

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2015.03.2014071902

项萍, 谭吉华, 马永亮, 等. 大气颗粒物中类腐殖酸的研究进展 [J]. 环境化学, 2015, 34(3): 401-409

XIANG Ping, TAN Jihua, MA Yongliang, et al. Research progress of humic-like substances (HULIS) in atmospheric particles [J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(3): 401-409

大气颗粒物中类腐殖酸的研究进展*

项 萍¹ 谭吉华^{1,2**} 马永亮² 段菁春^{2,3} 贺克斌² 杨复沫⁴ 程 远²

(1. 中国科学院大学资源与环境学院, 北京, 100049; 2. 环境污染与控制国家重点实验室, 清华大学环境学院, 北京, 100084;
3. 中国环境科学研究院, 北京, 100012; 4. 中国科学院重庆绿色智能技术研究院, 三峡生态环境研究所, 重庆, 401122)

摘 要 类腐殖酸(HULIS)是一类广泛存在于云、雾、雨水和大气气溶胶颗粒中的大分子有机物。HULIS既可通过吸收和散射太阳辐射直接影响大气热平衡,又能参与云凝结核的形成间接影响全球气候,加之其重要的环境和健康效应,近年来引起科学界的广泛关注。本文综述了大气颗粒物中类腐殖酸的研究成果,主要包括HULIS的分离、提取和分析方法,HULIS的主要理化性质、浓度和季节变化,以及HULIS的来源和国内外研究现状,并对该领域的研究前景进行了分析和展望。

关键词 大气颗粒物, 类腐殖酸, 结构特征, 理化性质, 来源。

Research progress of humic-like substances (HULIS) in atmospheric particles

XIANG Ping¹ TAN Jihua^{1,2**} MA Yongliang² DUAN Jingchun^{2,3} HE Kebin²
YANG Fumo⁴ CHENG Yuan²

(1. College of Resources and Environment, University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China;
2. State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, School of Environment, Tsinghua University, Beijing, 100084, China; 3. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing, 100012, China;
4. Chongqing Institute of Green and Intelligent Technology, Chinese Academy of Sciences, Chongqing, Three Gorges Institute of Ecological Environment, 401122, China)

Abstract: HULIS (Humic-like substances) are a class of macromolecular compounds which are ubiquitous in fog droplets, clouds, rainwater and aerosols. HULIS have received wide attention. They can affect the energy balance by absorbing and scattering solar radiation in the atmosphere, and also influence climate change indirectly by increasing the formation of cloud condensation nuclei. Moreover, they have significant effects on air quality and human health. This paper summarizes the research progress of atmospheric HULIS, mainly including separation, extraction, analysis; physical and chemical characteristics; concentrations and seasonal variation, as well as sources emissions. The prospect in this field is also discussed.

Keywords: aerosol, HULIS, structural characteristics, physical and chemical properties, source.

类腐殖酸(HULIS, Humic-like substances)广泛存在于云、雾、雨水和大气气溶胶中,是一类平均分子量范围在200—300 Da之间,无定形、褐色或者黑色、亲水、酸性及高分散有机物质。HULIS含有多环芳香烃、酚类和酸性官能团,因与水体及土壤中分离的腐殖酸性质相似而得名(主要是紫外和荧光特性)^[1]。大气颗粒物中的HULIS是水溶性有机物(WSOC, Water-soluble organic carbon)和二次有机气溶胶

2014年7月19日收稿。

* 国家自然科学基金重大项目(21190054); 国家自然科学基金(41105111, 41275134); 国家环境保护大气复合污染来源与控制重点实验室开放基金(SCAPC201401)资助。

** 通讯联系人, E-mail: tanjh@ucas.ac.cn

(SOA, Secondary organic aerosol) 的重要组成部分, 约占 WSOC 的 9%—72%^[2-3], 因其具有较强的水溶性和表面活性, 在云凝结核 (CCN, Cloud condensation nuclei, 能够被激活形成云滴的气溶胶粒子称为云凝结核)、冰核 (Ice nuclei) 的形成和气溶胶的吸湿性增长, 以及大气化学过程 (有机污染物的液相氧化和气溶胶表面的臭氧损耗) 等过程中发挥着重要作用, 从而对大气辐射平衡和全球气候变化产生直接或间接的影响^[4]。

大气类腐殖酸除一部分来自生物质与煤的不完全燃烧直接一次排放外, 很大一部分来源于挥发性有机物 (VOC, Volatile organic compounds) 等前体物的二次转化^[5]。本文对 HULIS 的分离分析方法、理化性质及来源进行较全面的综述, 以期对 HULIS 的进一步研究打下基础。

1 类腐殖酸的研究过程概述

1.1 HULIS 与腐殖酸的区别

土壤/水体中的腐殖酸是动植物残体及排泄物经微生物长期分解转化作用, 重新合成的一类有机高分子化合物。而 HULIS 则由短时的氧化反应形成, 是小分子在弱作用力下聚合而成的大分子聚合物, 它可在大气中一元、二元羧酸和无机酸的作用下发生可逆解离, 同时 HULIS 的分子结构受大气紫外辐射、 O_3 和自由基的影响。虽然 HULIS 在官能团组成、多元酸性、紫外和荧光吸收特性等方面与腐殖酸相似, 但二者也有一些明显区别: 长期腐殖化作用形成的腐殖酸, 分子结构复杂而稳定, 分子量范围从几百到几百万道尔顿, 因含大量羧基和芳香环, 显示出较强的酸性, 而 HULIS 分子量较小, 芳香部分含量偏低, 极性弱, 从而在表面活性和液滴活化能力方面较腐殖酸强^[6]。

