

2019.10

跬步集

不积跬步，
无以至千里。
-荀子



2019.10

跬步集

不积跬步，
无以至千里。
-荀子



秋风起



“碧云天，黄叶地，秋色连波，波上寒烟翠”这是一提起秋天第一时间蹦进脑海的诗句。虽说这离帝都千里之外的岭南不似北方秋日那般肃杀萧瑟，这几日的阵阵秋风，倒也使人生出丝丝凉意，催得人赶忙添衣加裳了。

随手在网上一查，气象工作者研究的物候学标准是：炎热过后，五天平均气温稳定在 22°C 以下时就算进入了秋季，低于 10°C 时秋季结束，而广州常年平均的入秋时间大致是11月初的样子。看来从科学意义上来说，

这风还不能称之为“秋风”，反倒是叫做“晚夏风”或文艺一点“夏日未央风”比较合适了。

果然，人的感性感受常常和实际的理性定义有所偏颇。

还有一例，就在这月月底30号，恰好在忙于试验的我竟把每月一期的跬步集任务忘得一干二净。本以为要错过惯常的月底发刊日期大感懊恼，急忙找月初就商定好的娇娇鸿兴二位师兄催稿。好在这二位不愧是多年的“酒肉朋友”，今天上午就把稿子发了过

来。而我一细看日历才惊觉十月有三十一天，这样便还给了我一天的排版交稿的空暇，也并未耽误发刊，堪堪赶上。感性的月底感受和实际先人们三十一天的理性定义在这里摩擦了一小下，带给我的却是失而复得的小惊喜。诚如忘了之前在哪里看过的一句话，具体的表述已不太记得，大意便是：懒散度日的感觉，就像吻一样，只有偷来的才甜美。

懒散度日的感觉，就像吻一样，只有偷来的才甜美。

这期照例是三篇精彩的大作，分别来自晓飞师姐对于BC黑碳的前世今生的详细论述、鸿兴师兄对于大气棕色碳先进分析技术的深入解读和娇娇哥对于近来大火，方兴未艾的EEM的深刻理解。三位“英雄”不谋而合，所述对象恰好都是大气，也恰合了我专栏的题目——“秋风起”，风者，大气之流动也。（笑）

秋风四起，乍暖还寒。

莫要悲凉，这亦是收获的季节。

愿你有人爱，心有所托。

有收获，亦不囿于过错。

像那首歌，

愿世间美好与你环环相扣。

主编伯龙

Review

黑碳——“深不可测”

耿晓飞



刚接触黑碳(black carbon, BC) 便被它的各种“头衔”打败了，诸如 biochar, charcoal, microcharcoal, soot, fusain, EC(elemental carbon), PyC(pyrogenic carbon), microcrystalline graphite 等，可谓“三头六臂”，让初来乍到的我毫无招架之力。不同领域的研究者们都有自己的命名偏好，这让我一度怀疑他们是否讨论的是同一种物质，是否具有可比性。更有甚者，在同一篇文章中，开头讨论的 bio-

char，后面就不见其踪影，取而代之PyC 频频出现。BC到底是什么？这个问题困扰了我很久。基于文献阅读以及与广财老师和Michael Bird 教授的探讨，我浅谈一下自己所认识的 BC。

BC 的前世今生

1978 年，H. Rosen 等人利用拉曼光谱和光学衰减技术表明城市气溶胶以及各种燃烧源一次排放的颗粒物具有高强度的吸光性，

直至2000年，BC是不完全燃烧连续体的概念才被正式提出。

且"graphitic"carbon 是其主要原因。通过热处理和溶剂萃取实验，他们认为"graphitic"carbon具有热稳定性(温度高于400°C时只有少量的氧化发生)且不溶于大部分溶剂(Rosen et al., 1978)。1981 年，L. Gundel 等人首次用 Black Carbon 命名气溶胶中具有吸光特性的碳质成分(Gundel et al., 1981)。因此 BC一词最早提出是针对其吸光性及其辐射强迫。1980 年，Wolfgang Seiler 和 Paul J. Crutzen 首次提出 charcoal 有可能凭借其稳定性平衡 CO₂ 的排放(Seiler and Crutzen, 1980)。1995 年，Kuhlbusch, T. A. J.和 Crutzen, P. J.首次将 BC 这一术语用于碳循环研究，并提出BC的形成可以将碳从生物圈的短期循环转移至地质圈的长期循环，从而缓解气候变化(Kuhlbusch and Crutzen, 1995)。此时，BC 的判定基准已从其吸光性过渡到 H/C比值(稳定性)(Kuhlbusch, 1995; Kuhlbusch and Crutzen, 1995)。直至2000年，BC是不完全燃烧连续体(continuum, from slightly charred biomass to char/charcoal/biochar to soot)的概念才被正式提出(图 1) (Masiello, 2004; Schmidt and

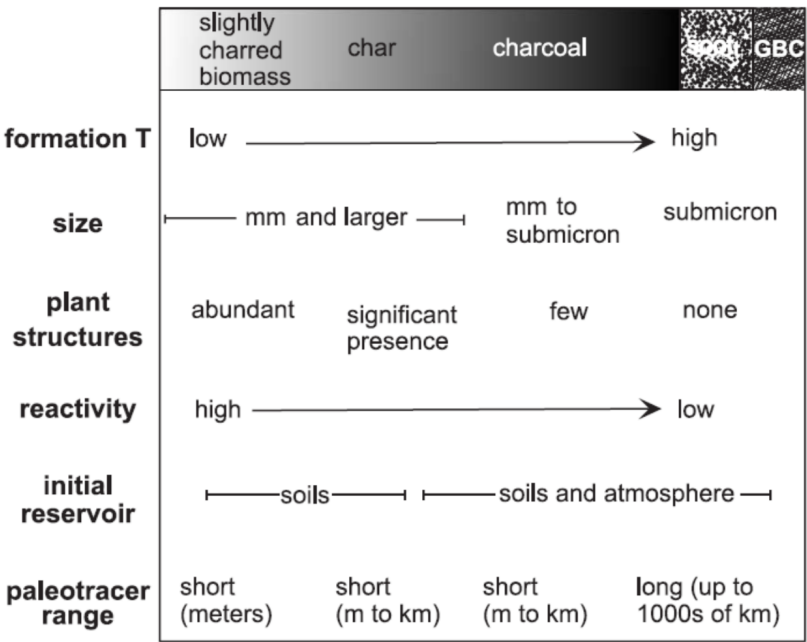


图 1. 黑碳：燃烧连续体(Masiello, 2004)。

Noack, 2000)。至此，人们也意识到BC是可以被降解的，其降解速率与其粒径大小、化学组成和环境条件相关(Bird et al., 1999; Schmidt and Noack, 2000)。2004 年，Sunghwan Kim 和 Antonio Mannino 分别首次定性(低 H/C 比值)和定量(热解法)DOM(dissolved organic matter)中的BC，即后来所谓的DBC(dissolved black carbon) (Kim et al., 2004; Mannino and Harvey, 2004)，打破了BC不溶于水和大部分有机溶剂的认识。

BC的重要性

BC的“神通”之处在于它在多种学科领域都举足轻重，而且每一个学科都提出了适于其研究领域的术语和分析方法。

- 1.由于其稳定性(热稳定性，化学稳定性和生物耐降解性)，BC可将碳带入慢碳循环从而缓解气候变化。
- 2.由于其稳定性，BC还可用于考古定年和火史重建。
- 3.由于其吸光性，BC会影响辐射强迫进而影响气候。
- 4.由于其较大的比表面积，BC可以用于修复土壤，吸附有机污染物和重金属。
- 5.由于其较大的比表面积且较小的粒径，BC可以吸附污染物，进入呼吸系统，危害人类健康。
- 6.BC可作为能源之一。

BC花名册

1.EC 指仅含有碳元素的物质，其中碳可能以多种同位素的形式存在，但不与其他元素结合，例如钻石、碳纳米管、石墨、富勒烯。但是在气溶胶研究领域，通常认为EC是利用热光法对BC 进行定量的操作定义，即在惰性气体和高温(~ 4000K) 条件下具有热稳定性的，且只有在温度高于 340°C才能被氧化气化的碳质组分 (Petzold et al., 2013)。在 BC暂露头角的那几年，EC 是与BC 通用最多的角色。EC 和 BC 经常出没于 AE 和 EST 这两种期刊(表 1)，可见他们经常混迹于大气科学等环境领域。

2.Charcoal 来自有机质 / 生物质的不完全燃烧(Whitlock and Larsen, 2002) (Chaloner, 1989), 主要用于新能源、吸附剂、还原剂、土壤修复和火史重建等研究。后来

名称	Organic Geochemistry (OG) (since 1977)	Atmospheric Environment (AE) (since 1967)	Soil Biology And Biochemistry (SSB) (since 1969)	Environmental Science & Technology (EST) (since 1967)	专利数
BC	43 (1995)	231 (1993)	2 (2009)	47 (1986)	<10
PyC	9 (2012)	0	2 (2011)	3 (2014)	<10
Biochar	8 (2011)	5 (2015)	37 (2009)	88 (2007)	1429 (2009)
Carbon Black	0	0	0	2 (2015)	35114 (1963)
Activated Charcoal	0	1 (1982)	0	1 (2012)	3234 (1962)
Activated Carbon	1 (2011)	10 (1970)	1 (2004)	298 (1967)	34960 (1967)
Char	13 (1993)	2 (1986)	1 (2013)	29 (1998)	2594 (1967)
Charcoal	14 (2003)	4 (1995)	6 (1980)	17 (1975)	17914 (1966)
Soot	4 (2002)	74 (1972)	0	108 (1967)	7687 (1967)
Graphite	0	1 (2004)	0	14 (1988)	71973 (1966)
Elemental Carbon	0	91 (1980)	0	47 (1986)	99 (1965)

表 1. 黑碳相关名称在文献题目中出现的次数

有学者提出 biochar 这一术语，并认为 biochar 相对于 charcoal 更合适表述 wood- char (Karaosmanoğlu et al., 2000; Lehmann et al., 2006)。通常认为 biochar 包含 PyC、无机物和未热解/部分热解的有机质 (Bird, 2015)。在大部分研究中，charcoal 等同于 biochar。但也有学者认为 biochar 特指在人为控制的热解条件下，为了生产发电用气/生物油而产生的副产物-热解碳，或为了土壤改良/碳封存而生产的热解碳 (Bird and As-cough, 2012)(Karaosmanoğlu et al., 2000; Lehmann et al., 2006)。而 charcoal 并没有被强调目的性和人为因素(Lehmann et al., 2006; Whitlock and Larsen, 2002)。在我看来 biochar 与 charcoal 是同一种物质，可统一归结于来自生物质的不完全燃烧，即森林火灾等自然野火生成的 charcoal 其实也可称其为 biochar，并没有必要将 biochar 局限于人为因素。通常认为 biochar/charcoal 尺寸较大，稳定性变化范围较广，主要沉积于土壤中(Masiello, 2004)。Biochar 和 charcoal 主要出现在专利中，其次是 EST;SBB 题目中出现频率最高的是 biochar，其次是 charcoal (表 1)，说明 biochar 和 charcoal 与技术、环境和土壤修复相关。

3.Soot 用于表述任何具有吸光特性的燃烧产生的气溶胶(IPCC 1996)。Soot 既可以来自固态/液态燃料燃烧的一次排放，也可以来自燃烧过程中热气体冷凝的二次 生成。Soot 粒径较小 (<1 u m)，稠合度高，稳定性强，大气是其最初储库 (Masiello, 2004)。

4. PyC 是有机质不完全燃烧过程中(包括生物质燃烧和化石燃料燃烧)所生成的热解碳的总称 (Bird et al., 2015)。PyC是燃烧连续体, 从低温热解过程所产生的低芳香度/高反应活性的含碳物质(聚糖、甲氧基苯酚、轻微热解的生物质等)到高温热解过程所生成的高芳香度/低反应活性的含碳物质(soot 等)。PyC于2011年被首次提出, 喜欢在地质领域溜达(表1)。我认为PyC是范围最宽的燃烧连续体。石墨/生物聚合类黑晶/褐煤/沥青煤/油页岩等具有BC特征的非燃烧产物不属于PyC范畴, 但它们属于BC吗? BC有出身(即来自燃烧)限定吗? 相对于BC的模糊概念, PyC的表达更明确。

总体来讲, 目前还没有准确而统一的BC定义; EC/charcoal/biochar/soot/PyC 与BC交叉重叠。

BC的定量方法

根据BC的性质, BC的定量方法主要有光谱法(吸光性), 热解法(热稳定性), 化学氧化法(化学稳定性)和分子标志物法(芳香性)。BC定量方法的对比见表2。

1. 光谱法:

Nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR): 利用特定原子核的磁性来获得有机分子的化学结构和环境信息。NMR可以定量PyC连续体中全部的芳香族, 同时提供其他有机质特性等相关信息。但是NMR测定相对较贵, 且通常需要与其他技术联合使用, 引入额外的分析误差。

