污染比较严重.HULIS-n 的吸光系数(AAE、E₂/E₃ 和 MAE₃₆₅)均分别大于 HULIS-a,表明 HULIS-n 比 HULIS-a 包含更多的共轭、芳香族结构且具有更强的吸光性,对大气能见度的影响也更为显著.污染源分析显示,HULIS-n 和 HULIS-a 的源贡献存在明显差异.HULIS-n 主要来源包括二次源、燃煤源、机动车源等,而 HULIS-a 的二次源和燃煤源贡献较高,机动车源和生物质燃烧源贡献为零,工业源贡献显著高于 HULIS-n.

关键词: 类腐殖质; 雾霾; 来源解析; 污染成因

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)04-1789-10

Research on the sources and optical properties of atmospheric humic-like substances during heavy pollution periods. LIU Jia-wen^{1,2}, WANG Qi-yuan², ZHANG Qian^{1*}, WANG Jin², LI Chang-yan², SUN Li^{3,4} (1.School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2.Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710061, China; 3.Jiangsu Province Key Laboratory of Environmental Engineering, Jiangsu Province Environmental Science Research Institute, Nanjing 210036, China; 4.Jiangsu Province High-Tech Key Laboratory for Atmospheric Environmental Monitoring and Pollution Control, Jiangsu Province Collaborative Center for Atmospheric Environment and Equipment Technology, School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China). *China Environmental Science*, 2025,45(4): 1789~1798

Abstract: The solid-phase extraction method and the thermal-optical method were combined to obtain different polar HULIS and the carbon content of HULIS (HULIS-C) in PM_{2.5} with high temporal resolution during the heavy pollution event in Xi'an. The light absorption characteristics of HULIS were analyzed using a UV-Vis spectrophotometer equipped with a liquid waveguide capillary cell (LWCC), and the positive matrix factorization model (PMF) was used to analyze the sources of HULIS. At the same time, the source of HULIS is combined with the positive matrix factorization model (PMF). The results showed that the average mass concentration of neutral HULIS (HULIS-n) (6.6±2.6)μg/m³ was higher than that of acidic HULIS (HULIS-a) (3.7±3.5)μg/m³, accounting for approximately 30% and 18% of OC, respectively, indicating severe HULIS pollution during heavy pollution periods. The absorption coefficients (AAE, E₂/E₃, and MAE₃₆₅) of HULIS-n were all greater than those of HULIS-a, suggesting that HULIS-n contains more conjugated and aromatic structures and has stronger light-absorbing properties, with a more significant impact on atmospheric visibility. The source analysis revealed clear differences in the contributions of HULIS-n and HULIS-a. The primary sources of HULIS-n included secondary sources, coal combustion, motor vehicle emissions., while the contributions of secondary sources and coal combustion were higher for HULIS-a.

Key words: humic-like substances (HULIS); haze; source apportionment; pollution cause

大气中的棕色碳(BrC)在近紫外波长(300~400nm)处具有显著的吸光特性,并表现出明显的波长依赖性.随着波长从可见光区域到紫外光区域,其光吸收能力急剧增强,这一特性对辐射强迫和气候

收稿日期: 2024-09-24

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFF0802501);陕西省重点研发计划项目(2022ZDLSF06-07)

* 责任作者, 副教授, zhangqian2018@xauat.edu.cn

变化产生了重要影响^[1-2]。BrC 是一种基于光学性质的定义,是所有吸光物质的总称。类腐殖质(HULIS)作为 BrC 的重要组成部分,因其在大气化学和气候影响中的关键作用而被广泛研究^[3-4]。HULIS 是一类广泛存在于大气中的有机物,通常被认为是水溶性有机碳(WSOC)的疏水部分^[5]。HULIS 在化学结构和光谱特性上类似于天然腐殖酸,但其平均分子量更小、芳香部分含量更低、表面活性更高^[6-7]。大气中的 HULIS 既可以直接通过一次排放源释放产生^[6,8-9],也可以通过复杂的大气化学反应生成^[10]。HULIS 在大气化学和气候系统中发挥着重要角色,尤其是其在雾霾现象中的吸光性,对环境和人类健康产生深远影响^[11-13]。

雾霾作为一种严重的大气污染事件,近年来在京津冀、汾渭平原、长三角等多个区域频繁出现,特别是在工业化和城市化快速发展的地区^[14-17]。由于地理位置和产业结构的特点,西安市在 2023 年 168 个重点城市中空气质量排名倒数第五,同样面临严重的雾霾问题^[18]。先前研究表明,在雾霾期间, HULIS 的浓度增幅明显,通过吸收和散射太阳辐射,显著影响大气颗粒物(PM)的光学性质^[11]。HULIS 的吸光性质与其分子结构密切相关,尤其是含有共轭双键和芳香环的化合物,使得 HULIS 在紫外和可见光区域具有较强的吸光能力^[11-19]。此外, HULIS 分子结构还受到大气相对湿度、PM 浓度和其他化学组成等影响,发生一系列老化演化反应,导致吸光增强或减弱。此外,由于当前对西安地区,特别是重污染期间 HULIS 的分子及吸光演化过程研究鲜有报道,导致重污染期间 PM 污染成因更为复杂难辨。

HULIS 的来源复杂多样,包括生物质燃烧、化石燃料燃烧、工业排放、机动车尾气和二次生成过程等^[6,8,10,16,20-21]。虽然不同来源的 HULIS 贡献尚未被量化,但生物质燃烧已被证明是 HULIS 的主要来源之一^[22]。研究表明^[23],冬季 HULIS 的主要来源是生物质燃烧,其对 HULIS 质量浓度的贡献达 39%^[22]。在我国北方,冬季供暖需求导致煤炭燃烧也是 HULIS 的重要来源,其中煤炭烟气产生的 HULIS-C 占 WSOC 的 45.5%^[24]。此外,车辆排放^[25]和烟尘氧化^[24-26]也被认为是 HULIS 的来源。此外,生物源前体物质(如异戊二烯、 α -蒎烯)和人

为源前体物质(如甲苯、萘、儿茶酚、乙二醛)通过气相、液相、非均相氧化反应也会促进 BrC 的形成。硝基芳香族化合物被鉴定为二次 BrC 的主要成分^[27-29]。前人研究表明,通过多环芳烃(PAHs)如萘和蒽的羟基化、醌衍生物的自氧化会形成复杂的 HULIS^[30]。在重污染时期,这些来源的贡献比例可能会发生变化,从而影响 HULIS 的化学组成和光学特性。研究表明,在冬季清洁期 HULIS 主要受生物质燃烧影响,而污染期主要受二次反应影响^[31]。例如,生物质燃烧产生的 HULIS 通常含有较多的酚类和多环芳烃,而交通尾气则可能贡献更多的含氧和含氮的有机化合物^[27]。尽管目前对于 HULIS 的总体特征、来源及其示踪物的研究已经取得了一定的进展,但关于更进一步的两种极性 HULIS,即中性 HULIS(HULIS-n)和酸性 HULIS(HULIS-a)的来源、形成机制、分子组成等方面的研究还远远不够。