1.2 类腐殖酸的研究历史

1960 年 Went 发现大气环境中可能存在大分子物质 (macromolecules) 并可能影响云雾凝结^[7]。1980 年 Simoneit 用 C/H 比值和 $\delta^{13}C$ 阐述了大气降尘有机碳可能来源于地面土壤扬尘^[8]。1983 年 Likens 等发现降雨中存在分子量大于 1000 Da 的有机物, 占到水溶性有机物总量的 35%—43%^[9]; 1986 年 Mukai 和 Ambe 从大气颗粒物中分离得到具有腐殖酸性质的棕色有机物质^[10]; 1998 年 Havers 通过对扬尘样品的碱性提取液进行紫外、红外等光谱分析, 在样品中检测到与腐殖酸标准样品高度相似的物质, 从此大气颗粒物类腐殖酸正式被提出并引起广泛关注^[11]。

1.3 类腐殖酸的国内外研究现状

20 世纪末光谱分析方法的蓬勃发展大大加深了对 HULIS 分子组成的了解, 紫外-可见光谱对 HULIS 的定性和半定量、红外光谱对 HULIS 官能团的鉴定、核磁共振技术对 HULIS 骨架的识别使 HULIS 的结构特征逐渐清晰^[11-13]。

2003 年, Kiss 等对匈牙利乡村地区采集的大气细颗粒进行超滤、液相色谱和质谱分析, 最终测得其中 HULIS 的平均分子量为 200—300 Da^[13]。与此同时, Gelencsér 等率先提出了 HULIS 可能的形成机制, 即土壤有机碎片的低分子量极性降解产物通过蒸发、浓缩和非均相反应形成类腐殖酸^[14]。2006 年, Dinar 等通过对 HULIS 的电迁移率与颗粒物真空动力学直径的比较, 测得木材燃烧产生的新鲜和老化气溶胶中 HULIS 的有效密度分别为 $1.57 \pm 0.03 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 和 $1.50 \pm 0.02 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ^[15]。2007 年蒸发光散射光谱法^[16]被用于 HULIS 的准确定量, 并且不依赖于标准物质。

随着分析技术的发展和完善, HULIS 的表面张力、液滴活化能力、吸湿增重特性的研究均取得了突破性的进展^[17-19]。当前国外学者主要致力于特殊环境下 (如北极) 大气颗粒物中 HULIS 的污染特征、影响因素^[20], 含氧有机气溶胶中 HULIS 的识别^[21]、形成机理, 与颗粒物中其他污染物如重金属的螯合以及酸的催化反应等^[22-23]。超高分辨率傅里叶变换离子回旋共振质谱的应用有利于开展 HULIS 有机单体的识别, HULIS 的健康效应也被提及, 新的领域不断被挖掘。相比之下, 国内对 HULIS 的研究则起步较晚, 缺乏对 HULIS 的充分认识。最早开展的研究工作始于林鹏等对华南农村地区环境气溶胶中 HULIS 丰度和粒径分布特征的表征^[5], 到针对 HULIS 介导产生的活性氧自由基涉及的健康效应的研究^[24]以及运用超高分辨率质谱探索 HULIS 中的新组分——有机硫酸盐^[25], 国内有关 HULIS 的研究工作进入一个新的发展阶段。

2 HULIS 的定量分析

2.1 HULIS 的分离和提取

HULIS 常规提取方法是用 Milli-Q 超纯水将采集的大气颗粒物样品进行超声提取, 获得可溶于水的中等分子量的有机物(HULIS_{WS} , 主要是富里酸) [1]. Feczko 等于 2007 提出 HULIS 的碱性提取方法 [2], 即用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液作为提取液, 得到可溶于强碱的高分子量有机物 HULIS_{AS} , 二者之和为 HULIS_{T} , 这里 HULIS_{T} 包括腐殖酸和富里酸、低分子量有机酸、疏水中性化合物和盐类, 通常意义上的 HULIS 是指 HULIS_{WS} .

在土壤/水体腐殖酸分析方法的基础上, 结合 HULIS 自身的理化性质, 发展了基于酸性的离子交换色谱(IEC, Ion exchange chromatography)、基于分子量的体积排阻色谱(SEC, Size exclusion chromatography) 和基于极性的固相萃取法(SPE, Solid phase extraction)、反相高效液相色谱(RPLC) 等分离手段. 热分析技术是一种有别与以上几种分析方法的新技术, 但由于该方法给出的结论较模糊, 是否作为 HULIS 的分离定量方法尚具有争议性 [3], 2014 年 Paglione 等将在线气溶胶质谱分离出的 HULIS 与传统分离方法获得的化合物进行了对比, 开辟了 HULIS 分离提取的新视野 [21].

由于选择性好、操作简单, SPE 法应用最为广泛. 依据吸附剂的不同, SPE 法可分为 XAD-2、XAD-4、XAD-8、 C_{18} 、DEAE 和 HLB 法等. 除了 DEAE 法一步即可实现 HULIS 的分离外, 一般将两种 SPE 柱分离方法或一种 SPE 法与 IEC 联合起来使用, 可获得更好的选择性. 如 2001 年 Varga 应用 C_{18} 和 Oasis HLB 法从大气气溶胶中分离 WSOC [22], Badue 等运用 C_{18} +SEX 法分离提取冬季高山峡谷气溶胶样品 [23], 此方法中 C_{18} 柱可将样品中的 HULIS 与无机离子和亲水性有机物分离开来, 再用强阴离子交换 SEX 将 HULIS 从剩下的含碳化合物中分离, 随后对 HULIS-C 进行在线检测, 可有效避免样品污染, 并提高该方法的重现性.