Mid-Infrared spectroscopy (MIR): 测定样品红外辐射的透射率和吸收率。MIR快捷、便宜, 但是BC中一些官能团的响应存在相似性, 且MIR需要其他的BC定量技术对其进行校准。

Near edge X-ray absorption fine edge structure (NEXAFS) spectroscopy: NEXAFS光谱仪使用强烈的, 由同步加速器产生的偏振X射线探测样品的表面(10-100nm), 以获得代表原子局部键合环境的吸收光谱。可量化biochar化学结构随形成温度变化的分子变化, 即从较低温度下生成的无定形多环芳烃到较高温度下生成的无序石墨微晶。

2. 热解法(charring是热解法普遍存在的问题):

Loss on ignition (LOI):在特定时间内对样品进行加热, 并对加热前后的样品进行称重, 损失的重量即为有机质的重量。加热时长和温度根据分析目的进行调整。

Chemo-thermal oxidation (CTO):最初用于测定沉积物和气溶胶中的char和soot。该技术广为人知的方法是CTO-375。首先用HF/HCl去除无机盐, 然后使用三氟乙酸和HCl对有机物进行水解, 之后在空气中对样品进行加热(375°C), 最后利用元素分析仪对剩余的碳进行定量。该方法可以降低OC在热解过程中charring变成BC, 但是疏水性soot可能会在酸洗过程中损失。此外, BC可能因为不同程度的催化氧化而被低估, 也可能由于charring而被高估。CTO-375适用于定量高稠合度BC。

Thermogravimetry – differential scanning calorimetry (TG-DSC):通过样品加热前后的重量差和热量(能量)差来定量有机物和无机物的相对贡献。但是无法将样品中的BC分离出来。

Thermal-optical transmittance/reflectance (TOT/R): 理论基础:在高温无氧条件下, OC会挥发(氧化成CO₂), 而EC不会挥发。热解程序:1)在惰性气体(N₂)中加热样品使OC氧化成CO₂, 收集CO₂测定碳含量; 2)通入O₂, 加热样品使EC氧化成CO₂, 收集CO₂测定碳含量。但是, OC和EC会互相干扰,例如1)OC停留的时间太长或者EC过早的挥发, 2)且OC会在高温下charring变成EC而导致EC的高估。为了修正charring造成的误差, 依据OC透光、EC吸光的原理引入光学校正。(注:该方法测的OC包括燃烧源和非燃烧源。)

光学校正:光学校正的方法分透光法和反射法。这两种校正方法所测得的EC浓度也存在差异。若滤膜表层覆盖一层浅浅的EC, 两种校正方法的结果接近;若OCEC分布(throughout)在整张滤膜上, 两种校正方法得到的EC浓度差别较大。若样品中EC是主要成分(例如柴油尾气), 则两种方法的结果相似;若样品成分复杂, 则两种校正方法的结果相差较大。

因此, 热光法结果之间的差异主要取决于1)升温程序;2)光学校正方法;3)样品中OC/EC比值。BC是不完全燃烧产生的连续统一体, 一般认为热光法所测定的BC所涵盖的范围最广, 甚至包含非燃烧产物石墨(但气溶胶中一般不存在石墨)。

Hydrogen pyrolysis (hyPy):在较高的氢气压力(>150bar)下,以相对较慢的加热速率(8°C/min至550°C)加热混合了硫化钼催化剂的样品,使样品中的不稳定碳热解,从而分离OC与BC。HyPy可以实现最小charring,可以100%热解不稳定碳,可以将BC与褐煤/油页岩/类黑晶区分开(但是不能区分烟煤(bituminous coal),可以在分子水平上鉴定BC和不稳定碳。该方法适用于定量高缩合度的BC(>6个苯环)。

其他的热解方法包括:Rock-Eval pyrolysis、Multi-element scanning thermal analysis (MESA)和Thermal gradient method (ThG)。

3. 化学氧化法:利用OC易被氧化而BC不易被氧化的特性去除OC,从而达到定量BC的目的。

Dichromate oxidation:利用0.1MK₂Cr₂O₇/2MH₂SO₄氧化OC,未被氧化的碳即为BC。该方法适用于测定高稠合度的BC。但是少量的OC和某些疏水性化合物(石蜡、长链碳氢化合物)可能会在氧化中残存下来,从而导致BC被高估。

其他的化学氧化方法包括:Peroxide oxidation、Sodium chlorite oxidation、Ruthenium tetroxide oxidation (RTO)和Nitric acid oxidation。

4. 分子标志物法:

BPCA法:指在高温高压的条件下利用浓硝酸将BC的芳环结构打开,使得链接苯环的 π 键被氧化成羧酸,从而生成一系列含有1个苯环和2 - 6个羧基取代基的BPCA和硝基苯多羧酸(NO₂-BPCAs),通过测定BPCA和NO₂-BPCAs的含量,并利用经验公式换算得到BC的含量,因此羧基的数量和位置可以在一定程度上反应BC的稠环结构和数量。通常情况下,苯六羧酸(B6CA)和苯五羧酸(B5CA)在BPCA中的占比越高,说明BC的稠环结构越大。环境样品中BC通常与其他有机质共存,然而在消解过程中大部分有机质可以被彻底氧化成CO₂,因此BPCA法可以排除复杂样品基质对BC的干扰,广泛适用于不同环境基质中BC和DBC的定性和定量分析,同时也有利于BPCA单分子碳同位素的分析。但是腐殖质、干酪根、天然色素、燃料、沥青等有机物的消解产物中含有羧基数小于3的BPCA (Haumaier and Zech, 1995) (Artok et al., 1999; Chughtai et al., 1991),因此通常认为羧基数大于等于3的BPCA和

NO2-BPCA来源于BC和DBC。该方法适用于定量含有2-7个芳环的BC,不能定量非芳香碳和高度缩合的芳香碳。

Pyrolysis gas chromatography – mass spectrometry (Py-GC-MS):先将大分子热解为易挥发的保留其指纹信息的小分子，再将小分子吹扫进入气相色谱仪实现分离，最后用质谱进行识别。该方法可以提供复杂混合物的详细的结构信息，但是该方法不能定量高度缩合的BC，且热解过程依然存在charring问题。

总而言之，目前还没有一种完美的方法可以定量 BC 整个连续体。

Technique	Advantages	Limitations	IQC	Access	Cost
Chemical					
Dichromate oxidation	- widely used and tested on standards - isolates and quantifies	- requires demineralization - multiple handling steps - no agreed protocol - does not eliminate hydrophobic compounds	IQ	M	M
UV oxidation	- widely tested on standards - has been the basis for calibration of other techniques (e.g. MIR)	- requires specialist equipment - requires demineralization - multiple handling steps - quantification relies on NMR	(I)Q	L	M
Peroxide oxidation	can provide robust results but only demonstrated on other sample types	- no agreed protocol - untested on soils	IQ	M	M
Chlorite oxidation	- tested on standards - easy to implement - isolates and quantifies	- no agreed protocol - multiple handling steps - does not eliminate hydrophobic compounds?	IQ	M	M
RTO oxidation	oxidation occurs at room temperature	untested on soils	I?Q?	M	M
Nitric acid oxidation	- simple and rapid - equipment widely available	- poor isolation of PCM from OC - untested on soils	IQ	M	M

Thermal

Loss on ignition	• easy and cheap to implement • minimal equipment required	• may require site specific calibration • assumes no change in SOC	Q	H	L
Chemo-thermal oxidation	• thoroughly tested on standards • simple to implement • tight control over process conditions • quantifies a well defined component of highly condensed PCM • isolates and quantifies	• issues relating to standardization of oxygen flow/furnace conditions • can involve multiple handling steps • under/over-estimation possible due to matrix effects/charring • not sensitive to less condensed PCM	(I)Q	M	M
TGA-DSC	• straightforward rapid analysis • instrumentation widely available • minimal handling required	• interpretation requires specialist knowledge • incomplete separation of OC and PCM for some samples	Q	M	M
TOT/R	• thoroughly tested on aerosol samples • isolates and quantifies	• requires demineralization • requires specialist equipment and knowledge • incomplete separation of OC and PCM for some samples	Q	L	M
Hydrogen pyrolysis	• quantifies a well defined component of condensed PCM • tested against standards • minimal handling required • isolates and quantifies	• possibility of trace charring • instrumentation rare but commercially available	IQC	L	M
Rock-Eval	• widely used technique • minimal handling required	• does not always result on complete separation of PCM and OC	Q	H	L
MESTA	• also provides information on N and H in PCM • minimal handling required	• instrumentation rare but commercially available • requires specialist knowledge • does not always provide separation between PCM and OC	QC	L	H
ThG	• minimal handling required • instrumentation widely	• performs poorly on soil	Q	L	M

<i>Technique</i>	<i>Advantages</i>	<i>Limitations</i>	<i>IQC</i>	<i>Access</i>	<i>Cost</i>
<i>Spectroscopic</i>					
NMR	- extensive testing on standards - detailed information on organic components including PCM	- requires demineralization - requires specialist knowledge and equipment	QC	L	H
Infrared	- minimal handling required - instrumentation widely available - non-destructive	- relies on calibration using other techniques - site specific calibration? - interpretation requires specialist knowledge	QC	M	L
PFL	non-destructive	performs poorly on soil	(Q)	M	L
NEXAFS	- detailed chemical fingerprinting possible - absorption spectra dependent only on local bonding environment - non-destructive	- limited research base to date - interpretation requires specialist knowledge	(Q)C	L	H
<i>Molecular marker</i>					
BPCA	- widely tested on standards - agreed protocol - isolates and quantifies - provides detailed chemical characterization of PCM	- requires demineralization - multiple handling steps - requires specialist knowledge and equipment - does not measure most condensed PCM component	IQC	L	H
Py-GC-MS	provides detailed information on components of PCM	- requires specialist knowledge and equipment - possibility of charring during analysis - does not measure most condensed PCM component	C	L	H

表 2. BC 定量方法的对比(Bird, 2015)。

黑碳与棕碳的关系

以往的研究通常将碳质气溶胶分为有机碳(OC)和BC(以及少量的碳酸盐), 其中OC以光散射为主, 体现致冷效应;而BC以光吸收为主, 体现致暖效应。因此,气候模型通常使用OC/BC 比值来确定碳质气溶胶对不同区域辐射强迫的影响。但是, 近十几年的研究发现OC中存在一类物质, 可以在紫外-近可见光波段对太阳光进行有效吸收, 多呈棕黄色和棕褐色, 并将其命名为棕碳(brown carbon, BrC)。因此碳质气溶胶是从光散射到 光吸收的连续体, 而非光吸收跃变体。BrC 的提出反转了人们对 OC 的认识, 同时也加深了人们对碳质气溶胶及其气候效应的认识。

BrC 与 BC 的区别主要表现在两方面:1)热稳定性:BrC < BC;2)吸光性:BC 在太阳光的整个波段都有吸收, 表现为黑色, 波长依赖性较弱。BrC 集中在紫外-近可见光波段 ,表现为棕色, 具有明显的波长依赖性(吸光强度随波长的红移而降低)。BC和BrC 吸光性的差异该如何解读呢? Band-gap理论也许可以回答这个问题。Optical gap是电子到达第一激发态所需的能量。拥有较高能量的光子可能会满足 optional gap 引起电子跃迁, 从而被吸收;而低能量的光子则不能引起电子跃迁, 因此不被吸收。非晶碳在几个原子尺度上 的结构被称为 medium-range order。电子特性受 medium-range order(尤其是相邻/聚集在一起的sp²-bond环数)的影响。随着 sp² 簇增大, optional gap 减小, 光吸收增强。苯环通常含有 sp² 碳原子和共轭大π键。苯的 optional gap 对应的波长为 200nm(紫外波段)。随着苯环数量的增加, optical gap 降低, 因此可导致能量较低(即波长较长)的光子被吸收。

气溶胶中的 BC 主要来自燃烧, 以稠合苯环为主, 聚合程度高, 因此碳原子具有相对较高的 sp² 杂化程度, 从而导致 BC 所需光子能量较低, 在整个太阳光甚至是可见光波段均具有吸光性。此外, 有研究报道随着 π 电子密度的增加,吸光性增强且波长依赖性降低 (Bond and Bergstrom, 2006)。BrC 来自燃烧和非燃烧过程的一次排放以及大气化学过程的二次生成, 其球体无定形较分散, 聚合程度较 BC 低, 因此 sp² 杂化程度较 BC 低, 从而导致 BrC 的吸光性相对 BC 蓝移, 吸光性主要体现在紫外-近可见光波段。

目前 BrC 的测定方法还处于定性和半定量阶段，主要包括光学法(黑碳仪/浊度计/积分球)、热光法、化学法(测定WSOC(水溶性有机碳)/MSOC(脂溶性有机碳)/HULIS(类腐殖质))和质谱法，但都不能准确定量纯组分 BrC，因此 BrC 的源解析也存在较大的不确定性。