为此,本研究以西安市 2020 年冬季污染时期为对象,开展 HULIS 的吸光性质及其来源分析。通过分析不同污染程度下、不同性质 HULIS 浓度水平及其光学特性演变特征,揭示其在大气污染过程中的作用机制。同时,结合化学组分特征并使用正定矩阵因子分解模型(PMF)对 HULIS 进行来源解析,实现 HULIS 的来源定量。希望可以更好地理解 HULIS-n 和 HULIS-a 在大气中的行为,以及它们对环境污染的影响,从而为制定更有效的污染控制和环境保护策略提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

采样地点位于关中国家野外站子观测场,采样位置距离地面约为 10m。该区域为城市大气混合区域,周围环绕着教育、商业和住宅区,高峰期交通流量较大。采样点 2km 范围内有印刷、制药及机械制造企业,是典型的城市大气观测代表点。

采样时间为 2019 年 12 月 31 日~2020 年 1 月 7 日。使用切割头为 PM_{2.5}、流量为 1.13m³/min 的大流量采样器(TE-6070, Tisch, NY, USA),每个样品的采集时间为 4h, 1d 采集 6 个样品,采样时段分别为凌晨 0:00~4:00、4:00~8:00、8:00~12:00、12:00~16:00、16:00~20:00、20:00~24:00。按照污染阶段划分后(详

见 2.1 节),2019 年 12 月 31 日 00:00~2020 年 1 月 1 日 04:00 为清洁期;2020 年 1 月 1 日 08:00~2020 年 1 月 2 日 12:00 为污染上升阶段;2020 年 1 月 2 日 16:00~2020 年 1 月 5 日 04:00 为污染高峰阶段;2020 年 1 月 5 日 08:00~2020 年 1 月 6 日 20:00 为污染消散阶段.其中 HULIS 的分离提取及吸光特性的研究时段为 2020 年 1 月 1 日~1 月 6 日.在采样前,将石英纤维过滤膜在 800℃ 的马弗炉中预烘烤 5h 以去除残留的含碳物质,然后在恒温恒湿箱中放置 24h 后进行称量.使用微量天平(LA130S-F 赛多利斯电子天平)称量 PM_{2.5} 质量,初次称量后,再在恒温恒湿箱中放置 24h 进行第二次称量,直到两次称量误差小于 0.002g.装载样品的滤膜被包裹在已烘烤的铝箔中,并储存在冰箱中,直到进一步分析.采样期间同步收集现场空白,并按照与 PM_{2.5} 样品相同的程序进行保存和分析.

1.2 样品提取与分析

取部分样品滤膜,加入 5mL 超纯水,超声萃取 30min,然后使用 0.22μm 四聚氟乙烯滤头(PTFE)过滤,得到水溶性有机物(W SOM).使用 0.01mol/L HCl 将 WSOM 的 pH 值调节至约 7,然后通过 Oasis HLB 柱(Oasis HLB,30μm,60mg/cartridge; Waters, Milford, MA, USA)进行净化.最后一滴液体滴完后,用超纯水淋洗柱子,再使用氮气流干燥.干燥后,用 2% 氨甲醇溶液洗脱吸附物质,得到中性的类腐殖质(HULIS-n);将上一步柱子流出液体收集,并用 0.1mol/L HCl 调节 pH 值至约 2,通过另一个 Oasis HLB 柱(Oasis HLB,30μm,60mg/cartridge; Waters, Milford, MA, USA)净化,经超纯水淋洗和氮气流干燥后,用甲醇洗脱吸附物质,得到酸性的类腐殖质(HULIS-a).提取分离得到的 HULIS 利用氮气吹干,避光保存于 2~5℃ 的冰箱中,测试前用超纯水重新溶解.

将 HULIS 样品复溶至 500μL,取出 20μL 样品,注射到空白滤膜上,使用美国 DRI Model 2001A 型热/光碳分析仪对类腐殖质碳(HULIS-C)进行定量分析.HULIS-C 定义为: HULIS-C=OC1+OC2+OC3+OC4+OP.此外,本研究中将中性和酸性的 HULIS 样品中的碳浓度分别统一表示为 HULIS-n 和 HULIS-a.

采用 USB2000+UV-vis 光谱仪测量 HULIS 在

紫外可见区的光吸收,该光谱仪配备了 100cm 长的液体波导毛细管池(LWCC-3100,World Precision Instruments,Sarasota,FL,USA).仪器的检出限为 0.01Mm⁻¹.使用公式(1)计算样品的吸收系数(b_{abs_λ}):

$$b_{\text{abs}_\lambda} = (A_\lambda - A_{700}) \times \frac{V}{V_a \times L} \times \ln(10) \quad (1)$$

式中: A_{700} 为样品在 700nm 处的吸光度,Mm⁻¹,用于校准基线偏差; V_1 为提取样品所用的溶剂体积,mL; V_a 为样品的空气采样体积,m³;L 为光学路径的长度,1m.

利用 Ångström 指数(AAE)表征 HULIS 的光吸收能力与波长的关系^[6]:

$$b_{\text{abs}_\lambda} = K \times \lambda^{-\text{AAE}} \quad (2)$$

式中: b_{abs_λ} 为样品的光吸收系数,Mm⁻¹;K 为常数.

HULIS 单位质量的光吸收能力可以用 365nm 处的质量吸收效率(MAE)值(m²/g)来表征:

$$\text{MAE}_{365} = \frac{b_{\text{abs}_\lambda}}{C_{\text{HULIS}}} \quad (3)$$

式中: b_{abs_λ} 是对应波长 λ nm 处的吸收系数,Mm⁻¹;C_{HULIS} 是样品的 HULIS 浓度,μg/m³.

$E_2/E_3(E_{250}/E_{365})$ 是 HULIS 溶液在 250nm 的吸光度(A_{250})和 365nm 吸光度(A_{365})的比值,常用来评估天然有机物的腐殖化程度.计算公式如下^[24]:

$$E_2 / E_3 = A_{250} / A_{365} \quad (4)$$

1.3 常规化学组分分析

水溶性离子(Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺、Na⁺、K⁺、Ca²⁺和 Mg²⁺)和左旋葡聚糖采用 Metrohm 940 型离子色谱仪(IC, Metrohm, Switzerland)进行定量分析.取 2.01cm² 直径的滤膜,放入离心管中加入 8mL 超纯水,超声 2 次,每次超声 30min,然后放入摇床继续振荡 60min 后进行检测.利用 DOSINO 梯度洗脱程序(100mmol/L NaOH 22min+200mmol/L NaOH 10min)进行样品中糖类的分离及分析柱的清洗.同时,用 Magic Net 软件进行谱图分析,分别得到水溶性离子和左旋葡聚糖组分的质量浓度.测定 10 个样品,进行一次复检,每 20 个样品进行一次空白校准,确保标准曲线的相关性达到 0.999 以上.PM_{2.5} 中是二次无机离子组分(NO₃⁻、SO₄²⁻和 NH₄⁺,SIA)主要来自于前体物的二次转化^[32-33],通常使用硫酸化率(SOR)和氮氧化率(NOR)来表征 SO₂ 及 NO₂ 的二次转化效率^[34-35].计算公式如下:

$$\text{SOR} = \frac{n(\text{SO}_4^{2-})}{n(\text{SO}_4^{2-}) + n(\text{SO}_2)} \quad (5)$$

$$\text{NOR} = \frac{n(\text{NO}_3^-)}{n(\text{NO}_3^-) + n(\text{NO}_2)} \quad (6)$$