因不同的 SPE 吸附柱对 HULIS 这一复杂组分具有特征性的吸附和保留, 故其测定结果具有一定的差异性. Fan 等将 ENVI-18、HLB-M、HLB-N、XAD-8 和 DEAE 等 5 种分离方法进行了比较, 发现 HLB-M 倾向于保留 O—C—H 官能团, XAD-8 对疏水性芳香族化合物选择性较好, 而因 HLB-N 法的洗脱液加入了 2% 的氨, 其测得 HULIS 的 H 和 N 的含量较高. 而 DEAE 法无需预处理, 操作简单, 回收率高, 对 UV 具有很好的选择性, 但由于需要使用高离子强度溶液洗脱, 会引入无机离子干扰后续的分析结果 [24]. C_{18} +SEX 不存在有机基质的干扰, 但提取率低, 仅为 DEAE 法的一半左右, 检出限高. HLB 法具有可靠性好、重现性高和检出限低的特点, 在 4.1 节中将对 HLB 法测得的 HULIS-C 研究成果进行详细的归纳和总结.

2.2 HULIS 的定量方法

由于 HULIS 定义模糊、缺乏标准物质, 因而定量方法有限. 目前对 HULIS 的定量主要包括: (1) 重力测量 这是最为直接的方法, 但操作复杂、样品量少时测定结果不准确. (2) UV 通常以萨旺尼河黄腐酸(SRFA, Suwannee river fulvic acid) 或北欧黄腐酸(NAFA, Nordic aqueous fulvic acid) 为标准物质, 测定值是与腐殖酸相当的量. 因 SRFA 和 NAFA 仅在水溶性、酸性、结构特征等方面与 HULIS 类似, 两者在其他方面有很大的区别, 因而尚需探索更为合适的标准物质. (3) TOC 测定的是 HULIS-C 值, 需乘上一个换算因子才可得 HULIS 的量. 由于分离方法和样品来源的差异, 该值并不统一, 从 1.81 [25] 到 2.5 [26] 不等. TOC 法可与其他含碳组分如 WSOC、有机碳(OC, Organic carbon) 和元素碳(EC, Elemental carbon) 直接进行比较, 因而应用较为普遍. (4) 蒸发光散射光谱(ELSD, Evaporative light scattering detection) [14] ELSD 是一种新发展起来的 HULIS 定量方法, 其特点有: 响应值与被测物的官能团和光学性质无关, 散射光强度仅依赖于粒子的大小、形状和质量; ELSD 不仅消除了前溶剂峰的干扰, 而且可进行梯度洗脱, 流动相及其中的挥发性低分子化合物在蒸发器内挥发, 检测基线平稳; ELSD 是对 HULIS 进行直接测定, 无需乘以换算因子, 适合未知结构和缺乏标准物质的化合物.

3 HULIS 的物理化学性质

3.1 HULIS 的光谱特征

HULIS 的紫外光谱图与腐殖酸类似, 但随着吸收波长向短波方向移动, HULIS 的吸收强度增大 [31-33]. 与腐殖酸相比, HULIS 在可见光区的吸收较弱, 紫外光区较强. 一方面说明 HULIS 分子中有共轭

双键的存在(在波长 400 nm 有持续吸收),另一方面也表明 HULIS 和腐殖酸可能含有不同的生色团.水体腐殖酸的 E_{250}/E_{365} (E_2/E_3) 与分子量和芳香性呈反比^[33].Duarte 等^[33]测得夏季气溶胶来源的 HULIS 的 E_2/E_3 比值比秋季要高,运用特殊荧光分析法和¹³C-NMR 证实夏季 HULIS 芳香性低于秋季.

红外光谱显示 HULIS 含以下官能团:—OH、C—H、C=O、C=C、C—O、—COOH 和端甲基,谱图形状与 SRFA 和气溶胶颗粒中的 WSOC 的红外光谱类似^[34].

荧光光谱灵敏度很高,超出 UV 检测一个数量级.但 HULIS 中能发射荧光的部分非常少,因而一般仅用荧光法验证大气颗粒物中类腐殖酸的存在.气溶胶和雾滴来源的 HULIS 的激发波长、发射波长的峰值较水体/土壤富里酸均向短波方向移动,进一步表明 HULIS 虽具有不饱和系统,但芳香部分含量低、脂肪部分含量较高^[35].

¹H-NMR 表征质子的化学环境,不能反映分子的碳骨架结构,所以对 HULIS 的¹H-NMR 谱图的解析并不能得到绝对性的结论.如谱图显示芳香族质子信号较弱,既可能是待测物质本身芳香性较低,也可能是芳环上的氢被其他元素或基团取代,因而¹H-NMR 给出的结论有限,仅显示 HULIS 分子中存在 Ar—H、H—C—O 和 H—C=C、H—C 等结构^[1].Tagliavini 等^[34]采用衍生化法测得多元酸 PA(HULIS) 含大量的—COOH(13.25%),高于 DMA(11.76%) 和中性组分(2.54%),与 SRFA 相当.

¹³C-NMR 通过 C 的化学位移 δ 的不同可确定 HULIS 分子中含脂肪族的碳($\delta = 10\text{—}50$ ppm)、与 O 或 N 以单键相连的碳,即 C—O、C—N($\delta = 60\text{—}95$ ppm)、与两个氧原子相连的脂肪族碳($\delta = 95\text{—}110$ ppm),羧酸或酯($\delta = 160\text{—}190$ ppm) 以及苯环结构($\delta = 110\text{—}160$ ppm)^[33].