HULIS是大气中一类低挥发性且具有中/高分子量的有机物,包含芳香族及脂肪族羧酸、有机硫酸酯和类碳水化合物等组分，在紫外波段具有吸光性，经常被用作BrC的替代物，并通过测其碳含量和碳同位素来估算BrC的含量和来源。气溶胶中水溶性黑碳(DBC)的预处理方法类似腐殖酸(HULIS)，不同的是HULIS测定的是总有机碳量(TOC)，而DBC则利用BPCA法测定稠合苯环的碳量。因此可以认为气溶胶中的 DBC 其实是 HULIS 中稠合芳烃的碳量。因为含有羧基、稠合苯环等共轭体系和芳香体系是 HULIS 具有 BrC 吸光特性的主要原因，因此可认为气溶胶DBC 即芳香BrC。根据马来西亚气溶胶中DBC的数据，B4CA的占比最高(36±7%，包含硝基 BPCAs 和 B2CAs)，其次是 B5CA 和 B3CA，说明气溶胶 DBC 的主要成分是 3-4 个稠合苯环化合物，并非高度缩合的 BC。因此可考虑用 BPCA 法定量 HULIS，即可得到水溶性/芳香性 BrC 的含量。类似的，如果利用 BPCA 法测定气溶胶中 稠合苯环的含碳量，那么可以认为剔除 B6CA 后的含碳量即为大气中芳香性 BrC 的含量。实验室研究表明氧化共轭化合物、含氮化合物和含硫化合物均可在紫外-可见波段表现吸光性，且氧化共轭化合物是 BrC 的主要成分(Budisulistiorini et al., 2017)，因此芳香性 BrC 可代表大部分 BrC。虽然此方法测定的 BrC 一定小于大气中 BrC 的含量，但是可以定量纯 BrC，并进一步分析其碳同位素，得到更加精确的 BrC 源解析结果。

BrC 和 BC 是没有吸光跃变的连续体。考虑到 B6CA 来自4-7个稠合苯环化合物，其所代表的稠合苯环数范围较宽。那么，是否可以将 B6CA 所指代的稠合芳香化合物看作是 BrC 和 BC 的过渡段呢？这些物质的吸光性可能集中在可见光前端，并且可能表现出明显的波长依赖性。

参考文献

- Artok, L., Su, Y., Hirose, Y., Hosokawa, M., Murata, S., Nomura, M., 1999. Structure and reactivity of petroleum-derived asphaltene. *Energy & Fuels* 13, 287-296.
- Bird, J., 2015. Bird_2015_Biochar analysis chapter.
- Bird, M., Moyo, C., Veenendaal, E., Lloyd, J., Frost, P.J.G.b.c., 1999. Stability of elemental carbon in a savanna soil. 13, 923-932.
- Bird, M.I., Ascough, P.L., 2012. Isotopes in pyrogenic carbon: A review. *Org. Geochem.* 42, 1529-1539.
- Bird, M.I., Wynn, J.G., Saiz, G., Wurster, C.M., McBeath, A., 2015. The Pyrogenic Carbon Cycle. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 43, 273-298.
- Bond, T.C., Bergstrom, R.W., 2006. Light Absorption by Carbonaceous Particles: An Investigative Review. *Aerosol Sci. Technol.* 40, 27-67.
- Budisulistiorini, S.H., Riva, M., Williams, M., Chen, J., Itoh, M., Surratt, J.D., Kuwata, M.J.E.s., technology, 2017. Light-absorbing brown carbon aerosol constituents from combustion of Indonesian peat and biomass. 51, 4415-4423.
- Chaloner, W.J.J.o.t.G.S., 1989. Fossil charcoal as an indicator of palaeoatmospheric oxygen level. 146, 171-174.
- Chughtai, A.R., Jassim, J.A., Peterson, J.H., Stedman, D.H., Smith, D.M., 1991. SPECTROSCOPIC AND SOLUBILITY CHARACTERISTICS OF OXIDIZED SOOTS. *Aerosol Sci. Technol.* 15, 112-126.
- Gundel, L., Dod, R., Novakov, T., 1981. Determination of black carbon by thermal analysis. 8.
- Haumaier, L., Zech, W., 1995. BLACK CARBON - POSSIBLE SOURCE OF HIGHLY AROMATIC COMPONENTS OF SOIL HUMIC ACIDS. *Org. Geochem.* 23, 191-196.
- Karaosmanoğlu, F., Işığigür-Ergüdenler, A., Sever, A.J.E., *Fuels*, 2000. Biochar from the straw-stalk of rapeseed plant. 14, 336-339.
- Kim, S., Kaplan, L.A., Benner, R., Hatcher, P.G.J.M.C., 2004. Hydrogen-deficient molecules in natural riverine water samples—evidence for the existence of black carbon in DOM. 92, 225-234.
- Kuhlbusch, T.A.J., 1995. METHOD FOR DETERMINING BLACK CARBON IN RESIDUES OF VEGETATION FIRES. *Environ. Sci. Technol.* 29, 2695-2702.
- Kuhlbusch, T.A.J., Crutzen, P.J., 1995. TOWARD A GLOBAL ESTIMATE OF BLACK CARBON IN RESIDUES OF VEGETATION FIRES REPRESENTING A SINK OF ATMOSPHERIC CO₂ AND A SOURCE OF O₂. *Global Biogeochem. Cy.* 9, 491-501.
- Lehmann, J., Gaunt, J., Rondon, M., 2006. Bio-char Sequestration in Terrestrial Ecosystems – A Review. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change* 11, 403-427.
- Mannino, A., Harvey, H.R., 2004. Black carbon in estuarine and coastal ocean dissolved organic matter. *Limnol. Oceanogr.* 49, 735-740.
- Masiello, C.A., 2004. New directions in black carbon organic geochemistry. *Mar. Chem.* 92, 201-213.
- Petzold, A., Ogren, J.A., Fiebig, M., Laj, P., Li, S.M., Baltensperger, U., Holzer-Popp, T., Kinne, S., Pappalardo, G., Sugimoto, N., Wehrli, C., Wiedensohler, A., Zhang, X.Y., 2013. Recommendations for reporting "black carbon" measurements. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 8365-8379.
- Rosen, H., Hansen, A., Gundel, L., Novakov, T.J.A.O., 1978. Identification of the optically absorbing component in urban aerosols. 17, 3859-3861.
- Schmidt, M.W.I., Noack, A.G., 2000. Black carbon in soils and sediments: Analysis, distribution, implications, and current challenges. *Global Biogeochem. Cy.* 14, 777-793.
- Seiler, W., Crutzen, P.J., 1980. Estimates of gross and net fluxes of carbon between the biosphere and the atmosphere from biomass burning. 2, 207-247.
- Whitlock, C., Larsen, C., 2002. Charcoal as a fire proxy, *Tracking environmental change using lake sediments*. Springer, pp. 75-97.

Method

高效液相色谱-紫外可见光谱法在大气棕色碳研究中的应用

姜鸿兴



大气棕色碳(Brown Carbon: BrC)是一类在近紫外-可见光区域具有吸光性的有机物,它们通过吸收太阳辐射、影响冰晶和云的凝结核形成来影响区域或全球气候。近年来,关于BrC的研究已成为大气环境研究领域的热点之一,主要包括区域BrC的吸光贡献、来源与形成机制、化学组成等。大气BrC既可来源于如生物质和化石燃料燃烧等一次源排放,也可由自然源和人为源排放的挥发性有机物(Volatile organic compounds:

VOCs)在大气中经二次化学反应过程生成。大气中BrC的化学组成及各化合物的相对浓度具有复杂多变性,使得区域环境中BrC的吸光能力差异较大,从而导致了在评估区域或全球辐射强迫时,BrC的贡献变得具有不确定性。因此,从根本上来说,要想准确的了解BrC的分子组成,探究形成机制和来源,以及评估BrC的吸光贡献和对区域辐射强迫造成的影响,从复杂的有机碳(Organic

carbon: OC)组分中准确识别出BrC是极其重要的。

BrC是一类根据物理特性来定义的有机化合物，传统分离OC、EC(元素碳: Elemental carbon)的方法如热光法、化学提取法等只能实现OC、EC的分离，并不能进一步对BrC实现分离和提取。

BrC是一类根据物理特性来定义的有机化合物，传统分离OC、EC(元素碳: Elemental carbon)的方法如热光法、化学提取法等只能实现OC、EC的分离，并不能进一步对BrC实现分离和提取。面对BrC分离的困难，大部分人采取光学性质和化学组成单独表征的方法(光学-全组分分析法)，即采用溶剂提取气溶胶中的OC，然后使用光学仪器和质谱(MS)、核磁(NMR)、红外(FTIR)等仪器分别获得OC的光学性质和化学结果与组成，从而建立起分子组成与光学性质之间的联系。这种方法较适合应用于烟物箱模拟法探索BrC生成机制的实验，即通过比较反应前后化学组成的变化，寻找出一系列可能的BrC发色分子。对于组成复杂的环境样品来说，这种方法并不是很实用，一是分光光度计法获得的是化合物整体的光谱属性，无法获得单个发色团的吸收光谱；二是由于质谱、核磁、红外等技术获得的是OC整体的图谱，对BrC分子无法准确的识别，因而很难寻找出具体的发色团。但是，这种技术在一定程度上提供了BrC的大致结构和元素组成信息。

高效液相色谱法(High Performance Liquid Chromatography: HPLC)串联紫外检测器(UV)如紫外-可见光检测器(UV-vis)、二极管阵列检测器(DAD)和光电二极管阵列检测器(PDA)是目前能够清楚、准确实现识别、分离BrC的方法之一。这种方法能够从BrC的吸光性质出发，获得300-450nm范围内随保留时间变化的二维吸收光谱图。当并联上质谱后，色谱信号峰可与质谱离子信号峰一一对应，从而可以实现对BrC清楚准确的识别。目前，这种方法已被应用于环境和生物质燃烧气溶胶等样品中BrC的识别与鉴定，显示出了其在BrC分离和化学组成研究方面的优越

性。然而，目前国内学者却鲜有人采用这种方法研究BrC的化学组成，更多的停留在报道BrC的吸光贡献及其主要来源的研究上。本文将通过介绍目前HPLC-UV法在BrC化学组成研究上的应用，总结目前已鉴别的BrC的化学组成，为国内开展相关研究做参考并且展望HPLC-UV法在BrC中的进一步应用。

BrC分子鉴定的方法

传统的地分辨率检测器如UV、MS或MS/MS虽然检测出BrC分子，但由于BrC的复杂性，要进一步获得BrC的分子式则需要对比标准物质的谱图。BrC分子种类多样，目前尚无统一的标准物质，在研究中

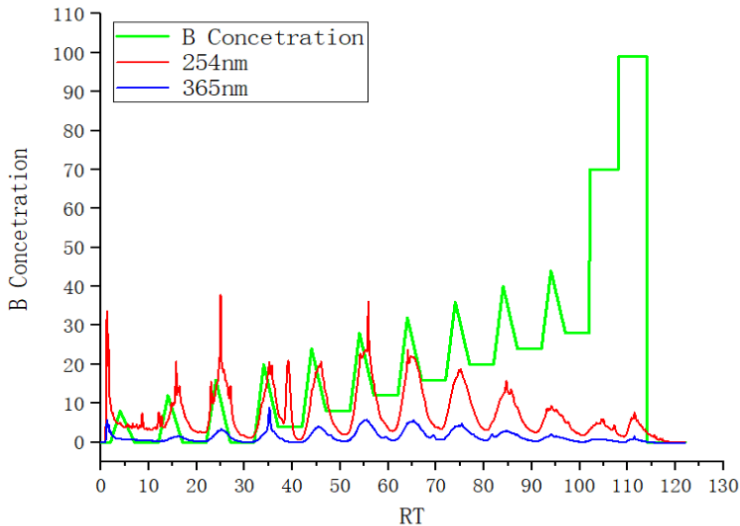


图 2. 十步尖形梯度淋洗法分析大气中的 HULIS（图来源于作者）

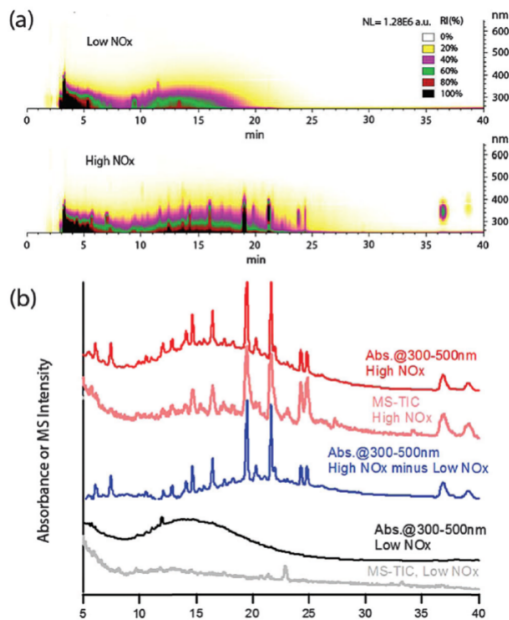


图 3. a)在高浓度和低浓度下实验室生成的 BrC 的 PDA 光谱图；b)对应条件下吸收光谱图或选择离子质谱图 40

多采用部分已识别的BrC分子作为标准物质进行半定量检测。相比之下，采用HR-MS进行BrC的分子表征则变得相对简单。由于HR-MS超高的分辨率，化合物(M)的分子通常以[M-]或[M+]的形式被检测出，省去标准物质的分析过程，可直接准确的得到化合物的分子式。在实际谱图分析过程中，如图2和图3：在HR-MS图谱中，通过扣除谱图中峰前后两端的质谱，对余下的化合物通过双键指数等参数来判断所获得的BrC分子是否合理。