元素(Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Br、Sr、Pb等)通过能量色散 X 射线荧光分析仪(ED-XRF)(Epsilon4, PANalytical B.V., the Netherlands)对采集的石英滤膜样品进行定量分析.当样品受到 X 射线照射时,样品中的元素会激发并发射出特征 X 射线,这些射线的能量与元素的种类和浓度直接相关.通过对这些 X 射线的能量进行测量,可以准确地识别和定量分析样品中的元素.分析过程中,每 8 个样品中随机抽取 1 个样品进行复检,以验证分析的一致性和可靠性.

有机碳(OC)、元素碳(EC)使用美国 DRI Model 2001A 型热/光碳分析仪分析.使用 IMPROVE_A (Interagency Monitoring of Protected Visual Environment)热/光学反射(TOR)协议,分析了 4 个 OC 组分(OC1、OC2、OC3、OC4)和 3 个 EC 组分(EC1、EC2、EC3).根据 IMPROVE_A 协议,将 OC 定义为 $\text{OC} = \text{OC1} + \text{OC2} + \text{OC3} + \text{OC4} + \text{OP}$, EC 定义为 $\text{EC} = \text{EC1} + \text{EC2} + \text{EC3} - \text{OP}$.空白滤膜与样品采用相同的方法处理,每 10 个样品中选取 1 个样品进行复检.一次有机碳(POC)和二次有机碳(SOC)的量化对区分气溶胶的来源至关重要.由于 SOC 不可直接测量获得,因此使用 EC 示踪法来估算 POC 和 SOC,并采用最小相关系数法(MRS)来计算 OC/EC 最小比值,具体公式如下^[36-37]:

$$\text{SOC} = \text{OC} - \text{EC} \times (\text{OC}/\text{EC})_{\min} \quad (7)$$

$$\text{POC} = \text{OC} - \text{SOC} \quad (8)$$

式中:OC、EC 分别为有机碳、元素碳浓度, $(\text{OC}/\text{EC})_{\min}$ 为采样期间 OC 和 EC 浓度最小比值.

1.4 HULIS 源解析

本研究中采用 PMF 模型计算西安市 HULIS-C 浓度的一次排放源.正定矩阵因子分解(PMF)模型是一种广泛用于颗粒物来源解析的数学受体模型^[16,31,34].模型输入组分浓度的不确定度计算方法如下:

(1) 如果该组分浓度小于等于仪器检测限(MDL),则使用公式:

$$\text{Uncertainty } y = \frac{5}{6} \times \text{MDL} \quad (9)$$

(2) 如果该组分浓度大于 MDL,则使用公式:

$$\text{Uncertainty } y = \sqrt{(10\% \times \text{concentration})^2 + (0.5 \times \text{MDL})^2} \quad (10)$$

PMF 模型输入数据包括 HULIS-n、HULIS-a、SOC、EC、K⁺、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Br、Sr、Pb.为确定最佳来源数量及解析结果,进行 5~7 个因子的多次运行,综合考虑 Q 值、残差、源谱及源贡献占比,最终确定 6 个因子的解析方案为最优解.

2 结果与讨论

2.1 观测期内 PM_{2.5} 及 HULIS 的污染特征

如图 1 所示,根据空气质量指数(AQI)值,将整个污染事件划分为 4 个阶段:清洁期(AQI<100)、污染发展阶段(100<AQI<150)、污染高峰阶段(AQI>150)和污染消散阶段(AQI<100).在整个污染事件期间,PM_{2.5} 质量浓度为 196 μg/m³,高于《环境空气质量标准》(GB3095-2012)的二级标准(75 μg/m³),AQI 值基本超过 100 且持续 24h 以上,表明采样期间西安 PM_{2.5} 污染严重.PM_{2.5} 以 3.29 μg/(m³·h)的速率上升,各组分浓度也相应增加.粉尘(31.5%)和有机物(28.8%)是 PM_{2.5} 的主要化学组分.由于 O₃ 浓度的增加,大气氧化性增强,导致 SOR 和 NOR 升高.SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 分别以 1.38、3.13 和 1.81 μg/(m³·h)的速率上升,并在污染高峰阶段达到峰值.NO₃⁻ 和 PM_{2.5} 的增长速率相似,且在污染期间观察到有较高的 NO₃⁻/SO₄²⁻ 比值,表明移动源排放是此次污染事件的重要因素.此外,采样期间 OC/EC、POC 和 SOC 分别为 4.2、13.9 和 9.6 μg/m³,表明西安冬季 PM_{2.5} 不仅源于高浓度的一次排放污染物,还受到二次生成的影响.

观测期间 HULIS-n 和 HULIS-a 的浓度分别为 (6.6±2.6)和(3.7±3.5) μg/m³.与同等污染水平的地区相比,西安市的 HULIS-C 浓度(10.3±4.7) μg/m³ 高于河北省^[38](7.4±3.4) μg/m³ 和常州市^[17](4.2±1.6) μg/m³.这种差异主要归因于采样点的地理位置、气象条件以及污染物的来源.与西安市历史上其他污染事件相比,本次观测期间的 HULIS 浓度明显更高^[18],可能与雾霾期间二次有机气溶胶(SOA)的生成和积累有

关.总体而言,雾霾事件的发生会促进 HULIS 的累积和生成.