HULIS 的谱图特征充分证明它是一类以芳环为骨架,含—COOH、—CH₂OH、—COCH₃ 取代的脂肪族侧链和末端—CH₃ 的有机大分子化合物.更进一步的研究发现 HULIS 是由正构烷酸、 ω -链烷酸、苯 1-,2-,3 羧基酸、甲氧基、乙酰基、甲氧基苯甲酸和少量的含 N 的甘油衍生物构成^[37].

3.2 吸光性

气溶胶中 HULIS 可通过吸收和散射太阳光影响大气层的能量传输,进而影响地球的能量收支平衡和气候变化.目前大气颗粒物的气候辐射强迫研究中,一般仅考虑黑炭(BC, Black carbon) 对光辐射的吸收作用,认为有机碳的影响可忽略不计.实际上,随着近年来对气溶胶吸光特性的测定拓展到紫外光区,人们对有机碳的吸光特征有了新的认识.Hoffer 等^[38]研究发现,虽然生物质燃烧气溶胶中 HULIS 在 532 nm 下的质量吸收系数(MAC, Mass absorption coefficient) 较低,但向短波方向移动时,MAC 值迅速上升,吸收埃指数(AAE, absorption Ångström exponent) 可达 6—7,即 HULIS 对短波段的太阳辐射(约 300 nm) 具有强烈吸收.与此同时,生物质气溶胶中 HULIS 的质量散射系数也很高($5.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),对可见光有较强的散射能力.在光化学反应活跃的波段,HULIS 对光的吸收可以与 BC 相较,因而 HULIS 在辐射传输和光化学反应过程中起重要作用.由此可见,虽然 HULIS 对可见光的吸收相对较弱,但由于 HULIS 在大气气溶胶中普遍存在且对短波辐射的强烈吸收,HULIS 对整个太阳光谱的吸收作用及其环境效应应予以重视.

3.3 吸湿性

吸湿性是气溶胶的重要理化性质,指颗粒物在不同湿度下从环境中吸收水蒸气的能力.干粒子吸水后,粒径增大,对光的散射系数增大,改变了颗粒物的辐射特征参数,进而影响大气能见度及地球表面、大气层顶的辐射强迫.吸湿性对 CCN 的形成也具有重要影响,能否成为云的凝结核取决于粒子的粒径、化学组分及该地区的过饱和度.Gysel 等运用加湿迁移差分分析法(H-TDMA) 测定了水溶性物质和 HULIS 的吸湿特征,发现在相对湿度 RH 为 90% 的条件下,HULIS 和腐殖酸的增长因子(吸湿前后粒径变化率) 为 1.06—1.18.相同条件下 SRFA 和 NAFA 的吸湿增长因子分别是 1.13 和 1.21^[39].Chan 等发现在给定的 RH 下,HULIS 与无机盐如硫酸铵(AS) 或 NaCl 混合后的吸湿增长因子大于混合前两者增长因子的加和^[39].

3.4 HULIS 的表面活性及胶体性质

类腐殖酸具有较强的表面活性,它可通过减少“卡尔文效应”降低表面张力和临界过饱和点增加液滴的数量,从而增加云的反照率,促进 CCN 形成^[40-41].Dinar 等分析测定了新鲜生物质燃烧(BB) 气溶胶、轻微老化的 BB 气溶胶和城市污染气溶胶颗粒中 HULIS 对 CCN 的激活能力,并与不同粒径分级的

SRFA 相比较,发现这 3 种来源的 HULIS 样品激活 CCN 所要求的临界直径低于任意大小的 SRFA 分子激活直径,显然 HULIS 具有较强的液滴活化能力^[42]。

目前有关 HULIS 胶体性质的研究较少,仅从土壤/水体腐殖酸具有胶体特性对 HULIS 进行推测和验证。已知影响腐殖酸胶体特性的因素除腐殖酸本身的结构特征如官能团密度、分子大小和多分散性外^[43],还与溶液的 pH、离子强度和溶液中金属阳离子的价态密切相关^[44]。由于多价阳离子具有中和腐殖酸表面负电荷和桥连作用,因而对腐殖酸胶束状物质的形成有重要的影响。倘若 HULIS 具有与腐殖酸类似的胶体特性,则 HULIS 将对气溶胶的大气化学过程产生重要影响。Tabazadeh 等研究发现当溶液浓度大于临界胶束浓度 CMC 时,腐殖酸胶束状物质可通过增加溶液浊度加强气溶胶颗粒的光散射作用,胶束的形成也会同时影响气溶胶的吸湿性^[45]。