BrC的分子化学研究

传统光学-全组分分析法

传统的光学-全组分分析法虽然不能准确识别出OC中化合物的BrC分子，但是人们普遍认为BrC的光学性质可以从整体OC组分的分子化学组成中推断得到，因此该方法被广泛应用于实验室模拟二次源BrC生成的研究中。相比于烟物箱模拟生成的包含BrC的SOA，环境样品中OC组分要复杂许多。Lack等将光声气溶胶吸收光谱仪(photo-acoustic aerosol absorption spectrometer: PAS)测量得到的波长在404和532nm处的气溶胶MAE值与在线飞行时间气溶胶质谱仪(online time-of-flight aerosol mass spectrometer: online TOF-AMS)获得的化学成分进行相关性分析。结果发现，MAE404nm与来源于左旋葡聚糖及其衍生物的碎片离子 m/z 60、有机酸裂解生成的碎片离子 m/z 44相关，MAE532nm则与他们不具有相关性。Francesca Costabile等在意大利Po Valley进行了类似的研究。他们将467–660nm的AAE值与颗粒物的主要化学成分(OA、BC、硝酸盐、硫酸盐和铵等)进行相关性分析发现，AAE值与OA/BC 值具有明显的相关性，而与其他的化学成分无明显的相关性，说明该地区的BrC可能主要来自于生物燃料燃烧。Chen等采用逐步化学提取分离法，将日本名古屋地区气溶胶分为3种水溶性的组分(WsOM)和6种不同极性的非水溶性组分(WiSOM)，并采用多种仪器(光学：UV-vis和三维荧光EEM；HR-AMS, FTIR, NMR, ESI-MS)系统的研究了气溶胶吸光性与化学组成、结构之间的关系。他们将各个组分的MAE值与AMS获得的离子对进行分析，认为名古屋地区气溶胶中主要的吸光物质为WsOM中低级性的HULIS和WiSOM组分，含O、N原子的CHON基团是其中的主要BrC分子。Mo等测量了2014年APEC前后北京地区气溶胶的吸光性变化，并使用FT-ICR MS表征该事件前后HULIS的组成变化。结果显示，HULIS的光吸收率随不饱和度的增加而增加，随氧化程度的增加而降低。

然而之前的研究表明，气溶胶整体的结构形态或元素组成对于理解它们的光学性质及其对环境条件变化的响应是不充分的或是不必要的。Angela G. Rincoín 等发现在实验室模拟条件下，水性丙酮酸光解产生的齐聚物在黑暗中吸收可见光。这些吸收及其诱导激发的荧光可以反复漂白和吸收，而不会造成相应混合物的碳原子减少或质谱图谱的变化。同样的，Tran B.

Nguyen等发现实验室生成的含氮和含硫的吸光性有机物，它们的光学性质会随着实验条件的不同而发生剧烈的变化，但不会伴随着整体分子组成的变化。此外，大气中OC的吸光性常常由相对丰度较低的化合物决定。因此在使用光学-全组分分析法讨论影响BrC吸光能力变化与气溶胶整体的结构形态或元素组成关系时，应更加谨慎。

HPLC-UV法

HP-SEC-UV法

如前文所述，虽然HP-SEC-UV与HP-IEC-UV一样，无法实现对BrC发色团分子的准确识别，但是该方法仍能在一定程度上提供认识大气中BrC表观性质的方法，作为一种较好的将BrC从OC中实现初步分级分离的方法。最近，该方法被应用于研究BrC研究中。Robert A. Di Lorenzo等通过比较新鲜与不同老化时间BBOA气溶胶的分子量分布与各分子量范围内的吸光贡献，发现分子量高于500的化合物在老化的BBOA吸光占比较高，而新鲜的BBOA中主要吸光物质为分子量低于500的物质。该研究还指出，对于不同来源的BBOA，它们的分子量分布谱图是一致的，即分子量分布情况可能与生物质燃烧条件、类型等条件无关。但是对于非生物质燃料来说，这种一致性是否任然延续，需要进一步的研究验证。Jenny P. S. Wong等同样利用SEC法研究老化过程对BrC吸光性的影响。该实验同样验证了BBOA在老化后，高分子量化合物的吸光贡献同样明显高于低分子量的化合物。此外，对于不同来源的BrC(BBOA和实验室生成的二次来源BrC)，它们在大气中经受的光致增强和光漂白作用是不同的。BBOA的吸光能力在大气中先经过光致增强导致吸光增加，而后慢速衰减。上述实验表明，SEC-UV法，可以用于研究大气中大分子量BrC的生成机制，如聚合反应过程、光降解等。

RP-HPLC/UV/MS法

RP-HPLC/UV/

MS法作为一种能够准确识别OA中BrC分子的一种有效手段，已被广泛应用于环境样品、生物质燃烧源样品，以及实验室生成的SOA中BrC分子的识别。Magda Claeys等采用这种方法对受生物质燃烧影响的都市、农村和热带地区大气HULIS中BrC分子进行鉴定，发现与生物质

燃烧有关的硝基儿茶酚及其衍生物甲基-硝基儿茶酚是主要的吸光分子。在中国东部受农业生物质燃烧影响的云水和美国洛杉矶盆地的大气OC中，研究人员采用HPLC/UV/TOF-MS法均发现硝基芳香化合物(Nitro Aromatic Compounds: NACs)是主要的BrC成分，尤其是如硝基酚类(Nitro phenols: NPs)占有高的吸光贡献。在洛杉矶的研究中还发现，NACs的含量在WSOC中低于在WISOC中，说明溶剂提取方法对于吸光性的定量和BrC的检测有一定的影响。

HPLC-UV法存在的问题

相较于其他方法来说，HPLC-UV法研究BrC使得人们对BrC的组成有了更加清晰的认识，特别是当样品通过反相HPLC色谱柱后采用UV和HR-MS并联的双检测器检测时，使得在复杂的基质中能够准确鉴别出一些特征BrC分子。目前鉴定出的BrC分子包括硝基芳香化合物、酚类、部分共轭芳香酸、酚类、多环芳烃类等。值得注意的是，尽管HPLC-UV/HR-MS法目前成为一种检测BrC分子的可靠方法，但是BrC的分离仍是我们面临的一大难题。SEC以及IEC法虽然能够对气溶胶分子根据分子量进行整体分析，但是在特征BrC发色团的鉴定方面存在缺陷。而众所周知，绝大多数的RP-HPLC对于高极性化合物通常不存在保留或者保留时间很短，从而无法进行分离鉴定。对于环境样品来说，大气非均相反应及老化过程会使的大量亲水的极性化合物生成（WSOC），这些极性化合物中的BrC分子则很难采用HPLC-UV/HR-MS法进行识别鉴定。此外，RP-HPLC多采用梯度淋洗法对样品进行分离，样品对化合物的分离依据极性的变化而在不同的时间内被洗脱。因而，在BrC分子被洗脱出的同时，大量非吸光性的有机物分子被同时洗脱出，从而导致BrC分子鉴别出现一定的难度（色谱峰无法完全分离、同一色谱峰对应的质谱图谱上有多个质谱峰等情况）。最后通过HPLC-UV/HR-MS法识别出的BrC分子大多为小分子量的化合物，对于哪些高分子量、聚合态的BrC分子目前尚无法识别。

结论和展望

BrC作为大气中普遍存在有机化合物，组成成分十分复杂，目前对于其分子化学组成认识十分不足，传统的分析方法并不能实现BrC的分离。HPLC-UV法提供了实现BrC分离的一种方

法，同时使用MS，尤其是HR-MS，能够在分子水平上对BrC实现更加准确的鉴定。目前，采用HPLC/UV/MS法已鉴定出多种明确的BrC分子，BrC分子种类包括：NACs，芳香酸，酚类、PAHs，含硫化合物，共轭亚胺化合物等。同时在不同的气溶胶样品中，既包含特征BrC分子，也包含共同的BrC，如在大气OA和BBOA中广泛存在的NACs。NACs既可来源于生物质燃烧，也可由人为源VOCs在环境中与NO_x经过氧化反应生成NACs。此外，大气中由BVOCs光氧化生成的羰基化合物与氨、铵离子等生成亚胺或N杂环化合物等，这些化合物也是重要的BrC。

目前认为除生物质燃烧，化石燃料燃烧同样是BrC的重要来源之一。然而尚未有研究报道化石燃料燃烧产生的BrC的分子化学组成。此外，尽管HPLC/UV/MS法能够准确识别OA中大多数的BrC分子，仍然有大量未知的BrC存在。传统的HPLC色谱柱对极性强的化合物不具有保留能力而无法采用HPLC法识别鉴定，因此改善HPLC法使其能够识别更多的BrC是有必要的。此外，目前关于BrC的形成机制的认识仍旧不足，包括BrC如何在燃烧过程中生成，在大气SOA过程中BrC如何生成、如何转化等问题。HPLC/UV/MS法结合其他技术如FTIR、NMR以及并联其它色谱方法，为这些问题的解决提供了一种有效的手段。另一个重要的问题是如何确定大气中BrC的来源问题，RP-HPLC-UV为BrC的分离实现了可能，因此采用制备型HPLC-UV结合双碳同位素的方法对BrC实现精准的源解析是未来发展的一个重要方向。

参考文献

1. Andreae, M. O.; Gelencsér, A., Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols. *Atmos. Chem. Phys.* 2006, 6, (10), 3131-3148.
2. V., R.; C., C.; D., K.; T., B.; L., B.; T., K. J.; M., W. W.; Q., F.; R., S. D.; M., W., Atmospheric brown clouds: impacts on South Asian climate and hydrological cycle. *Proc Natl Acad Sci U S A* 2005, 102, (15), 5326-5333.
3. Laskin, A.; Laskin, J.; Nizkorodov, S. A., Chemistry of atmospheric brown carbon. *Chemical reviews* 2015, 115, (10), 4335-82.
4. Bond, T.; Bergstrom, R., Light Absorption by Carbonaceous Particles: An Investigative Review. *Aerosol Sci. Technol.* 2006, 40, (1), 27.
5. Bahadur, R.; Praveen, P. S.; Xu, Y.; Ramanathan, V., Solar absorption by elemental and brown carbon determined from spectral observations. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 2012, 109, (43), 17366.
6. Cheng, Y.; He, K.-b.; Du, Z.-y.; Engling, G.; Liu, J.-m.; Ma, Y.-l.; Zheng, M.; Weber, R. J., The characteristics of brown carbon aerosol during winter in Beijing. *Atmospheric Environment* 2016, 127, 355-364.
7. Nozière, B.; Dziedzic, P.; Córdova, A., Formation of secondary light-absorbing “fulvic-like” oligomers: A common process in aqueous and ionic atmospheric particles? *Geophysical Research Letters* 2007, 34, (21).