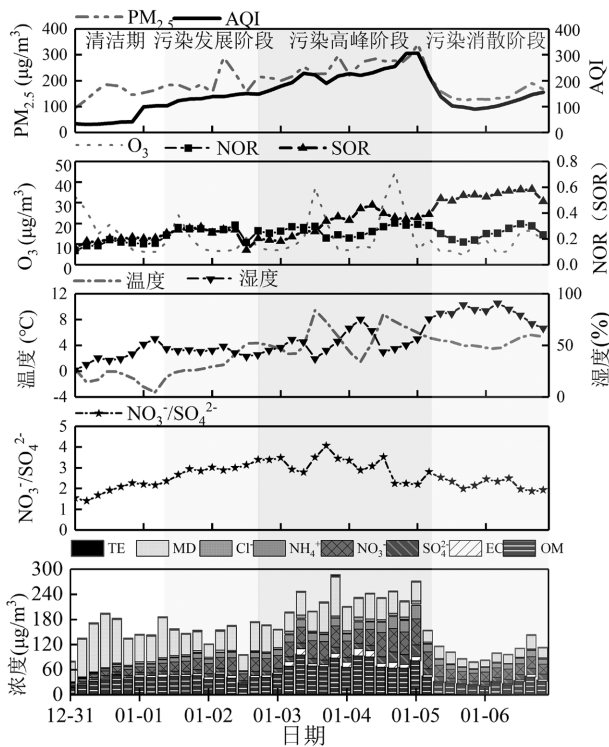


图 1 观测期间 PM_{2.5}、气态污染物及化学组分时间序列变化
Fig.1 Time series of PM_{2.5}, gaseous pollutant and chemical components during the observation period

如图 2 所示,在清洁期、污染发展阶段及污染消散阶段,HULIS-C 与 OC 的浓度变化趋势保持一致.然而,在污染高峰阶段 HULIS-C 的浓度较低且变化不明显,这可能是由于此次污染主要由粉尘和有机物质的快速增长引起,而这些因素并不能直接促进 HULIS 的生成.粉尘和有机物质的快速增长虽然不能直接生成 HULIS,但它们可以通过大气化学反应间接促进 HULIS 的生成,比如粉尘作为碱性成分,可以中和 SOA 中的酸性物质,这可能对有机物质的氧化路径和产物造成影响^[39];而有机物质可以在光化学和氧化过程中生成多种 SOA,从而产生 HULIS 的前体物质或 HULIS^[40].与白天相比(图 3),污染期间的夜间 HULIS 平均浓度偏高,大约是白天平均浓度的 1.2 倍,这表明西安在夜间面临更为严重的 HULIS 污染.这种现象可能与夜间边界层高度降低、大气稳定度增强有关,在这些因素的共同作用下,污染物的垂直扩散受到限制,最终导致 HULIS 浓度在近地面累积作用加强,在夜间达到高峰^[41].

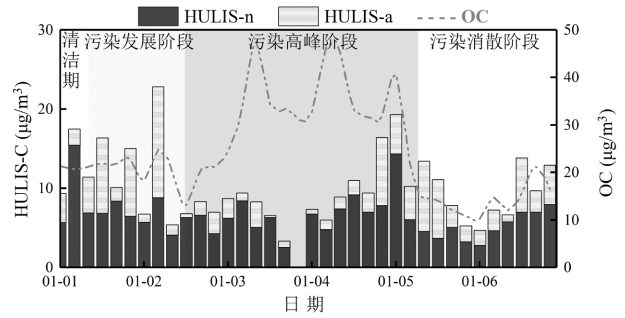


图 2 不同污染阶段 HULIS-C 与 OC 浓度变化
Fig.2 Variation of HULIS-C and OC concentration in different pollution stages

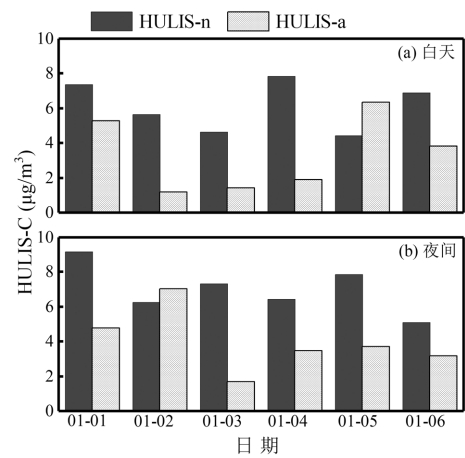
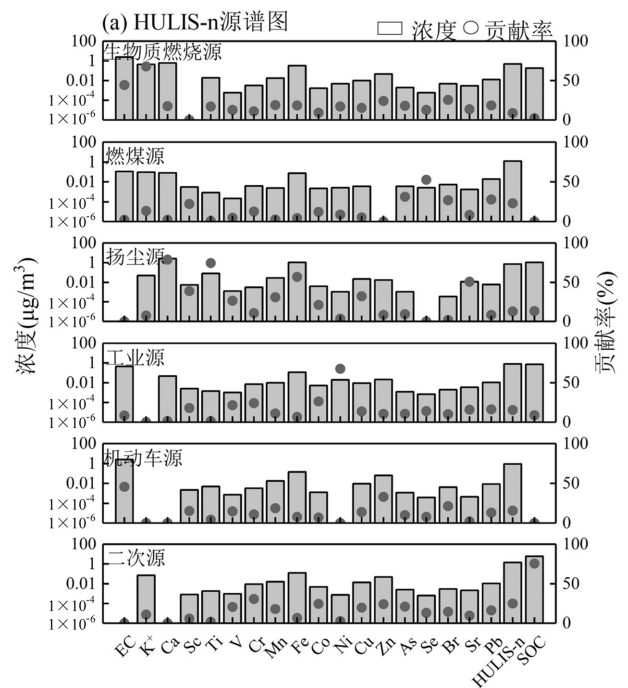


图 3 不同污染阶段 HULIS-C 浓度昼夜变化
Fig.3 Variation of HULIS-C concentration day and night in different pollution stages

2.2 不同源对 HULIS 的贡献



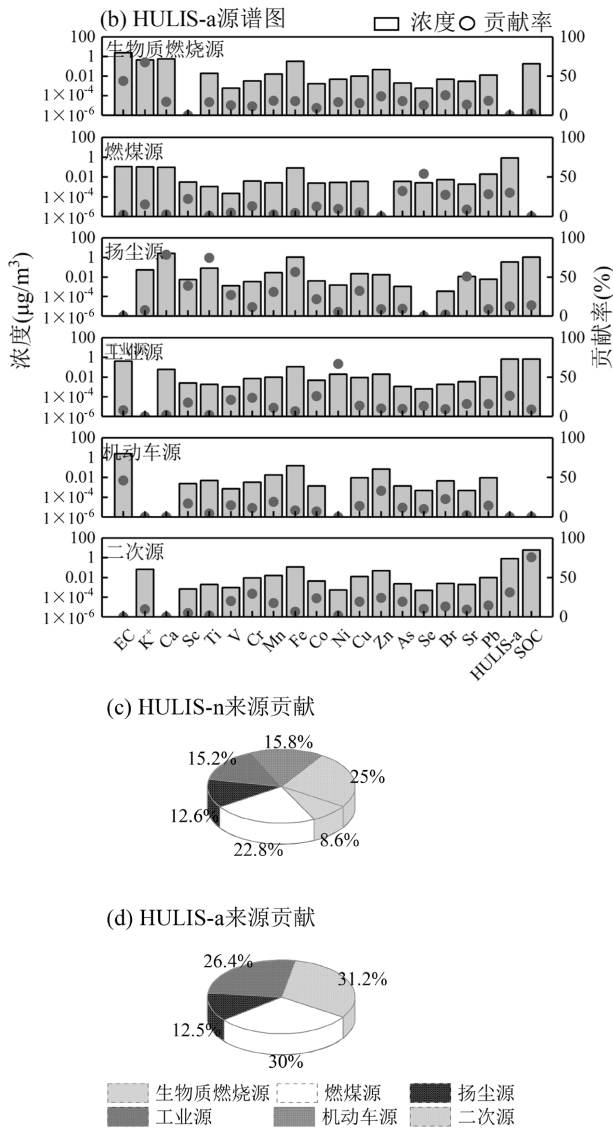


图 4 污染期间 HULIS 源谱及不同来源平均贡献率

Fig.4 HULIS source profiles and average contribution rates from different sources during the observation pollution period

基于化学组分的特征,PMF 模型最终确定了 6 个主要的 HULIS 来源:生物质燃烧源、机动车源、工业源、燃煤源、扬尘源以及二次源.图 4 展示了 HULIS 的源谱图以及各个来源的贡献比例.