4 类腐殖酸的污染特征

4.1 HULIS 的含量和季节变化

国内外外场研究数据表明,大气颗粒物中 HULIS 丰度较大。鉴于 HULIS 的分离提取方法中,HLB 固相萃取柱在选择性和重现性等方面具有显著的优越性,应用最为普遍,因而将文献中运用 HLB 法分离提取 HULIS 的实验结果进行了归纳总结(表 1),以排除不同分离方法所测浓度带来的差异性。目前对于 HULIS 浓度测定主要集中在欧洲,从小于 $0.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 的海洋和高山气溶胶^[46]到约 $4.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ^[47]的城市气溶胶均有报道。HULIS 浓度随采样点、采样时间和分析方法的不同有显著差异,一般约为 $1\sim 2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。中国大气颗粒物中 HULIS 明显高于欧洲地区,林鹏等报道的珠江三角洲地区 HULIS 浓度一般高于 $3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,最大值甚至可达 $13.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ^[47]。从季节分布来看,Baduel 等对法国 6 大城市背景点气溶胶样品进行了采集和分析,发现冬季样品 HULIS 浓度普遍高于夏季^[48]。Limbeck 等对维也纳^[49] HULIS 丰度的测定也发现了类似的季节变化特征(夏季约为 $0.3 \mu\text{g C}\cdot\text{m}^{-3}$,冬季约 $1.5 \mu\text{g C}\cdot\text{m}^{-3}$)。黄众思等采集上海 2011—2012 年 $\text{PM}_{2.5}$ 样品,测得 HULIS 质量浓度呈现冬>春>秋>夏的特点^[50]。

表 1 SPE(HLB) 法测得环境气溶胶中 HULIS 的浓度水平

Table 1 Concentration of HULIS in ambient aerosols which was extracted by SPE(HLB)

采样地点	采样时间	样品类型	检测方法	HULIS 浓度/ ($\mu\text{g C}\cdot\text{m}^{-3}$)	(HULIS/WSOC) /%	参考文献
K-puszt, Hungary	取暖季	$\text{PM}_{1.5}$	重力测量和 TOC	4.7	54	[3]
K-puszt, Hungary	非取暖季	$\text{PM}_{1.5}$	重力测量和 TOC	3.40	59	[3]
Budapest, Hungary	非取暖季	$\text{PM}_{2.5}$	TOC	2.0	62	[29]
Budapest, Hungary	春/夏	$\text{PM}_{2.5}$	TOC	4.7/3.8	47/—	[46]
Mace Head, Ireland	秋季	$\text{PM}_{1.5}$	TOC	0.077	19	[51]
Budapest, Hungary	非取暖季	$\text{PM}_{2.5}$	TOC	1.62	29	[51]
K-puszt, Hungary	春季	$\text{PM}_{2.5}$	TOC	1.65	35	[52]
Budapest, Hungary	夏季	$\text{PM}_{2.5}$	TOC	2.2	48	[52]
中国香港	全年	$\text{PM}_{2.5}$	ELSD	4.9	—	[53]
中国广州	全年	$\text{PM}_{2.5}$	ELSD	7.1	—	[53]
广州五山	夏/冬	TSP	重力测量	5.8/13.4	36/40.6	[47]
广州大学城	夏/冬	TSP	重力测量	4.3/7.8	37/44	[47]

注:—表示无数据。

4.2 HULIS 浓度的粒径分布

大量研究发现 HULIS 主要分布在细粒子模态。在生物质燃烧季节,中国的珠三角地区和亚马逊地区超过 90% HULIS 存在于细粒子模态中^[5],对受人类活动影响的海岸带气溶胶的研究也得到了类似的结论,即 Yu 等报道香港地区约 97% HULIS 出现在 $\text{PM}_{2.1}$ 中^[54]。林鹏的研究进一步表明,分布在液滴模态(质量中值空气动力学直径 MMAD 为 $0.63\sim 0.87 \mu\text{m}$) 的 HULIS 占 81%,冷凝模态(MMAD 为 $0.23\sim 0.28 \mu\text{m}$) 中占 12%;而在粗粒子模态(MMAD 为 $4.0\sim 5.7 \mu\text{m}$) 中仅占 7%^[5]。

4.3 HULIS 的元素组成和分子量测定

高山气溶胶 HULIS 中元素组成为 52.3% C、6.7% H、2.5% N 和 38.5% O^[55]。其中, O/C 为 0.55、H/C

为 1.58. Kiss 等测得 2002 年 1—9 月 Hungary 乡村气溶胶样品 HULIS 中含 52.0% C、6.2% H、2.5% N 和 39.0% O, 有机物与有机碳比值为 1.93、O/C = 0.58、H/C = 1.42^[3]. 与 HULIS 的标准物质 SRFA (O/C = 0.60, H/C = 0.99) 和 NAFA (O/C = 0.65, H/C = 0.91 (IHSS; www.ihss.gatech.edu)) 相比, HULIS 的含氧官能团不占优势, 饱和系统超过水体富里酸. N/C 和 S/C 比值在夏季最高, 表明夏季活跃的光化学反应促进了含氮有机物^[53] 和有机硫酸盐^[54] 的形成.

Kiss 综合运用 LC 和 ESI-MS 技术, 在假设所有离子均带单电荷的前提下, 测得 HULIS 平均分子量 MW_w 为 200—300 Da (富里酸的平均 MW_w 为 456 Da). 因 ESI-MS 具有一定的误差, Kiss 利用等温蒸汽压渗透技术测定 HULIS 平均分子量 MW_n 为 215—345 Da, 超滤和 SEC 技术也都得到类似结论^[13].

5 类腐殖酸的来源和形成途径

早期的研究工作将 HULIS 的来源归纳为 3 类: 土壤、生物质燃烧和植物降解产物. 随着 HULIS 分析手段的不断发展, 发现 HULIS 的来源除上述 3 类以外还包括海洋溅沫^[57]、机动车排放^[58] 和二次气溶胶转化: 冷凝、化学反应、低聚反应^[59].

5.1 HULIS 的一次来源

生物质燃烧 (BB, Biomass burning) 和二次气溶胶转化是大气颗粒物中 HULIS 最主要的两种来源. BB 产生 HULIS 的机制为: (1) 土壤或枯枝落叶来源的腐殖酸燃烧分解进入大气; (2) 植物木质素和纤维素在燃烧和热解过程中经化学转化形成; (3) 半挥发性低分子量燃烧产物的重新聚合和冷凝^[60].