8. Nguyen, T. B.; Lee, P. B.; Updyke, K. M.; Bones, D. L.; Laskin, J.; Laskin, A.; Nizkorodov, S. A., Formation of nitrogen- and sulfur-containing light-absorbing compounds accelerated by evaporation of water from secondary organic aerosols. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 2012, 117, (D01207).
9. Mohr, C.; Lopez-Hilfiker, F. D.; Zotter, P.; Prevot, A. S.; Xu, L.; Ng, N. L.; Herndon, S. C.; Williams, L. R.; Franklin, J. P.; Zahniser, M. S.; Worsnop, D. R.; Knighton, W. B.; Aiken, A. C.; Gorkowski, K. J.; Dubey, M. K.; Allan, J. D.; Thornton, J. A., Contribution of nitrated phenols to wood burning brown carbon light absorption in Detling, United Kingdom during winter time. *Environ Sci Technol* 2013, 47, (12), 6316-24.
10. Song, C.; Gyawali, M.; Zaveri, R. A.; Shilling, J. E.; Arnott, W. P., Light absorption by secondary organic aerosol from α -pinene: Effects of oxidants, seed aerosol acidity, and relative humidity. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 2013, 118, (20), 11,741-11,749.
11. Chen, Q.; Ikemori, F.; Mochida, M., Light Absorption and Excitation-Emission Fluorescence of Urban Organic Aerosol Components and Their Relationship to Chemical Structure. *Environ Sci Technol* 2016, 50, (20), 10859-10868.
12. Mo, Y.; Li, J.; Jiang, B.; Su, T.; Geng, X.; Liu, J.; Jiang, H.; Shen, C.; Ding, P.; Zhong, G.; Cheng, Z.; Liao, Y.; Tian, C.; Chen, Y.; Zhang, G., Sources, compositions, and optical properties of humic-like substances in Beijing during the 2014 APEC summit: Results from dual carbon isotope and Fourier-transform ion cyclotron resonance mass spectrometry analyses. *Environmental Pollution* 2018, 239, 322-331.
13. Laskin, J.; Laskin, A.; Nizkorodov, S. A., *Mass Spectrometry Analysis in Atmospheric Chemistry*. Anal Chem 2017.
14. Claeys, M.; Vermeylen, R.; Yasmeen, F.; Gómez-González, Y.; Chi, X.; Maenhaut, W.; Mészáros, T.; Salma, I., Chemical characterisation of humic-like substances from urban, rural and tropical biomass burning environments using liquid chromatography with UV/vis photodiode array detection and electrospray ionisation mass spectrometry. *Environmental Chemistry* 2012, 9, (3), 273.
15. Desyaterik, Y.; Sun, Y.; Shen, X.; Lee, T.; Wang, X.; Wang, T.; Collett, J. L., Speciation of “brown” carbon in cloud water impacted by agricultural biomass burning in eastern China. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 2013, 118, (13), 7389-7399.
16. Zhang, X.; Lin, Y.-H.; Surratt, J. D.; Weber, R. J., Sources, Composition and Absorption Ångström Exponent of Light-absorbing Organic Components in Aerosol Extracts from the Los Angeles Basin. *Environmental Science & Technology* 2013, 47, (8), 3685-3693.
17. Lin, P.; Aiona, P. K.; Li, Y.; Shiraiwa, M.; Laskin, J.; Nizkorodov, S. A.; Laskin, A., Molecular Characterization of Brown Carbon in Biomass Burning Aerosol Particles. *Environmental Science & Technology* 2016.
18. Budisulistiorini, S. H.; Riva, M.; Williams, M.; Chen, J.; Itoh, M.; Surratt, J. D.; Kuwata, M., Light-Absorbing Brown Carbon Aerosol Constituents from Combustion of Indonesian Peat and Biomass. *Environ Sci Technol* 2017, 51, (8), 4415-4423.
19. Lin, P.; Bluvstein, N.; Rudich, Y.; Nizkorodov, S. A.; Laskin, J.; Laskin, A., Molecular Chemistry of Atmospheric Brown Carbon Inferred from a Nationwide Biomass Burning Event. *Environ Sci Technol* 2017.
20. Fleming, L. T.; Lin, P.; Laskin, A.; Laskin, J.; Weltman, R.; Edwards, R. D.; Arora, N. K.; Yadav, A.; Meinardi, S.; Blake, D. R.; Pillariseti, A.; Smith, K. R.; Nizkorodov, S. A., Molecular composition of particulate matter emissions from dung and brush-wood burning household cookstoves in Haryana, India. *Atmospheric Chemistry and Physics* 2018, 18, (4), 2461-2480.
21. Nozière, B.; Kalberer, M.; Claeys, M.; Allan, J.; D'Anna, B.; Decesari, S.; Finessi, E.; Glasius, M.; Grgic, I.; Hamilton, J. F.; Hoffmann, T.; Iinuma, Y.; Jaoui, M.; Kahnt, A.; Kampf, C. J.; Kourtev, I.; Maenhaut, W.; Marsden, N.; Saarikoski, S.; Schnelle-Kreis, J.; Surratt, J. D.; Szidat, S.; Szmigielski, R.; Wisthaler, A., The molecular identification of organic compounds in the atmosphere: state of the art and challenges. *Chemical reviews* 2015, 115, (10), 3919-83.
22. Reemtsma, T., Liquid chromatography-mass spectrometry and strategies for trace-level analysis of polar organic pollutants. *Journal of Chromatography A* 2003, 1000, 477-501.
23. Müller, M. B.; Schmitt, D.; Frimmel, F. H., Fractionation of Natural Organic Matter by Size Exclusion Chromatography-Properties and Stability of Fractions. *Environmental Science & Technology* 2000, 34, (23), 4867-4872.
24. Her, N.; Amy, G.; Foss, D.; Cho, J., Variations of Molecular Weight Estimation by HP-Size Exclusion Chromatography with UVA versus Online DOC Detection. *Environ. Sci. Technol.* 2002, 36, (15), 3393-3399.
25. Reemtsma, T.; These, A., On-line Coupling of Size Exclusion Chromatography

- with Electrospray Ionization-Tandem Mass Spectrometry for the Analysis of Aquatic Fulvic and Humic Acids. *Anal. Chem.* 2003, 75, 1500-1507.
26. Yan, M.; Korshin, G.; Wang, D.; Cai, Z., Characterization of dissolved organic matter using high-performance liquid chromatography (HPLC)-size exclusion chromatography (SEC) with a multiple wavelength absorbance detector. *Chemosphere* 2012, 87, (8), 879-85.
 27. These, A.; Winkler, M.; Thomas, C.; Reemtsma, T., Determination of molecular formulas and structural regularities of low molecular weight fulvic acids by size-exclusion chromatography with electrospray ionization quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Rapid Commun Mass Spectrom* 2004, 18, (16), 1777-86.
 28. Zheng, G.; He, K.; Duan, F.; Cheng, Y.; Ma, Y., Measurement of humic-like substances in aerosols: A review. *Environmental Pollution* 2013, 181, 301-314.
 29. Spranger, T.; van Pinxteren, D.; Herrmann, H., Two-Dimensional Offline Chromatographic Fractionation for the Characterization of Humic-Like Substances in Atmospheric Aerosol Particles. *Environ Sci Technol* 2017.
 30. Krivácsy, Z.; Kiss, G.; Varga, B.; Galambos, I.; Sárvári, Z.; Gelencsér, A.; Molnár, Á.; Fuzzi, S.; Facchini, M. C.; Zappoli, S.; Andracchio, A.; Alsberg, T.; Hansson, H. C.; Persson, L., Study of humic-like substances in fog and interstitial aerosol by size-exclusion chromatography and capillary electrophoresis. *Atmospheric Environment* 2000, 34, (25), 4273-4281.
 31. Di Lorenzo, R. A.; Washenfelder, R. A.; Attwood, A. R.; Guo, H.; Xu, L.; Ng, N. L.; Weber, R. J.; Baumann, K.; Edgerton, E.; Young, C. J., Molecular-Size-Separated Brown Carbon Absorption for Biomass-Burning Aerosol at Multiple Field Sites. *Environ Sci Technol* 2017, 51, (6), 3128-3137.
 32. Di Lorenzo, R. A.; Place, B. K.; VandenBoer, T. C.; Young, C. J., Composition of Size-Resolved Aged Boreal Fire Aerosols: Brown Carbon, Biomass Burning Tracers, and Reduced Nitrogen. *ACS Earth and Space Chemistry* 2018, 2, (3), 278-285.
 33. Lorenzo, R. A. D.; Young, a. C. J., Size separation method for absorption characterization in browncarbon: Application to an aged biomass burning sample. *Geophys. Res. Lett.* 2016, 43, 458-465.
 34. Hutta, M.; Gora, R.; Halko, R.; Chalanyova, M., Some theoretical and practical aspects in the separation of humic substances by combined liquid chromatography methods. *J Chromatogr A* 2011, 1218, (49), 8946-57.
 35. Wagner, M.; Schmidt, W.; Imhof, L.; Grubel, A.; Jahn, C.; Georgi, D.; Petzoldt, H., Characterization and quantification of humic substances 2D-Fluorescence by usage of extended size exclusion chromatography. *Water Res* 2016, 93, 98-109.
 36. Decesari, S.; Facchini, M. C.; Fuzzi, S.; Tagliavini, E., Characterization of water-soluble organic compounds in atmospheric aerosol: A new approach. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 2000, 105, (D1), 1481-1489.
 37. Mayol-Bracero, O. L.; Guyon, P.; Graham, B.; Roberts, G.; Andreae, M. O., Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia: 2. Apportionment of the chemical composition and importance of the polyacidic fraction. *JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH* 2002, 107, (NO. D20), 8091.
 38. Lin, P.; Laskin, J.; Nizkorodov, S. A.; Laskin, A., Revealing Brown Carbon Chromophores Produced in Reactions of Methylglyoxal with Ammonium Sulfate. *Environ Sci Technol* 2015, 49, (24), 14257-66.
 39. Hutta, M.; Góra, R., Novel stepwise gradient reversed-phase liquid chromatography separations of humic substances, air particulate humic-like substances and lignins. *Journal of Chromatography A* 2003, 1012, (1), 67-79.
 40. Lin, P.; Liu, J.; Shilling, J. E.; Kathmann, S. M.; Laskin, J.; Laskin, A., Molecular characterization of brown carbon (BrC) chromophores in secondary organic aerosol generated from photo-oxidation of toluene. *Phys Chem Chem Phys* 2015, 17, (36), 23312-25.
 41. Lack, D. A.; Bahreini, R.; Langridge, J. M.; Gilman, J. B.; Middlebrook, A. M., Brown carbon absorption linked to organic mass tracers in biomass burning particles. *Atmospheric Chemistry and Physics* 2013, 13, (5), 2415-2422.
 42. Costabile, F.; Gilardoni, S.; Barnaba, F.; Di Ianni, A.; Di Liberto, L.; Dionisi, D.; Manigrasso, M.; Paglione, M.; Poluzzi, V.; Rinaldi, M.; Facchini, M. C.; Gobbi, G. P., Characteristics of brown carbon in the urban Po Valley atmosphere. *Atmospheric Chemistry and Physics* 2017, 17, (1), 313-326.
 43. Chen, Q.; Ikemori, F.; Higo, H.; Asakawa, D.; Mochida, M., Chemical Structural Characteristics of HULIS and Other Fractionated Organic Matter in Urban Aerosols: Results from Mass Spectral and FT-IR Analysis. *Environmental Science & Technology* 2016, 50, (4), 1721-1730.