在源谱图中,因子 1 显示出 K^+ 、EC 和 Br 的高贡献率,这些物质通常与生物质燃烧活动有关^[42].因此,将这一因子归类为生物质燃烧源.本文还进行了外部验证如图 5 所示,结果表明生物质燃烧源与 $PM_{2.5}$ 中左旋葡聚糖浓度之间的线性拟合显示出很高的相关性($r=0.82, P<0.01$),这进一步证实了因子 1 作为生物质燃烧源的合理性.因子 2 中,Se 和 As 作为煤炭燃烧的典型指示物^[43-44],贡献率较高,因此被定

义为燃煤源.因子 3 中,Ca、Ti、Fe、Sr 等土壤元素的明显贡献表明该因子与扬尘源相关^[45-46].因子 4 中,Ni、Co、Cr 的贡献率较高,这些元素通常与工业过程有关,特别是 Ni 和 Co 与工业相关的煤炭燃烧有关^[47],而 Cr 是冶金工业的重要示踪物^[48],因此该因子被定义为工业源.因子 5 中,EC 和 Zn 的贡献明显,Zn 作为车辆润滑油的主要添加剂和轮胎橡胶硫化的活性剂,在车辆行驶及刹车过程中会产生^[49],因此该因子被定义为机动车源.同样,机动车源与 NO_x 的线性拟合结果也显示出良好的相关性($r=0.63, P<0.01$),这表明将因子 5 定义为机动车源是合理的.因子 6 中,SOC 作为二次有机物的示踪物,其显著的贡献表明该因子为二次源.在污染期间,HULIS-n 和 HULIS-a 的源贡献差异显著.对于 HULIS-n,二次源(24.98%)和燃煤源(22.83%)是主要的贡献者,机动车源(15.8%)和扬尘源(12.59%)也有一定比例.相比之下,HULIS-a 中二次源的贡献大幅提升至 31.15,表明二次反应在 HULIS-a 形成中更为重要.燃煤源的贡献高达 29.99%,约占总贡献的三分之一,显示了燃煤在 HULIS-a 污染中的关键作用.扬尘源在两者中的贡献相对接近,但工业源在 HULIS-a 中的贡献显著增加至 26.39%,远高于 HULIS-n 的 15.24%,这表明工业排放对 HULIS-a 污染的影响更为深远.值得注意的是,HULIS-a 中机动车源和生物质燃烧源的贡献不明显,这与 HULIS-n 的情况形成强烈对比.已有研究^[50]指出,HULIS-n 主要来源于直接排放,具有较强的共轭性;相反,HULIS-a 则与二次形成和老化的物种密切相关.本文补充了对生物质燃烧和机动车排放的论证,采用了 OC1+OP2 来表征生物质燃烧的影响^[51-52],而 EC1、EC2 和 EC3 组分则分别代表汽油车和柴油车的影响^[53-54].通过对比 HULIS-n 和 HULIS-a 与这些组分的相关性,发现 HULIS-a 与生物质燃烧、机动车源的关系并不显著(生物质燃烧: $r=0.323, P>0.05$ 机动车: $r=-0.085, P>0.05$),而 HULIS-n 则显示出较好的相关性(生物质燃烧: $r=0.469, P<0.01$ 机动车: $r=0.345, P<0.05$).综合以上分析可以得出结论,机动车尾气和生物质燃烧排放的有机物确实具有不同的化学特征,这些特征可能不利于 HULIS-a 的形成.因此,实际检测到的 HULIS-a 浓度可能过低,导致在模型中被忽略或低估.HULIS-n 和 HULIS-a 的污染源贡献存在明显差

异,这对于制定针对性的污染控制和减排策略具有重要意义。

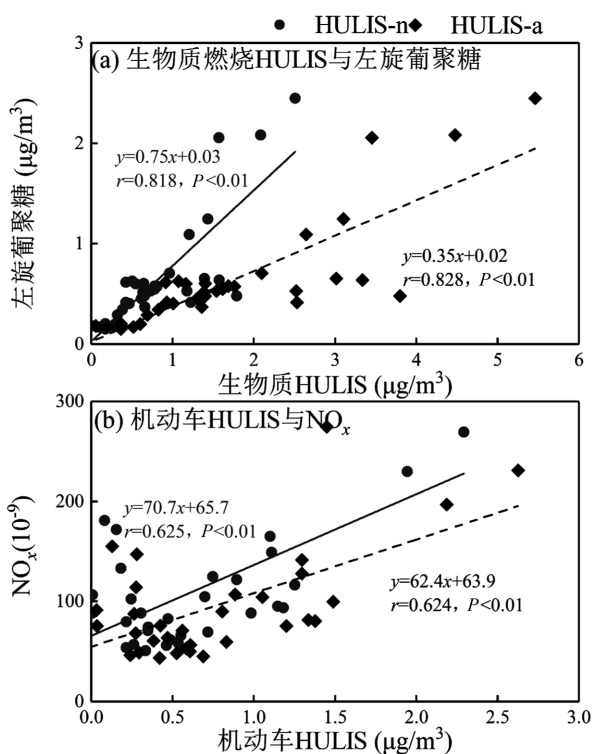


图5 生物质燃烧源和机动车源 HULIS 与左旋葡聚糖和 NO_x 相关性

Fig.5 Biomass combustion source and motor vehicle source HULIS are correlated with L-glucan and NO_x

图6展示了整个观测期间中不同来源对 HULIS 贡献的时间序列变化.在污染上升阶段,HULIS-n 和 HULIS-a 的来源显示出相似的增长趋势,燃煤源、二次源、生物质燃烧源和机动车源的贡献明显上升.随着污染水平的下降,工业源的贡献显著增加,这可能是受到人为活动及周边环境的影响.扬尘源在这段时间内逐渐减少,并在一次短暂的降雨之后达到最低水平.两种极性 HULIS 的来源不同,还可能与其分子组成的差异有关.由于分离环境的不同,分离出来的两种物质组成差异较大.当 pH 值为 2 时,更有利于羧基和羰基的分离,因此分离出的 HULIS-a 中会存在较多的低分子量羧酸和醇,而 HULIS-n 则含有更丰富的芳香族和脂肪族基团.机动车尾气通常会排放出较多的高分子量羧酸,特别是芳香性酸,而工业活动会产生较多相对低分子量的化合物,比如菲和芘型多环芳烃的降解产物^[25,27].这与本研究的结果相一致.此外,HULIS 中二次源均发生了明显变化.主

要是因为在短暂降雨期间,随着相对湿度快速增长,大气中的有机物质与氧化基团发生反应,促进 HULIS 前体物的生成.当相对湿度超过 70%时,大气老化过程可能是 HULIS 的潜在化学来源^[22].例如萘及其衍生物通过与大气中的 $\cdot\text{OH}$ 反应形成 1-萘酚^[30].