因 HULIS 主要分布在细粒子模态, 所以土壤源对其贡献不大. Cavalli 等发现海洋气溶胶中 HULIS 是由于海洋表面的泡沫破裂使有机物进入气溶胶颗粒, 海洋源对大气 HULIS 的贡献仅限于沿海地区、海洋上空和北极等^[57]. 机动车尾气排放对 HULIS 的贡献尚存争议. El Haddad 等^[58] 报道公路隧道 PM_{2.5} 样品 HULIS 约占颗粒物的 5%, Lin 则阐明 HULIS 的城市-城郊空间梯度分布特征与元素碳相反, 否定了机动车排放是 HULIS 一次来源的结论^[24].

5.2 HULIS 的二次反应形成

酸催化 (有机酸和无机酸) 条件下发生的非均相反应被认为是 HULIS 形成最为重要的途径. Gelencser 等认为大气 HULIS 可通过土壤有机碎屑或其他天然与人为源的极性、低分子量降解产物的蒸发、冷凝和低聚反应形成^[14]. Decesari 等人报道烟尘颗粒臭氧氧化过程可以产生类似 HULIS 的 WSOM^[61], 已知的气溶胶组分间的气雾相反应也能导致 HULIS 的生成. Noziere 等研究了乙醛在模拟含水气溶胶基质中的反应, 发现由硫酸铵催化的羟醛缩合反应可能会引起具有类似 HULIS 性质的低聚体生成, 这种途径是冷凝模态 HULIS 的一种可能来源^[62].

颗粒相的低聚反应 (颗粒物中羰基砜类化合物的开环和交联) 和光敏反应可解释很大一部分未知来源 HULIS 的形成^[64]. 通过这一途径, 小分子如异戊二烯也可在颗粒物表面经由酸种子的催化形成 HULIS. 光敏反应是指在光照射下, HULIS 可作为晶种使 VOCs 吸附于颗粒物上, 这部分 VOCs 可在颗粒物表面形成新的 HULIS^[63].

成云过程中的液相反应, 如水合反应、液相低聚和共聚反应、羟醛缩合反应形成半缩醛和缩醛; 及少部分的气相氧化过程 (蒸发、冷凝) 均可形成 HULIS^[6]. 大量的实验室研究表明一些大气有机物的成云过程会导致 HULIS 的形成. Gelencser 等的实验室研究证实了生物质燃烧的特征化合物 3,5-二羟基苯甲酸, 能够模拟的云滴中的羟基自由基反应进而形成具有吸光性的 HULIS^[14]. Altieri 等模拟了甲基乙二醛的成云过程, 也观察到了一种类似于 HULIS 低聚物的形成^[64].

6 研究展望

研究大气颗粒物中类腐殖酸的浓度水平、污染特征、来源及成因, 对于拓宽有机气溶胶的识别范围、认知大气颗粒物在大气中的转化及作用具有重要的科学意义. 虽然目前对 HULIS 已经有了较为全面的了解, 然而仍有一些问题悬而未决, 主要有: (1) HULIS 分离和定量方法的标准化. 将 SRFA 和 NAFA 作为 HULIS 定量的标准物质具有很多缺陷, ELSD 是一种不依赖标准物质的定量方法, 可以将其优势做更深入的探索. (2) HULIS 的源解析和示踪物. 寻找 HULIS 可靠的示踪物, 列出 HULIS 的源排放清单, 探索

各来源的分担率。(3) HULIS 的大气化学过程. 不同气象条件、污染程度和污染时段下大气氧化能力、气态污染物、温度、湿度和光照等有很大的变化, 而这些变化对类腐殖酸的污染特征产生的影响尚无法进行定量评价, 亟待深入研究. 此外, 目前对 HULIS 形成机制的实验室研究仅得出一些初步结论, 尚需要进一步的讨论和验证。(4) HULIS 的环境和健康效应. HULIS 作为 WSOC 的一个重要组分, 在大气颗粒物中含量丰富, 除传统意义上对 CCN、IN 形成和气候辐射强迫具有不可忽视的影响外, 还需要关注其健康效应.