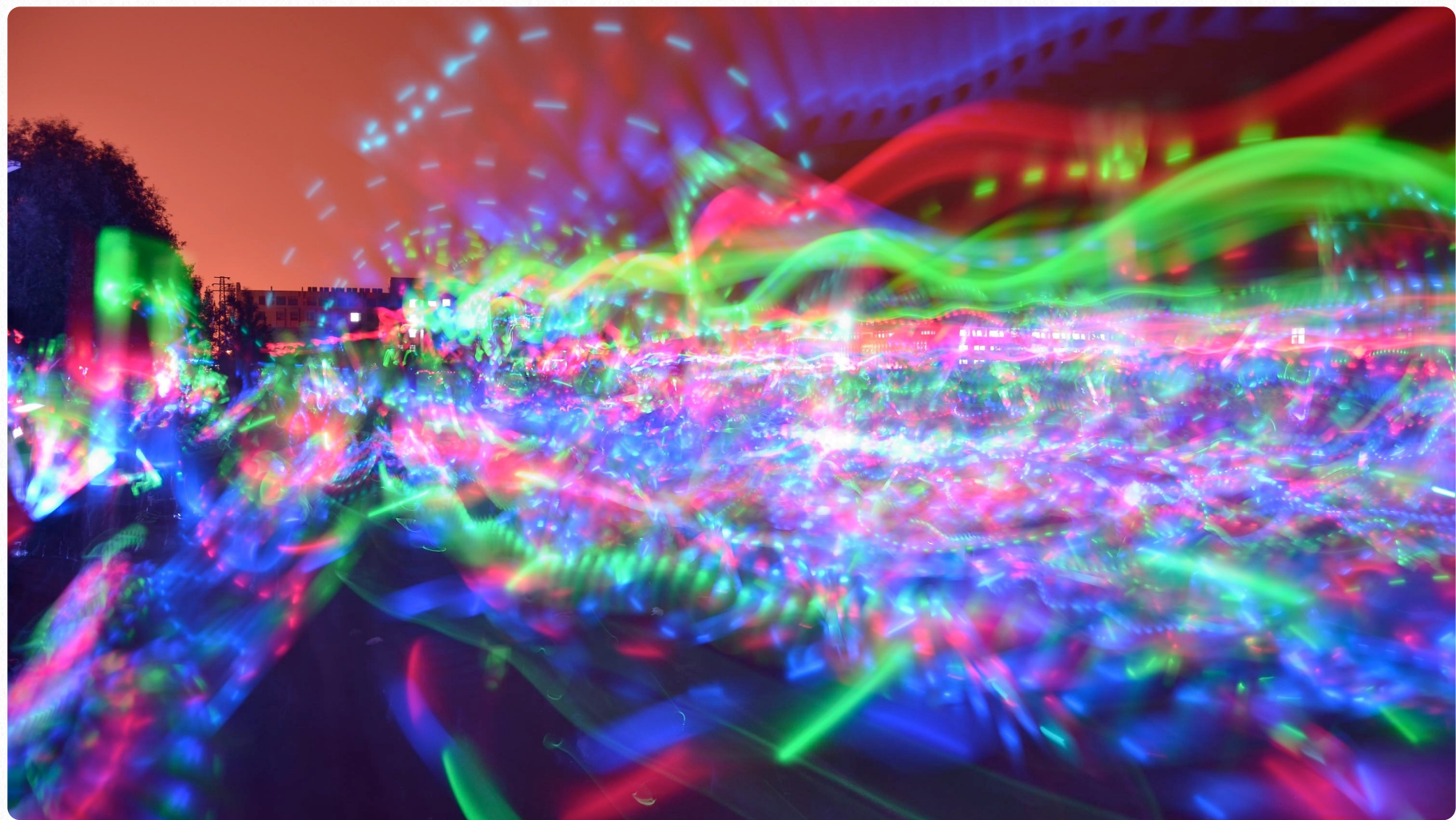
44. Chen, Q.; Miyazaki, Y.; Kawamura, K.; Matsumoto, K.; Coburn, S.; Volkamer, R.; Iwamoto, Y.; Kagami, S.; Deng, Y.; Ogawa, S.; Ramasamy, S.; Kato, S.; Ida, A.; Kajii, Y.; Mochida, M., Characterization of Chromophoric Water-Soluble Organic Matter in Urban, Forest, and Marine Aerosols by HR-ToF-AMS Analysis and Excitation-Emission Matrix Spectroscopy. *Environ Sci Technol* 2016, 50, (19), 10351-10360.
45. Chen, Q.; Ikemori, F.; Nakamura, Y.; Vodicka, P.; Kawamura, K.; Mochida, M., Structural and Light-Absorption Characteristics of Complex Water-Insoluble Organic Mixtures in Urban Submicrometer Aerosols. *Environ Sci Technol* 2017, 51, (15), 8293-8303.
46. Rinco'n, A. G.; Guzman, M. I.; Hoffmann, M. R.; Colussi, A. J., Optical Absorptivity versus Molecular Composition of Model Organic Aerosol Matter. *J. Phys. Chem. A* 2009, (113), 10512-10520.
47. Wong, J. P. S.; Nenes, A.; Weber, R. J., Changes in Light Absorptivity of Molecular Weight Separated Brown Carbon Due to Photolytic Aging. *Environ Sci Technol* 2017, 51, (15), 8414-8421.
48. Bluvshstein, N.; Lin, P.; Flores, J. M.; Segev, L.; Mazar, Y.; Tas, E.; Snider, G.; Weagle, C.; Brown, S. S.; Laskin, A.; Rudich, Y., Broadband optical properties of biomass-burning aerosol and identification of brown carbon chromophores. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 2017, 122, (10), 5441-5456.
49. Nguyen, T. B.; Laskin, A.; Laskin, J.; Nizkorodov, S. A., Brown carbon formation from ketoaldehydes of biogenic monoterpenes. *Faraday Discussions* 2013, 165, 473.
50. Lin, Y. H.; Budisulistiorini, S. H.; Chu, K.; Siejack, R. A.; Zhang, H.; Riva, M.; Zhang, Z.; Gold, A.; Kautzman, K. E.; Surratt, J. D., Light-absorbing oligomer formation in secondary organic aerosol from reactive uptake of isoprene epoxydiols. *Environ Sci Technol* 2014, 48, (20), 12012-21.
51. Aiona, P. K.; Lee, H. J.; Leslie, R.; Lin, P.; Laskin, A.; Laskin, J.; Nizkorodov, S. A., Photochemistry of Products of the Aqueous Reaction of Methylglyoxal with Ammonium Sulfate. *ACS Earth and Space Chemistry* 2017, 1, (8), 522-532.
52. Lin, P.; Fleming, L. T.; Nizkorodov, S. A.; Laskin, J.; Laskin, A., Comprehensive Molecular Characterization of Atmospheric Brown Carbon by High Resolution Mass Spectrometry with Electrospray and Atmospheric Pressure Photoionization. *Anal Chem* 2018, 90, (21), 12493-12502.
53. Kahnt, A.; Behrouzi, S.; Vermeylen, R.; Safi Shalamzari, M.; Vercauteren, J.; Roekens, E.; Claeys, M.; Maenhaut, W., One-year study of nitro-organic compounds and their relation to wood burning in PM10 aerosol from a rural site in Belgium. *Atmospheric Environment* 2013, 81, 561-568.
54. Teich, M.; van Pinxteren, D.; Wang, M.; Kecorius, S.; Wang, Z.; Müller, T.; Močnik, G.; Herrmann, H., Contributions of nitrated aromatic compounds to the light absorption of water-soluble and particulate brown carbon in different atmospheric environments in Germany and China. *Atmospheric Chemistry and Physics* 2017, 17, (3), 1653-1672.
55. Kitanovski, Z.; Grgic, I.; Vermeylen, R.; Claeys, M.; Maenhaut, W., Liquid chromatography tandem mass spectrometry method for characterization of monoaromatic nitro-compounds in atmospheric particulate matter. *J Chromatogr A* 2012, 1268, 35-43.
56. Kitanovski, Z.; Grgic, I.; Yasmeen, F.; Claeys, M.; Cusak, A., Development of a liquid chromatographic method based on ultraviolet-visible and electrospray ionization mass spectrometric detection for the identification of nitrocatechols and related tracers in biomass burning atmospheric organic aerosol. *Rapid Commun Mass Spectrom* 2012, 26, (7), 793-804.
57. Teich, M.; van Pinxteren, D.; Herrmann, H., Determination of nitrophenolic compounds from atmospheric particles using hollow-fiber liquid-phase microextraction and capillary electrophoresis/mass spectrometry analysis. *Electrophoresis* 2014, 35, (9), 1353-61.
58. Xie, M.; Chen, X.; Hays, M. D.; Lewandowski, M.; Offenberg, J.; Kleindienst, T. E.; Holder, A. L., Light Absorption of Secondary Organic Aerosol: Composition and Contribution of Nitroaromatic Compounds. *Environ Sci Technol* 2017, 51, (20), 11607-11616.
59. Xie, M.; Chen, X.; Hays, M. D.; Holder, A. L., Composition and light absorption of N-containing aromatic compounds in organic aerosols from laboratory biomass burning. *Atmospheric Chemistry and Physics* 2019, 19, (5), 2899-2915.
60. Xie, M.; Chen, X.; Holder, A. L.; Hays, M. D.; Lewandowski, M.; Offenberg, J. H.; Kleindienst, T. E.; Jaoui, M.; Hannigan, M. P., Light absorption of organic carbon and its sources at a southeastern U.S. location in summer. *Environ Pollut* 2019, 244, 38-46.

61. Zhang, X.; Lin, Y.-H.; Surratt, J. D.; Zotter, P.; Prévôt, A. S. H.; Weber, R. J., Light-absorbing soluble organic aerosol in Los Angeles and Atlanta: A contrast in secondary organic aerosol. *Geophysical Research Letters* 2011, 38, (21), n/a-n/a.
62. Laskin, J.; Laskin, A.; Nizkorodov, S. A.; Roach, P.; Eckert, P.; Gilles, M. K.; Wang, B.; Lee, H. J.; Hu, Q., Molecular Selectivity of Brown Carbon Chromophores. *Environmental Science & Technology* 2014, 48, (20), 12047-12055.
63. Xu, J.; Cui, T.; Fowler, B.; Fankhauser, A.; Yang, K.; Surratt, J. D.; McNeill, V. F., Aerosol Brown Carbon from Dark Reactions of Syringol in Aqueous Aerosol Mimics. *ACS Earth and Space Chemistry* 2018, 2, (6), 608-617.

Method

“初识”荧光

唐娇



回首三年不到六个月之前，刚接触到荧光，当时新换方向，对什么都懵懵懂懂。整天沉浸在看文献，找方法，看文献，找方法的循环中，还要准备每两周一次的组会（当时我是组会的常客，几乎有会我就有报告）。三年后，随着对方法的深入，知识的积累，我发现自己还是停留在对荧光的“初识”阶段（水太深），只是渐渐有了心得、有了体会。这次龙主编邀稿，本来想写点感言，下点鸡汤，但是发现自己其实写不了，既没有

大仙的才华、也没有天罡的阅历、既没有步青和鸿兴的博学、也没有我们龙主编的文笔。正好，最近龙主编嚷嚷着要让我教他做荧光，正好就借这次机会小笔一篇，文笔粗陋，好在通熟易懂，也算是给龙主编打打牙祭。话不多说，直接入正题。

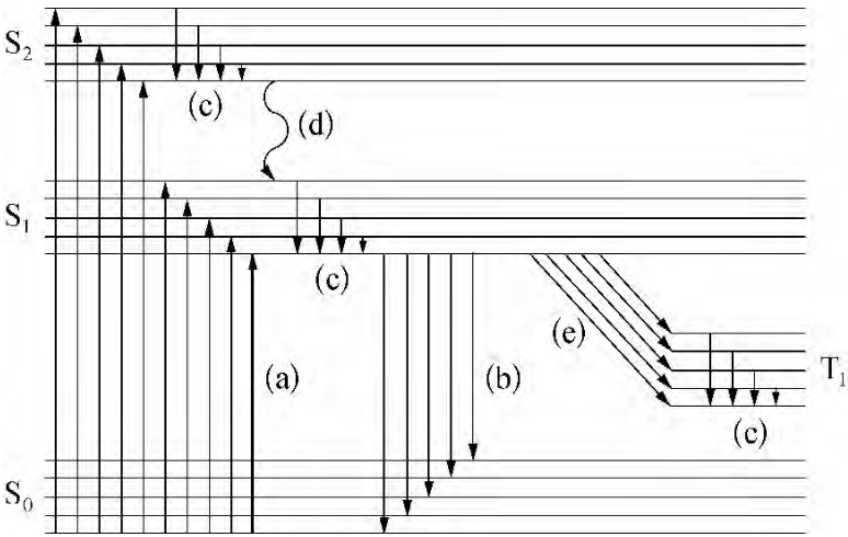
三维荧光光谱技术是一种快速、高效和精准的监测方法，能够对不同成分的化合物进行识别。相比较于传统分析监测的手段，如气

相质谱分析、液相分析等方法操作复杂、耗时，且只能监测具有标准物质的有机物，对于快速反馈污染信息，提供全面有机污染物的特征是远远不够的。而荧光光谱技术能同步扫描激发和发射波长，得到相应的荧光强度，同时具有操作简单，测量精度高，检测快速等特点，近年来已在大气领域得到广泛的应用。

荧光光谱技术能同步扫描激发和发射波长，得到相应的荧光强度，同时具有操作简单，测量精度高，检测快速等特点，近年来已在大气领域得到广泛的应用。

荧光光谱的原理

物质在吸收入射光的过程中，光子的能量传递给了物质分子。分子被激发后，发生了电子从较低的能级到较高能级的跃迁。处于这种激发状态的分子，称为电子激发态分子。电子激发态的多重态用 $2S+1$ 表示， S 为电子自旋量子数的代数和（1或0）。如果分子中的全部电子都是自旋配对的，即 $S=0$ ，该分子便处于单重态。倘若分子吸收能量后电子在跃迁过程中不发生自旋方向的变化，这时分子处于激发的单重态；如果电子在跃迁过程中还伴随着自旋方向的改变，这时分子具有两个自旋不配对的电子，即 $S=1$ ，分子处于激发的三重态。处于激发态的分子不稳定，可能通过辐射跃迁和非辐射跃迁的衰变过程而返回基态。而辐射跃迁的衰变过程伴随着光子的发射，即产生荧光。图1为产生荧光原理的雅布隆斯基分子能级图。



a-吸收；b-发射荧光；c-振动弛豫；d-内转换；e-系间串越

图 1 雅布隆斯基分子能级图 4

光。图1为产生荧光原理的雅布隆斯基分子能级图。

荧光属于光致发光。普通荧光分析所测得

的光谱是二维光谱，包括固定激发波长而扫描发射波长所获得的发射光谱，和固定发射波长而扫描激发波长所获得的激发光谱。事实上荧光强度是激发和发射两个波长变量的函数。描述荧光强度同时随激发波长和发射波长变化的关系谱图，即为三维荧光光谱。三维荧光光谱技术是近几十年中发展起来的一种新的荧光分析技术。由于获取光谱采用的手段和讨论问题的角度不同，该技术在文献中使用的名称不一，常见的有三维荧光光谱（Three-dimensional fluorescence spectrum）、总发光光谱（Total luminescence spectra）、激发-发射矩阵（Excitation-emission matrix, EEM）和等高线光谱（Contour spectra）等。同普通荧光分析不同，三维荧光光谱不仅能获得激发波长和发射波长同时变化时的荧光强度信息，而且可以将荧光强度以等高线方式投影在平面图上（纵坐标为激发波长，横坐标为发射波长），图像直观，信息丰富。