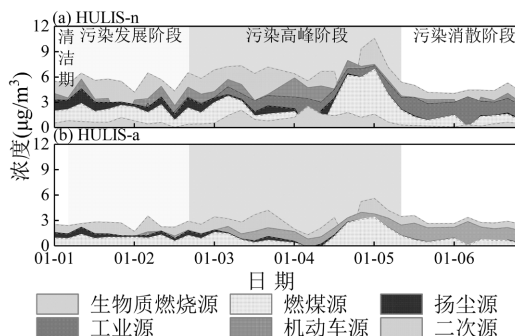


图6 不同污染阶段 HULIS 来源时间序列变化

Fig.6 Variation of HULIS source in different pollution stages

HULIS-n 和 HULIS-a 的来源时间序列变化显示了不同污染源对两者贡献的差异.HULIS-n 受到更多种类污染源的影响,而 HULIS-a 则在某些时段显示出与特定污染源(如工业排放)的关联.这些变化趋势可能与日常人类活动、气象条件和化学转化过程有关。

2.3 HULIS 的光学性质分析及变化情况

HULIS 作为 WSOC 中重要的吸光组成,其吸光特性显著.在光学特性分析中,Ångström 吸收指数(AAE)和质量吸收效率(MAE)是两个关键参数.其中,AAE 值主要用于揭示物质吸收特性与波长及颗粒物本身特性之间的复杂联系^[55].本研究中,HULIS-n 和 HULIS-a 的 AAE 值分别为 (5.0 ± 0.9) 和 (6.4 ± 1.8) .HULIS-n 的 AAE 值略低于 HULIS-a,结果表明 HULIS-a 在波长和 PM 本身特性之间的联系更为复杂,且具有更高的光吸收效率.HULIS 在 365nm 处的 MAE 值常用于量化单位质量下 HULIS 的吸光能力强弱^[6].本研究中,HULIS-n 和 HULIS-a 的 MAE_{365} 值分别为 (1.2 ± 1.0) 和 $(0.7 \pm 1.1) \text{m}^2/\text{g}$,结果表明 HULIS-n 在 365nm 处拥有更强的吸收能力,可能是由于其含有更多的芳香族化合物和较大分子量的化合物.此外发现,随着污染程度的加剧,HULIS 的 MAE_{365} 值逐渐升高,并在污染高峰阶段达到峰值.有研究表明,生物质燃烧产生的 HULIS 的 MAE_{365} 变化

范围为 $0.9\sim 2.6\text{m}^2/\text{g}$,且经过二次老化过程的 HULIS,其 MAE_{365} 值会有所增加.HULIS-n 和 HULIS-a 源解析结果中也表现出二次源对污染水平上升的显著影响.HULIS-n 和 HULIS-a 在污染高峰期间二次源的浓度贡献均为污染上升阶段的 1.64 倍,其贡献分别为 26%和 35%.相比之下,由燃煤和机动车尾气排放产生的 HULIS 的 MAE_{365} 值通常较低^[6-56-58].图 7 提供了观测期间 HULIS 的 MAE_{365} 值的时间序列图.可以发现,污染高峰阶段 HULIS-n 和 HULIS-a 均展现出较高的 MAE_{365} 值,且 HULIS-n 具有相对更强的吸光能力.在污染上升阶段和污染消散阶段,HULIS 主要来源于燃煤和机动车尾气排放,而在污染高峰阶段,HULIS 的形成则更多依赖于二次过程.

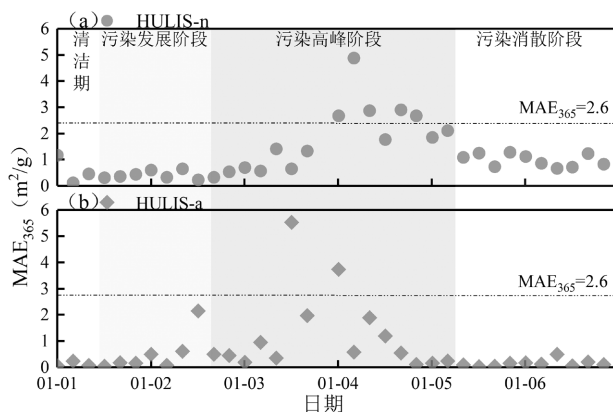


图 7 不同污染阶段 MAE_{365} 时间序列变化

Fig.7 Variation of MAE_{365} in different pollution stages

研究表明,HULIS 在 250nm 处的吸收与芳香化合物结构的密度相关,而在 365nm 处的吸收则更多地反映了多共轭或聚合物结构的特性^[59]. E_2/E_3 比值常用来评估天然有机物的腐殖化程度,与 HULIS 的芳香度或相对分子质量成反比^[24,59].本研究中,HULIS-a(8.7 ± 4.0)的 E_2/E_3 比值是 HULIS-n(3.2 ± 2.2)的 2.8 倍,这进一步支持了 HULIS-n 含有较高含量的芳香族化合物和较大分子量的结论^[59].

综上所述,HULIS-n 和 HULIS-a 在光学性质方面存在差异,这些差异可能与它们的分子组成、来源和环境条件有关.其中,HULIS-n 可能含有更多的芳香族化合物和较大的分子量,使得其在 365nm 波长处有强吸收能力,而 HULIS-a 则在不同波长范围内显示出更高的吸光效率.虽然本研究对 HULIS 的吸光特性和来源进行了分析与定量表征,但 HULIS

在不同气象条件下的变化,以及其与其他污染物的相互作用还需要进一步的探索.

3 结论

3.1 观测期间 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度超过空气质量二级标准,污染严重.主要以粉尘(31.5%)和有机物(28.8%)组成.随着 O_3 浓度的增加,大气氧化性增强,导致二次污染物(SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+)的浓度显著上升,特别是 NO_3^- 与 $\text{PM}_{2.5}$ 增长速率相似,且比值较高,这表明移动源排放是此次污染事件的重要因素.不利的气象条件和冬季高排放叠加是引发此次严重污染事件的主要原因.