参 考 文 献

- [1] 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
- [2] 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*, 2007, 112(D23S10), doi: 10.1029/2006JD008331
- [3] Kiss G, Varga B., Galambos I, et al. Characterization of water-soluble organic matter isolated from atmospheric fine aerosol [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2002, 107(D21): 8339–8341
- [4] Wang B, Knopf D A. Heterogeneous ice nucleation on particles composed of humic-like substances impacted by O₃ [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2011, 116(D3), doi: 10.1029/2010JD014964
- [5] Lin P, Huang X F, He LY, et al. Abundance and size distribution of HULIS in ambient aerosols at a rural site in South China [J]. *Journal of Aerosol Science*, 2010a, 41(1): 74–87
- [6] Graber E R, Rudich Y. Atmospheric HULIS: How humic-like are they? A comprehensive and critical review [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006, 6: 729–753
- [7] Went F W. Blue hazes in the atmosphere [J]. *Nature*, 1960, 187: 641–643
- [8] Simoneit B R T. Eolian particulates from oceanic and rural areas—their lipids, fulvic and humic acids and residual carbon // *Advances in Organic Geochemistry* [M]. Douglas A G, Maxwell J R, ed. Pergamon Press, Oxford, 1980: 343–352
- [9] Likens G E, Edgerton E S, Galloway J N. The composition and deposition of organic carbon in precipitation [J]. *Tellus*, 1983, 35B: 16–24
- [10] Mukai H, Ambe Y. Characterizations of humic acid-like brown substance in airborne particulate matter and tentative identification of its origin [J]. *Atmospheric Environment*, 1986, 20: 813–819
- [11] Graham B, Mayol-Bracero O L, Guyon P, et al. Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia—1. Characterization by NMR and GC-MS [J]. *Journal of Geophysical Research—Atmospheres*, doi: 10.1029/2000JD000603
- [12] Hoffer A, Gelencser A, Guyon P, et al. Optical properties of humic-like substances (HULIS) in biomass-burning aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006, 6: 3563–3570
- [13] Kiss G, Tombacz E, Varga B, et al. Estimation of the average molecular weight of humic-like substances isolated from fine atmospheric aerosol [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37: 3783–3794
- [14] Gelencser A, Hoffer A, Krivacsy Z, et al. On the possible origin of humic matter in fine continental aerosol [J]. *Geophys Research – Atmosphere*, 2002, 107(D12): 4137–4140
- [15] Dinar E, Mentel T F, Rudich Y. The density of humic acids and humic like substances (HULIS) from fresh and aged wood burning and pollution aerosol particles [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006, 6: 5213–5224
- [16] Emmenegger C, Reinhardt A, Hueglin C, et al. Evaporative light scattering a novel detection method for the quantitative analysis of humic-like substances in aerosols [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007(41): 2473–2478
- [17] Gysel M, Weingartner E, Nyeki S, et al. Hygroscopic properties of water-soluble matter and humic-like organics in atmospheric fine Aerosol [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2004, 4: 35–50
- [18] Taraniuk I, Graber E R, Kostinski A, et al. Surfactant properties of atmospheric and model humic-like substances (HULIS) [J]. *Geophysical Research Letters*, doi: 10.1029/2007GL029576
- [19] Kiss G, Tombacz E, Hansson H C. Surface tension effects of humic-like substances in the aqueous extract of tropospheric fine aerosol [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2005, 50(3): 279–294
- [20] Nguyen Q T, Kristensen TB, Hansen A M K, et al. Characterization of humic-like substances in Arctic aerosols [J]. *Journal of Geophysical Research—Atmospheres*, 2014, 119(8): 5011–5027
- [21] Paglione M, Kiendler-Scharr A, Mensah A A, et al. Identification of humic-like substances (HULIS) in oxygenated organic aerosols using NMR and AMS factor analyses and liquid chromatographic techniques [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, 14(1): 25–45
- [22] Gelencser A, Hoffer A, Kiss G, et al. *In-situ* formation of light-absorbing organic matter in cloud water [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2003, 45: 25–33
- [23] Jang M S, Czoschke N M, Lee S, et al. Heterogeneous atmospheric aerosol production by acid-catalyzed particle-phase reactions, *Science*,