三维荧光光谱显示荧光等高线图，主要是记录激发波长范围下的一系列重复的发射扫描图。随着快速，高分辨率荧光设备的改进，以及从简单的峰拾法和荧光区

域一体化到更复杂的平行因子分析（PARAFAC）和自组织图等数据分析方法的提高，促进了该研究领域方法的普及。其中，峰拾法和PARAFAC法是最常用的两种方法。峰拾法判断荧光成分是基于它们的最大荧光强度和相应的激发发射波长，它是用于开发和使用实时工具可行的分析技术，可直接和目前可用的定制传感器相关联，缺点是不能识别光谱重叠的区域。PARAFAC法主要用于化学科学以分解三线型多维数据阵，促进独立潜在信号的识别和量化，

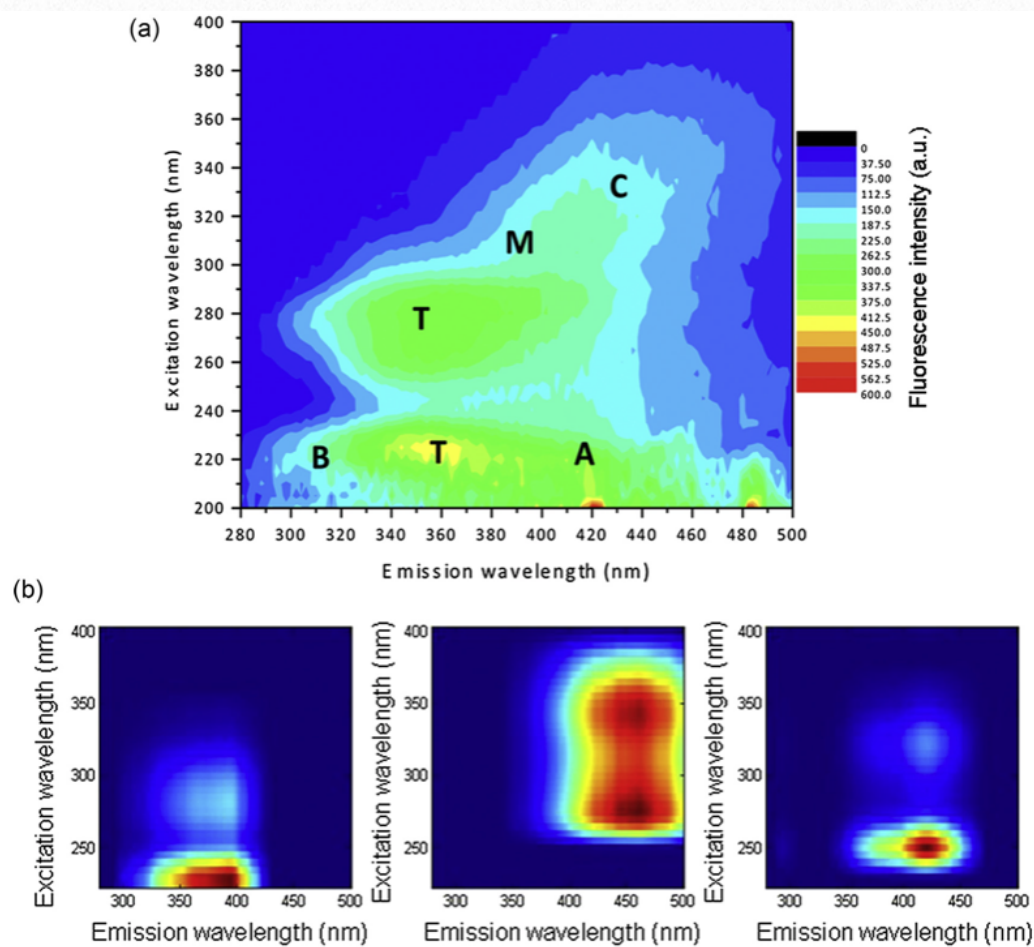


图 2 荧光 EEM 数据处理的主要方法：(a)峰拾法；(b)平行因子法⁷

并可提供该发光物质质量，来源和过程信息，但是不适用实时监测，多用于离线数据分解，对数据量要求较高。同时，聚类分析，交替最小二乘算法，主成分分析，多元曲线分辨率，二阶算法等方法的结合，促进了EEM数据分析。图2分别列出了峰拾法和平行因子法数据分析的图解。

三维荧光光谱技术在大气棕色碳的研究进展

近年来，环境问题日益突出显现，对环境监测的要求也越来越高。一些最常用的分析方法如¹H-和¹³C-核磁共振，傅里叶变换红外光谱以及元素分析仪等需要分离和预浓缩等一系列前处理过程来获得分析物的形式（浓缩液或干粉），限制了应用范围，而三维荧光光谱分析是一项简单，快速，非常灵敏且很少需要或不需要进行前处理的技术，具有选择性好，且不破坏样品结构的优点，从1990年后广泛应用于研究水体环境中发光的溶解性有机物（Chromophoric Dissolved Organic Matter, CDOM）的来源与化学性质。由于大气中溶解性有机物的光学性质类似于其水体中的性质，很多研究者认为该方法可以延伸到大气研究中。

棕色碳（Brown carbon, BrC）是在近紫外光区和可见光区具有吸光太阳辐射的一类有机碳，主要来源于生物质燃烧，化石燃料燃烧，生物排放以及二次有机气溶胶的形成。研究表明棕色碳在紫外-可见光区可以贡献15%的光吸收，对大气化学，空气质量和气候变化具有重要的影响。三维荧光光谱技术可以对BrC分子结构内特定荧光基团的识别，提供化学性质，结构官能团，组成和异构性等重要信息。同时，与傅里叶变换离子回旋共振质谱、高分辨气溶胶质谱、同位素比质谱仪以及气相质谱仪等仪器的结合，加强了光学特征与分子结构的联系。

目前，三维荧光特征分析在大气中主要是对溶解性BrC的研究。大气气溶胶成分复杂，大气研究者大多数重点是气溶胶中溶解性有机物的光学性质和结构特征，鉴于荧光光谱的优点，光谱信息、化学结构以及官能团之间的关系成为研究者重要关注点，表1列举了常见的介质中的不同荧光成分的区域。

三维荧光光谱技术可以用来指示棕色碳时空变化的情况。Matos等应用PARAFAC结合交替最小二乘法(Alternating Least Squares, ALS)分解和比较不同季节城市气溶胶中水溶性有机物(WSOM) 和碱性溶解碳(Alkaline-soluble organic matter, ASOM) 的三维荧光光谱矩阵,

表 1 常见研究中的荧光区域

Component	Ex/Em (nm)	Origin	Description	Reference
Protein-like	270-280/310-320 nm			
Marine humic-like	305-315/410-420 nm		北极气溶胶水溶性提取物	Fu 等 ²³
Terrestrial humic-like	240-250/416-426 nm			
Terrestrial humic-like	335-345/436-446 nm			
HULIS	300/408 nm	Microbial	雨水样品	Yan 等 ³³
Tyrosine	275/296 nm	Biological		
Humic-like	250 and 325/438nm	Terrestrial		
Humic-like and fulvic-like	250 and 380 /510 nm	Terrestrial		
Humic-like and fulvic-like	250,280,300,and 325 /388 nm	Anthropogenic and microbial	地面径流, 道路径流, 潮湿空气溢出物	Chen 等 ⁴⁴
Tryptophan-like	280/350 nm	Recently produced		
Tyrosine-like	280 /315 and 325 nm			

两种组分都拟合了三种荧光成分，其成分的荧光强度表现冬季高，夏季低；该结论同之前的研究表明冬季气溶胶中DOM的吸光性要高于夏季的结论一致。而且，Yan等利用EEM-PARAFAC结合13C和14C同位素分析了首尔地区降水中BrC的成分（类腐殖质和类络氨酸）及其来源，其荧光成分的强度也表现出冬季高于夏季，且不同成分在全年的分布情况，有助于来源解析，提高我们对气候强迫和区域空气质量中棕色碳的认识。Yue等分析了不同尺寸的生物气溶胶中水溶性有机物质，结果表明类腐殖酸主要分布在细颗粒中（<2.1um），类蛋白质主要分布于粗颗粒中（>2.1um），该结果对于了解大气中不同化合物的演化过程非常重要。BrC的光学性质与其内的发色团相关，Wu等分析了尼泊尔地区水溶性有机碳组分的荧光光谱，解析出类腐殖酸和类蛋白质成分，并推测其结构及可能来源。

三维荧光光谱技术在BrC物质分子上的研究也表现出非常重要的作用。Phillips等使用EEM探测化学还原前后的气溶胶中WSOM；在还原反应后，观察到荧光发射强度增加、量子产率单调地增加、发射最大波长随波长而单调增加，只有斯托克位移随波长单调减少，证实了棕色

碳气溶胶中的吸光和荧光主要来源于电荷转移复合物，同时它对棕炭吸光性的贡献可能比之前报道的更高。

大气棕色碳能吸收光能转化为热能，其贡献的热量达到黑碳的四分之一，然而对其化学性质确是不清晰的。高分辨质谱可以反应化合物的分子组成和元素比，同三维荧光光谱技术结合，能反应荧光成分与分子组成之间的关系，提高对棕色碳的理解。Chen等利用EEM分析了城市，森林和海洋环境气溶胶中CDOM的荧光特征和化学结构特征，利用PARAFAC法分解了三种成分（两种腐殖酸类和一种蛋白质类化合物），同时对其结构和来源做了分析，该发现对未来利用EEM研究大气气溶胶中的发色团的分类和来源判断非常重要。而在其另一研究中，Chen等利用EEM和紫外可见吸收光谱（UV-visible absorption spectra）结合HR-AMS，软电离质谱（soft ionization mass spectra）以及傅里叶转换红外光谱（Fourier transform infrared spectra, FT-IR）分析了城市气溶胶中非水溶性有机物（Water-insoluble organic matter, WISOM）和腐殖酸类物质（HULIS）组分，发现化合物的极性与吸光性之间的关系，以及气溶胶有机物EEM中的荧光成分与气溶胶质谱离子和傅里叶红外分析的官能团相关，另外在他新的研究中，首次将荧光和氧化潜势结合起来，推测不同发色团对其的贡献。

三维荧光光谱技术可以用于指示棕色碳的来源。Lee等研究了用O₃和OH氧化柠檬烯和蒎烯生成的SOA的荧光谱图分布以及荧光量子产率，表明不同的二次气溶胶产生不同的荧光谱图。在偏远的北极地区，研究其气溶胶成分的来源归趋，对于大气交换和污染物长距离运输具有重要的作用。Fu等认为荧光WSOC是北极气溶胶中重要的成分，同时发现蛋白质类物质和腐殖酸类物质的荧光峰强度比值从黑暗的冬天到光明的春天逐渐增加，表明在极地日出后，从海洋到北极气溶胶中蛋白质类物质日益增加，该结果同通过腐殖化指数（Humification index, HIX）和稳定碳同位素比值得到的结果一致；通过对荧光指数（FI）的解析则表明其来源主要是大陆和微生物源，生物指数（Biological index, BIX）则表明主要是腐殖酸和蛋白质类荧光；这些结果进一步说明北极气溶胶主要来源于大陆有机物的长距离运输和当地海洋有机物排放到大气排放的结合，估计贡献达8.7-77%。

三维荧光光谱技术在其他方面的研究，如Fan等利用紫外可见光谱（UV-vis spectroscopy），EEM，傅立叶变换红外光谱（Fourier transform infrared spectroscopy）和氢离子核磁共振（ ^1H -nuclear magnetic resonance spectroscopy）研究了生物质燃烧和煤炭燃烧排放烟气PM_{2.5}中的HULIS组分。降雨作为湿沉降，能将悬浮于大气中的各种粒子冲刷而沉降，因此雨水中的CDOM可能在大气辐射转化中发挥重要作用，通过影响太阳光到达地球表面的衰减量和光谱分布，在此基础上，Zhang等应用吸光和荧光表征雨水中的CDOM及其对太湖CDOM的贡献。这些研究表明，三维荧光光谱分析技术已经广泛应用于大气棕色碳的研究，而且Laskin等认为基于荧光的技术在棕色碳的研究中将扮演日益重要的角色。

目前，大气棕色碳的荧光分析，主要依靠离线萃取技术，包括样品采集、实验室溶剂萃取及仪器分析，目前还没有发现在线荧光仪器的出现，可能由于气溶胶的不稳定性及流动性。尽管与其他分析方法一起进行DOM分析获得了大量数据，但是必须注意阐述DOM的荧光数据隔离。

三维荧光光谱分析技术的局限性

三维荧光光谱技术的应用由于受到某些因素而存在一定的局限性。Mostofa等认为利用PARAFAC方法可能会产生人为的荧光成分。Qian等认为PARAFAC不能处理非线性的荧光数据，可能会导致对荧光成分的高估和错误的分解结果。另外在样品分析过程中也表现在以下几点：