3.2 雾霾事件的发生促进了 HULIS 的累积和生成.HULIS 与 OC 浓度变化趋势一致,但在污染高峰期 HULIS-C 浓度较低,可能因为粉尘和有机物质不能直接促进 HULIS 的生成.而夜间 HULIS 浓度较高,可能受到夜间边界层高度降低的影响.

3.3 基于 HULIS 及各化学组分数据,使用 PMF 模型确定了 HULIS 的 6 个来源,分别为生物质燃烧源、燃煤源、扬尘源、工业源、机动车源和二次源.两种极性 HULIS 的来源略有不同,可能与其分子组成的差异有关.但都以二次源和燃烧源为主要贡献源,机动车源和工业源的贡献次之,最后是扬尘源.

3.4 HULIS-n 的吸光系数(AAE 、 E_2/E_3 和 MAE_{365})均分别大于 HULIS-a 的 AAE 、 E_2/E_3 和 MAE_{365} ,表明 HULIS-n 比 HULIS-a 包含更多的共轭、芳香族结构和更高的平均相对分子质量,且具有更强的吸光性.尤其是在污染时期,通过二次形成的过程产生的物质具有更强的吸光能力.

参考文献:

- [1] Chakrabarty R K, Gyawali M, Yatavelli R L N, et al. Brown carbon aerosols from burning of boreal peatlands: microphysical properties, emission factors, and implications for direct radiative forcing [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2016,16(5):3033-3040.
- [2] 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.
- [3] Wu C, Zhu B, Liang W, et al. Molecular characterization of nitrogen-containing organic compounds in fractionated atmospheric humic-like substances (HULIS) and its relationship with optical properties [J]. Science of the Total Environment, 2022,832:155043.

- [4] Zhang T, Huang S, Wang D, et al. Seasonal and diurnal variation of PM_{2.5}HULIS over Xi'an in Northwest China: Optical properties, chemical functional group, and relationship with reactive oxygen species (ROS) [J]. *Atmospheric Environment*, 2022,268:118782.
- [5] Zheng G, He K, Duan F, et al. Measurement of humic-like substances in aerosols: a review [J]. *Environmental Pollution* 2013,181:301–314.
- [6] Fan X, Wei S, Zhu M, et al. Comprehensive characterization of humic-like substances in smoke PM_{2.5} emitted from the combustion of biomass materials and fossil fuels [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016,16(20):13321–13340.
- [7] 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.
- [8] Kida M, Kojima T, Tanabe Y, et al. Origin, distributions, and environmental significance of ubiquitous humic-like fluorophores in Antarctic lakes and streams [J]. *Water Research*, 2019,163.
- [9] Srivastava D, Tomaz S, Favez O, et al. Speciation of organic fraction does matter for source apportionment. Part 1: A one-year campaign in Grenoble (France) [J]. *Science of the Total Environment*, 2018,624:1598–1611.
- [10] Tang S, Li F, Tsona N T, et al. Aqueous-phase photooxidation of vanillic acid: A potential source of humic-like substances (HULIS) [J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2020,4(6):862–872.
- [11] 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.
- [12] Xiao K, Wang Q, Lin Y, et al. Approval research for carcinogen humic-like substances (HULIS) emitted from residential coal combustion in high lung cancer incidence areas of China [J]. *Processes*, 2021,9(7):1254.
- [13] Xu X, Lu X, Li X., et al. ROS-generation potential of Humic-like substances (HULIS) in ambient PM_{2.5} in urban Shanghai: Association with HULIS concentration and light absorbance [J]. *Chemosphere*, 2020,256:127050.
- [14] Yu G H, Zhang Y, Cho S Y, et al. Influence of haze pollution on water-soluble chemical species in PM_{2.5} and size-resolved particles at an urban site during fall [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, 57:370–382.
- [15] Zou C, Cao T, Li M, et al. Measurement report: Changes in light absorption and molecular composition of water-soluble humic-like substances during a winter haze bloom-decay process in Guangzhou, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2022,23:963–979.
- [16] Li X, Han J, Hopke P K, et al. Quantifying primary and secondary humic-like substances in urban aerosol based on emission source characterization and a source-oriented air quality model [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019,19(4):2327–2341.
- [17] 顾远,李清,黄雯倩,等.常州市冬季 PM_{2.5} 中类腐殖质昼夜特征分析 [J]. *环境科学*, 2019,40(3):1091–1100.
Gu Y, Li Q, Huang W, et al. Day-night characteristics of humic-like substances in PM_{2.5} during winter in Changzhou [J]. *Environmental Science*, 2019,40(3):1091–1100.
- [18] Yu L, Shasha H, Tian Z, et al. Pollution characterizations and oxidative potentials of water-soluble organic matters at different polarity levels in winter PM_{2.5} over Xi'an [J]. *Environmental Science*, 2023,44(4):1882–1889.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] M B, YL Z, F C, et al. Light absorption and source apportionment of water soluble humic-like substances (HULIS) in PM_{2.5} at Nanjing, China [J]. *Environmental Research*, 2021,206:112554.
- [23] Mukherjee A, Dey S, Rana A, et al. Sources and atmospheric processing of brown carbon and HULIS in the Indo-Gangetic Plain: Insights from compositional analysis [J]. *Environmental Pollution*, 2020,267:115440.
- [24] Fan X, Song J, Peng P A. Temporal variations of the abundance and optical properties of water soluble Humic-Like Substances (HULIS) in PM_{2.5} at Guangzhou, China [J]. *Atmospheric Research*, 2016,172–173:8–15.
- [25] Cao T, Li M, Xu C, et al. Technical note: Chemical composition and source identification of fluorescent components in atmospheric water-soluble brown carbon by excitation-emission matrix spectroscopy with parallel factor analysis – potential limitations and applications [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2023,23(4):2613–2625.
- [26] Gierlus M K. Laboratory studies of the physicochemical properties of mixed organic/mineral dust atmospheric aerosols: hygroscopicity and cloud condensation nuclei activity [D]. Iowa State: The University of Iowa, 2011.
- [27] Stone E A, Hedman C J, Sheesley R J, et al. Investigating the chemical nature of humic-like substances (HULIS) in North American atmospheric aerosols by liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Atmospheric Environment*, 2009,43(27):4205–4213.
- [28] Feczko 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: Atmospheres*, 2007,112(D23).
- [29] Hoffer A, Kiss G, Blazsó M, et al. Chemical characterization of humic-like substances (HULIS) formed from a lignin-type precursor in model cloud water [J]. *Geophysical Research Letters*, 2004,31(6):4.
- [30] haynes J, Miller K E, Majestic B J. Investigation into Photoinduced Auto-Oxidation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Resulting in Brown Carbon Production [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019,53(2):682–691.
- [31] Hong Y, Cao F, Fan M, et al. Using machine learning to quantify sources of light-absorbing water-soluble humic-like substances (HULIS_{ws}) in Northeast China [J]. *Atmospheric Environment*, 2022, 291:119371.
- [32] Srivastava D, Xu J, Vu T V, et al. Insight into PM_{2.5} sources by applying positive matrix factorization (PMF) at urban and rural sites of Beijing [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2021,21(19):14703–