- 2002,298: 814–817
- [24] Lin P, Yu J Z. Generation of reactive oxygen species mediated by humic-like substances in atmospheric aerosols [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45: 10362–10368
- [25] Lin P, Yu J Z, Engling G, et al. Organosulfates in humic-like substance fraction isolated from aerosols at seven locations in East Asia: A study by ultra-high-resolution mass spectrometry [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012b, 46: 13118–13127
- [26] Bálint V, Gyula K, Ganszky I, et al. Isolation of water-soluble organic matter from atmospheric aerosols [J]. *Talanta*, 2001, (55): 561–572
- [27] Baduel C, Voisin D, Jaffrezo J L. Comparison of analytical methods for humic like substances (HULIS) measurements in atmospheric particles [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, 9: 5949–5962
- [28] Fan X J, Song J Z, Peng P A. Comparison of isolation and quantification methods to measure humic-like substances (HULIS) in atmospheric particles [J]. *Atmospheric Environment*, 2012, 60: 366–374
- [29] Salma I, Ocskay R, Chi X G, et al. Sampling artefacts, concentration and chemical composition of fine water-soluble organic carbon and humic-like substances in a continental urban atmospheric environment [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41: 4106–4118
- [30] Polidori A, Turpin B J, Davidson C I, et al. Organic PM_{2.5}: fractionation by polarity, FTIR spectroscopy, and OM/OC ratio for the Pittsburgh aerosol [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2008, 42: 233–246
- [31] Zappoli S, Andracchio A, Fuzzi S. Inorganic, organic and macro-molecular components of fine aerosol in different areas of Europe in relation to their water solubility [J]. *Atmos. Environ*, 1999, 33: 2733–2743
- [32] Duarte R, Pio C A, Duarte A C. Spectroscopic study of the water-soluble organic matter isolated from atmospheric aerosols collected under different atmospheric conditions [J]. *Analytical Chimica Acta*, 2005, 530: 7–14
- [33] Chin Y P, Aiken G, Oloughlin E. Molecular-weight, poly-disparity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances [J]. *Environment Science and Technology*, 1994, 28: 1853–1858
- [34] Krivacsy Z, Gelencser A, Kiss G, et al. Study on the chemical character of water soluble organic compounds in fine atmospheric aerosol at the Jungfraujoch [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2001a, 39: 235–259
- [35] Duarte R, Pio C A, Duarte A C. Synchronous scan and excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy of water-soluble organic compounds in atmospheric aerosols [J]. *Atmospheric Chemistry*, 2004, 48: 157–171
- [36] Tagliavini E, Moretti F, Decesari S, et al. Functional group analysis by HNMR/chemical derivatization for the characterization of organic aerosol from the SMOCC field campaign [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics Discuss*, 2005, 5: 9447–9491
- [37] Gelencser A, Meszaros T, Blazso M, et al. Structural characterization of organic matter in fine tropospheric aerosol by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Atmospheric Chemistry*, 2000, 37: 173–183
- [38] Fors E O, Rissler J, Massling A, et al. Hygroscopic properties of Amazonian biomass burning and European background HULIS and investigation of their effects on surface tension with two models linking H-TDMA to CCNC data [J]. *Atmos Chem Phys*, 2010, 10(12): 5625–5639
- [39] Chan M N, Chan C K. Hygroscopic properties of two model humic-like substances and their mixtures with inorganics of atmospheric importance [J], *Environmental Science and Technology*, 2003, 37(22): 5109–5115
- [40] Dinar E, Taraniuk I, Graber E R, et al. Cloud condensation nuclei properties of model and atmospheric HULIS [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics Discuss*, 2006, 6: 1073–1120
- [41] Kokkola H, Sorjamaa R, Peraniemi A, et al. Cloud formation of particles containing humic-like substances [J]. *Geophysical Research Letters*, doi: 10.1029/2006GL026107
- [42] Broekhuizen K, Kumar P P, Abbatt J P. Partially soluble organics as cloud condensation nuclei: Role of trace soluble and surface active species [J]. *Geophysical Research Letters*, 2004, 31: L01107, doi: 10.1029/2003GL018203
- [43] Hayase K, Tsubota H. Sedimentary humic acid and fulvic acid as surface active substances [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1983, 47: 947–952
- [44] Yates L M, von Wandruszka R. Effects of pH and metals on the surface tension of aqueous humic materials [J]. *Soil Sci Soc Amer*, 1999, 63: 1645–1649
- [45] Tabazadeh A. Organic aggregate formation in aerosols and its impact on the physicochemical properties of atmospheric particles [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39: 5472–5480
- [46] Salma I, Ocskay R, Lang G G. Properties of atmospheric humic-like substances in water system [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008, 8: 2243–2254
- [47] Song J, Peng L, Zhao P A, et al. Chemical and isotopic composition of humic-like substances (HULIS) in ambient aerosols in Guangzhou, South China [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2012, 46: 533–546
- [48] Baduel C, Voisin D, Jaffrezo J L. Seasonal variations of concentrations and optical properties of water soluble HULIS collected in urban environments [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, 10(9): 4085–4095
- [49] Limbeck A, Handler M, Neuburger B, et al. Carbon-specific analysis of humic-like substances in atmospheric aerosol and precipitation samples [J]. *Analytical Chemistry*, 2005, 77(22): 7288–7293
- [50] 黄众思, 修光利, 蔡婧, 等. 大气 PM_{2.5} 中水溶性有机碳和类腐殖酸碳的季节变化特征 [J]. *环境科学学报*, 2013, 33(10): 2664–2670

- [51] Krivacsy Z, Kiss G, Ceburnis D, et al. Study of water-soluble atmospheric humic matter in urban and marine environments [J]. *Atmospheric Research*, 2008, 87(1): 1–12
- [52] Salma I, Meszaros T, Maenhaut W, et al. Chirality and the origin of atmospheric humic-like substances [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, 10: 1315–1327
- [53] Lin P, Engling G, Yu J Z. Humic-like substances in fresh emissions of rice straw burning and in ambient aerosols in the Pearl River Delta Region, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, 10: 6487–6500
- [54] Yu J Z, Yang H, Zhang H Y. et al. Size distributions of water-soluble organic carbon in ambient aerosols and its size-resolved thermal characteristics [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38: 1061–1071
- [55] Duarte, Regina M B O, Santos E B, et al. Comparison of structural features of water-soluble organic matter from atmospheric aerosols with those of aquatic humic substances [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41: 8100–8113
- [56] Romero F, Oehme M. Organosulfates — A new component of humic-like substances in atmospheric aerosols? [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2005, 52(3): 283–294
- [57] Cavalli F, Facchini M C, Decesari S, et al. Advances in characterization of size-resolved organic matter in marine aerosol over the North Atlantic [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2004, 109, D24215, doi: 10.1029/2004JD005137
- [58] El Haddad I, Marchand N, Dron, J, et al. Comprehensive primary particulate organic characterization of vehicular exhaust emissions in France [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, 43: 6190–6198
- [59] Tolocka M P, Jang M, Ginter J M, et al. Formation of oligomers in secondary organic aerosol [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38: 1428–1434
- [60] Zheng G L, He K B, Duan F K, et al. Measurement of humic-like substances in aerosols: A review [J]. *Environmental Pollution*, 2013, 181: 301–314
- [61] Decesari S, Facchini M C, Matta E, et al. Water soluble organic compounds formed by oxidation of soot [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36: 1827–1832
- [62] Noziere B, Dziedzic P, Córdova A. Formation of secondary light-absorbing fulvic-like oligomers: A common process in aqueous and ionic atmospheric particles [J]. *Geophysical Research Letters*, 2007, 34, L21812, doi: 10.1029/2007GL031300
- [63] Jammoul A, Gligorovski S, George C, et al. Photosensitized heterogeneous chemistry of ozone on organic films [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2008, 112(6): 1268–1276
- [64] Altieri K E, Seitzinger S P, Carlton A G, et al. Oligomers formed through in-cloud methylglyoxal reactions: chemical composition, properties, and mechanisms investigated by ultra-high resolution FT-ICR mass spectrometry [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42: 1476–1490