- 1)检测的物质必须具有较高的量子产率；
- 2)溶剂效应、温度、pH、有序介质的影响、重原子效应都能对荧光光谱的强度和形状产生很大的变化；
- 3)在三维荧光光谱测量过程中，浓度和荧光强度的线性关系只发生在相对较低的浓度，如果浓度过高，则存在明显的非线性关系，不能真实的反应荧光强度值。同时，散射峰出现在同激发光束相同的位置以及通常强度更高，也将会影响数据的识别；

4)对荧光数据的阐述应该考虑CDOM在DOM中的比重少于3%，因此应用荧光表征DOM时，仅代表CDOM；

5)对于清晰识别的荧光基团缺乏一个对于荧光成分的分类系统。

参考文献

1. 孔赞; 朱亮; 吕梅乐; 徐向阳; 戚韩英, 三维荧光光谱技术在水环境修复和废水处理中的应用. 生态环境学报 2012, (9), 1647-1654.
2. Chen, Q.; Miyazaki, Y.; Kawamura, K.; Matsumoto, K.; Coburn, S.; Volkamer, R.; Iwamoto, Y.; Kagami, S.; Deng, Y.; Ogawa, S.; Ramasamy, S.; Kato, S.; Ida, A.; Kajii, Y.; Mochida, M., Characterization of Chromophoric Water-Soluble Organic Matter in Urban, Forest, and Marine Aerosols by HR-ToF-AMS Analysis and Excitation-Emission Matrix Spectroscopy. Environ. Sci. Technol. 2016, 50, (19), 10351-10360.
3. Sgroi, M.; Roccaro, P.; Korshin, G. V.; Greco, V.; Sciuto, S.; Anumol, T.; Snyder, S. A.; Vagliasindi, F. G., Use of fluorescence EEM to monitor the removal of emerging contaminants in full scale wastewater treatment plants. J. Hazard. Mater. 2017, 323, (Pt A), 367-376.
4. 朱大伟; 武道吉; 孙翠珍; 张志斌, 三维荧光光谱(3DEEM)技术在溶解性有机质(DOM)分析中的应用. 净水技术 2015, (01), 14-17.
5. 许金钩; 王尊本, 荧光分析法-第3版. 科学出版社: 2006.
6. 刘小静; 吴晓燕; 齐彩亚; 崔建升, 三维荧光光谱分析技术的应用研究进展. 河北工业科技 2012, 29, (6), 422-425.
7. Carstea, E. M.; Bridgeman, J.; Baker, A.; Reynolds, D. M., Fluorescence spectroscopy for wastewater monitoring: A review. Water Res. 2016, 95, 205-19.
8. Goldman, J. H.; Rounds, S. A.; Needoba, J. A., Applications of fluorescence spectroscopy for predicting percent wastewater in an urban stream. Environ. Sci. Technol. 2012, 46, (8), 4374-81.
9. Cai, W.; Liu, J.; Zhu, X.; Zhang, X.; Liu, Y., Fate of dissolved organic matter and byproducts generated from on-line chemical cleaning with sodium hypochlorite in MBR. Chem. Eng. J. 2017, 323, 233-242.
10. Murphy, K. R.; Stedmon, C. A.; Graeber, D.; Bro, R., Fluorescence spectroscopy and multi-way techniques. PARAFAC. Anal. Methods 2013, 5, (23), 6557-6566.
11. Matos, J. T. V.; Freire, S. M. S. C.; Duarte, R. M. B. O.; Duarte, A. C., Natural organic matter in urban aerosols: Comparison between water and alkaline soluble components using excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy and multiway data analysis. Atmos. Environ. 2015, 102, 1-10.
12. Kong, X.; Liu, Y.; Jian, H.; Su, R.; Yao, Q.; Shi, X., New approach for rapid assessment of trophic status of Yellow Sea and East China Sea using easy-to-measure parameters. Journal of Ocean University of China 2017, 16, (5), 781-792.
13. Murphy, K. R.; Bro, R.; Stedmon, C. A., Chemometric Analysis of Organic Matter Fluorescence. 2014.
14. Elcoroaristizabal, S.; de Juan, A.; García, J. A.; Elorduy, I.; Durana, N.; Alonso, L., Chemometric determination of PAHs in aerosol samples by fluorescence spectroscopy and second-order data analysis algorithms. J. Chemom. 2014, 28, (4), 260-271.
15. Andrade-Eiroa, Á.; Canle, M.; Cerdá, V., Environmental Applications of Excitation-Emission Spectrofluorimetry: An In-Depth Review I. Appl. Spectrosc. Rev. 2013, 48, (1), 1-49.
16. Baghoth, S. A.; Sharma, S. K.; Amy, G. L., Tracking natural organic matter (NOM) in a drinking water treatment plant using fluorescence excitation-emission matrices and PARAFAC. Water Res. 2011, 45, (2), 797-809.

17. 傅平青; 刘丛强; 尹祚莹; 吴丰昌, 腐殖酸三维荧光光谱特性研究. 地球化学 2004, 33, (3), 301-308.
18. Shimabuku, K. K.; Kennedy, A. M.; Mulhern, R. E.; Summers, R. S., Evaluating Activated Carbon Adsorption of Dissolved Organic Matter and Micropollutants Using Fluorescence Spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 2017, 51, (5), 2676-2684.
19. Wells, M. J. M.; Mullins, G. A.; Bell, K. Y.; Da Silva, A. K.; Navarrete, E. M., Fluorescence and Quenching Assessment (EEM-PARAFAC) of de Facto Potable Reuse in the Neuse River, North Carolina, United States. *Environ. Sci. Technol.* 2017, 51, (23), 13592-13602.
20. Bhattacharya, R.; Osburn, C. L., Multivariate Analyses of Phytoplankton Pigment Fluorescence from a Freshwater River Network. *Environ. Sci. Technol.* 2017, 51, (12), 6683-6690.
21. Coble, P. G., Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Mar. Chem.* 1996, 51, (4), 325-346.
22. Qin, J.; Zhang, L.; Zhou, X.; Duan, J.; Mu, S.; Xiao, K.; Hu, J.; Tan, J., Fluorescence fingerprinting properties for exploring water-soluble organic compounds in PM 2.5 in an industrial city of northwest China. *Atmos. Environ.* 2018, 184, 203-211.
23. Fu, P.; Kawamura, K.; Chen, J.; Qin, M.; Ren, L.; Sun, Y.; Wang, Z.; Barrie, L. A.; Tachibana, E.; Ding, A.; Yamashita, Y., Fluorescent water-soluble organic aerosols in the High Arctic atmosphere. *Sci Rep* 2015, 5, 9845.
24. Moschos, V.; Kumar, N. K.; Daellenbach, K. R.; Baltensperger, U.; Prévôt, A. S. H.; El Haddad, I., Source Apportionment of Brown Carbon Absorption by Coupling Ultraviolet-Visible Spectroscopy with Aerosol Mass Spectrometry. *Environmental Science & Technology Letters* 2018, 5, (6), 302-308.
25. Marrero-Ortiz, W.; Hu, M.; Du, Z.; Ji, Y.; Wang, Y.; Guo, S.; Lin, Y.; Gomez-Hernandez, M.; Peng, J.; Li, Y.; Secret, J.; Levy Zamora, M.; Wang, Y.; An, T.; Zhang, R., Formation and optical properties of brown carbon from small alpha-dicarbonyls and amines. *Environ. Sci. Technol.* 2018.
26. Laskin, A.; Laskin, J.; Nizkorodov, S. A., Chemistry of atmospheric brown carbon. *Chem. Rev.* 2015, 115, (10), 4335-4382.
27. Drozdowska, V.; Freda, W.; Baszanowska, E.; Rudź, K.; Darecki, M.; Heldt, J. R.; Toczek, H., Spectral properties of natural and oil polluted Baltic seawater — results of measurements and modelling. *The European Physical Journal Special Topics* 2013, 222, (9), 2157-2170.
28. Andrade-Eiroa, Á.; Canle, M.; Cerdá, V., Environmental Applications of Excitation-Emission Spectrofluorimetry: An In-Depth Review II. *Appl. Spectrosc. Rev.* 2013, 48, (2), 77-141.
29. Feng, L.; Xu, J.; Kang, S.; Li, X.; Li, Y.; Jiang, B.; Shi, Q., Chemical Composition of Microbe-Derived Dissolved Organic Matter in Cryoconite in Tibetan Plateau Glaciers: Insights from Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry Analysis. *Environ. Sci. Technol.* 2016, 50, (24), 13215-13223.
30. Chen, Q.; Ikemori, F.; Mochida, M., Light Absorption and Excitation-Emission Fluorescence of Urban Organic Aerosol Components and Their Relationship to Chemical Structure. *Environ. Sci. Technol.* 2016, 50, (20), 10859-10868.
31. Zhu, C. S.; Cao, J. J.; Huang, R. J.; Shen, Z. X.; Wang, Q. Y.; Zhang, N. N., Light absorption properties of brown carbon over the southeastern Tibetan Plateau. *Sci. Total Environ.* 2018, 625, 246-251.
32. 黄欢; 毕新慧; 彭龙; 王新明; 盛国英; 傅家谟, 广州城区秋冬季大气颗粒物中WSOC吸光性研究. 环境科学 2016, 37, (1), 16-21.
33. 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. *Environ. Sci. Technol.* 2017.
34. Yue, S.; Ren, L.; Song, T.; Li, L.; Xie, Q.; Li, W.; Kang, M.; Zhao, W.; Wei, L.; Ren, H.; Sun, Y.; Wang, Z.; Ellam, R. M.; Liu, C. Q.; Kawamura, K.; Fu, P., Abundance and Diurnal Trends of Fluorescent Bioaerosols in the Troposphere over Mt. Tai, China, in Spring. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 2019, 124, (7), 4158-4173.
35. Wu, G.; Ram, K.; Fu, P.; Wang, W.; Zhang, Y.; Liu, X.; Stone, E. A.; Pradhan, B. B.; Dangol, P. M.; Panday, A. K.; Wan, X.; Bai, Z.; Kang, S.; Zhang, Q.; Cong, Z., Water-Soluble Brown Carbon in Atmospheric Aerosols from Godavari (Nepal), a Regional Representative of South Asia. *Environ. Sci. Technol.* 2019, 53, (7), 3471-3479.
36. Phillips, S. M.; Smith, G. D., Further evidence for charge transfer complexes in brown carbon aerosols from excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy. *J. Phys. Chem. A* 2015, 119, (19), 4545-51.

37. Chen, Q.; Wang, M.; Wang, Y.; Zhang, L.; Li, Y.; Han, Y., Oxidative Potential of Water-Soluble Matter Associated with Chromophoric Substances in PM_{2.5} over Xi'an, China. *Environ. Sci. Technol.* 2019, 53, (15), 8574-8584.
38. Lee, H. J.; Laskin, A.; Laskin, J.; Nizkorodov, S. A., Excitation-emission spectra and fluorescence quantum yields for fresh and aged biogenic secondary organic aerosols. *Environmental Science & Technology* 2013, 47, (11), 5763-70.
39. Fan, X.; Wei, S.; Zhu, M.; Song, J.; Peng, P.; an, C., Comprehensive characterization of humic-like substances in smoke PM_{2.5} emitted from the combustion of biomass materials and fossil fuels. *Atmos. Chem. Phys.* 2016, 16, (20), 13321-13340.
40. Zhang, Y.; Gao, G.; Shi, K.; Niu, C.; Zhou, Y.; Qin, B.; Liu, X., Absorption and fluorescence characteristics of rainwater CDOM and contribution to Lake Taihu, China. *Atmos. Environ.* 2014, 98, 483-491.
41. Rosario-Ortiz, F. L.; Korak, J. A., Oversimplification of Dissolved Organic Matter Fluorescence Analysis: Potential Pitfalls of Current Methods. *Environ. Sci. Technol.* 2017, 51, (2), 759-761.
42. Mostofa, K. M. G.; Jie, Y.; Sakugawa, H.; Liu, C. Q., Equal Treatment of Different EEM Data on PARAFAC Modeling Produces Artifact Fluorescent Components That Have Misleading Biogeochemical Consequences. *Environ. Sci. Technol.* 2019, 53, (2), 561-563.
43. Qian, C.; Wang, L. F.; Chen, W.; Wang, Y. S.; Liu, X. Y.; Jiang, H.; Yu, H. Q., Fluorescence Approach for the Determination of Fluorescent Dissolved Organic Matter. *Anal. Chem.* 2017, 89, (7), 4264-4271.
44. Chen, H.; Liao, Z. L.; Gu, X. Y.; Xie, J. Q.; Li, H. Z.; Zhang, J., Anthropogenic Influences of Paved Runoff and Sanitary Sewage on the Dissolved Organic Matter Quality of Wet Weather Overflows: An Excitation-Emission Matrix Parallel Factor Analysis Assessment. *Environ. Sci. Technol.* 2017, 51, (3), 1157-1167.