- 14724.
- [33] Xu X, Zhang H, Chen J, et al. Six sources mainly contributing to the haze episodes and health risk assessment of PM_{2.5} at Beijing suburb in winter 2016 [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 166:146–156.
- [34] Xu Q, Wang S, Jiang J, et al. Nitrate dominates the chemical composition of PM_{2.5} during haze event in Beijing, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2019,689:1293–1303.
- [35] Xie Y, Liu Z, WEN T, et al. Characteristics of chemical composition and seasonal variations of PM_{2.5} in Shijiazhuang, China: Impact of primary emissions and secondary formation [J]. *Science of the Total Environment*, 2019,677:215–229.
- [36] Wu C, Yu J Z. Determination of primary combustion source organic carbon-to-elemental carbon (OC/EC) ratio using ambient OC and EC measurements: secondary OC-EC correlation minimization method [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016,16(8):5453–5465.
- [37] Wu C, Wu D, Yu J Z. Quantifying black carbon light absorption enhancement with a novel statistical approach [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018,18(1):289–309.
- [38] Sun H, Li X, Zhu C, et al. Molecular composition and optical property of humic-like substances (HULIS) in winter-time PM_{2.5} in the rural area of North China Plain [J]. *Atmospheric Environment*, 2021,252.
- [39] Wang H, Wang H, LU X, et al. Increased night-time oxidation over China despite widespread decrease across the globe [J]. *Nature Geoscience*, 2023,16(3):217–223.
- [40] 陶冶,陈彦彤,李楠旺,等.气溶胶中溶解性有机质(DOM)液相氧化[J]. *环境科学*, 2021,42(6):2659–2667.
- Tao Y, Chen Y, Li N, et al. Aqueous-phase oxidation of dissolved organic matter (DOM) from extracts of ambient aerosols [J]. *Environmental Science*, 2021,42(6):2659–2667.
- [41] 胡俊.夜间大气边界层结构变化对大气污染物累积和传输影响研究 [D]. 南京:南京信息工程大学, 2021.
- Hu J. Study on effects of nocturnal atmospheric boundary layer on atmospheric pollutants' accumulation and transport [D]. Nanjing: Nanjing University of Information Science and Technology, 2021.
- [42] Zhao S, Tian H, Luo L, et al. Temporal variation characteristics and source apportionment of metal elements in PM_{2.5} in urban Beijing during 2018–2019 [J]. *Environmental Pollution*, 2021,268:115856.
- [43] Liu Y, Li C, Zhang C, et al. Chemical characteristics, source apportionment, and regional contribution of PM_{2.5} in Zhangjiakou, Northern China: A multiple sampling sites observation and modeling perspective [J]. *Environmental Advances*, 2021,3:100034.
- [44] Shen J, Zhao Q, Cheng Z, et al. Evolution of source contributions during heavy fine particulate matter (PM_{2.5}) pollution episodes in eastern China through online measurements [J]. *Atmospheric Environment*, 2020,232:117569.
- [45] Rai P, Furger M, Slowik J G, et al. Characteristics and sources of hourly elements in PM₁₀ and PM_{2.5} during wintertime in Beijing [J]. *Environmental Pollution*, 2021,278:116865.
- [46] Zhou S, Davy P K, Huang M, et al. High-resolution sampling and analysis of ambient particulate matter in the Pearl River Delta region of southern China: source apportionment and health risk implications [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018,18(3):2049–2064.
- [47] Chen Y, Xie S, Luo B, et al. Particulate pollution in urban Chongqing of southwest China: Historical trends of variation, chemical characteristics and source apportionment [J]. *Science of the Total Environment*, 2017,584–585:523–534.
- [48] Dalosto M, Booth M J, Smith W, et al. A study of the size distributions and the chemical characterization of airborne particles in the vicinity of a large integrated steelworks [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2008,42(12):981–991.
- [49] Li M, Liu Z, Chen J, et al. Characteristics and source apportionment of metallic elements in PM_{2.5} at urban and suburban sites in Beijing: implication of emission reduction [J]. *Atmosphere*, 2019,10(3):105.
- [50] Dey S, Sarkar S. Compositional and optical characteristics of aqueous brown carbon and HULIS in the eastern Indo-Gangetic Plain using a coupled EEM PARAFAC, FT-IR and 1H NMR approach [J]. *Science of The Total Environment*, 2024,921:171084.
- [51] Ghauch A, Deveau P, Jacob V, et al. Use of FTIR spectroscopy coupled with ATR for the determination of atmospheric compounds [J]. *Talanta*, 2006,68(4):1294–1302.
- [52] Zhang T, Shen Z, Huang S, et al. Optical properties, molecular characterizations, and oxidative potentials of different polarity levels of water-soluble organic matters in winter PM_{2.5} in six China's megacities [J]. *Science of the Total Environment*, 2022,853:158600.
- [53] Cao J J, Wu F, Chow J C, et al. Characterization and source apportionment of atmospheric organic and elemental carbon during fall and winter of 2003 in Xi'an, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2005,5(11):3127–3137.
- [54] Demir T, Karakaş D, Yenisoy Karakaş S. Source identification of exhaust and non-exhaust traffic emissions through the elemental carbon fractions and Positive Matrix Factorization method [J]. *Environmental Research*, 2022,204:112399.
- [55] 李小飞,余锋,赵纾樱,等.大气棕色碳来源与光学特征研究进展 [J]. *陕西科技大学学报*, 2022,40(5):38–53.
- Li X, Yu F, Zhao S, et al. An overview of studies on sources and optical properties of atmospheric brown carbon [J]. *Journal of Shaanxi University of Science & Technology*, 2022,40(5):38–53.
- [56] Huo Y, Guo Z, Li Q, et al. Chemical fingerprinting of HULIS in particulate matters emitted from residential coal and biomass combustion [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021,55(6):3593–3603.
- [57] Tang J, Li J, Su T, et al. Molecular compositions and optical properties of dissolved brown carbon in biomass burning, coal combustion, and vehicle emission aerosols illuminated by excitation-emission matrix spectroscopy and Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry analysis [J]. *Atmos Chem Phys*, 2020,20(4):2513–2532.
- [58] Tang J, Li J, Mo Y, et al. Light absorption and emissions inventory of humic-like substances from simulated rainforest biomass burning in Southeast Asia [J]. *Environmental Pollution*, 2020,262:114266.
- [59] Voliotis A, Prokeš R, Lammel G, et al. New insights on humic-like substances associated with wintertime urban aerosols from central and southern Europe: Size-resolved chemical characterization and optical properties [J]. *Atmospheric Environment*, 2017,166:286–299.

作者简介: 刘佳文(1999-),女,山西临汾人,西安建筑科技大学硕士研究生,主要研究方向为大气PM_{2.5}中类腐殖质的特征及来源解析.发表论文1篇.liujiawen@xauat.edu.cn.