

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2016.11.2016032305

王朝阳, 赵晨, 欧佳奇, 等. 北京市部分地区降雪中溶解性有机物的光谱性能表征[J]. 环境化学, 2016, 35(11): 2269-2278.

WANG Chaoyang, ZHAO Chen, OU Jiaqi, et al. Spectroscopic characterization of dissolved organic matter in snow samples from some typical regions of Beijing[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(11): 2269-2278.

北京市部分地区降雪中溶解性有机物的光谱性能表征*

王朝阳 赵晨 欧佳奇 崔京蕊 王崇臣** 李俊奇

(北京建筑大学城市雨水系统与水环境教育部重点实验室, 北京, 100044)

摘 要 为了解降雪中溶解性有机物(DOM)的特征, 采集了北京市不同地区两场降雪, 对降雪样品中的 DOM 进行了紫外-可见光谱、三维荧光光谱、同步荧光光谱表征. 结果表明, 不同区域降雪中溶解性有机碳(DOC)浓度变化规律不同, 这可能与降雪所在区域的下垫面性质不同有关; 降雪样品中 DOM 的芳香性和分子量较低, 含有类色氨酸、类富里酸和类蛋白质类物质, 腐殖化程度较低, 受生物过程影响较大; 同步荧光光谱表明, DOM 为类蛋白类物质和芳香性化合物, 其中存在苯环和具有共轭系统的多环芳烃, 含有少量胡敏酸类物质. 研究降雪中 DOM 光谱性质将有助于进一步研究 DOM 与共存污染物之间的相互作用, 为有效利用降雪提供基础性数据.

关键词 溶解性有机物, 溶解性有机碳, 紫外-可见光谱, 三维荧光光谱, 同步荧光光谱.

Spectroscopic characterization of dissolved organic matter in snow samples from some typical regions of Beijing

WANG Chaoyang ZHAO Chen OU Jiaqi CUI Jingrui WANG Chongchen** LI Junqi

(Key Laboratory of Urban Storm Water System and Water Environment, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing, 100044, China)

Abstract: To investigate the characteristics of dissolved organic matter (DOM) in snow, snow samples collected during two snow events at typical sites in different districts of Beijing were characterized by UV-vis spectroscopy, three-dimensional fluorescence spectroscopy and synchronous fluorescence spectroscopy. The results revealed that the concentrations of dissolved organic carbon (DOC) at different sites varied widely, which might be attributed to the different nature of underlying surface materials. DOM in snow samples was composed of organic compounds with lower molecular weight and less aromatic structures, which can be possibly attributed to small amount of fulvic acid produced by biological activity. The information obtained from synchronous fluorescence spectra showed that some protein material and aromatic compounds were also found in the DOM. The investigation of spectroscopic properties can facilitate further insight into the interaction between DOM and co-existing pollutants, and also can provide basic information on the efficient utilizations of snow.

Keywords: dissolved organic matter (DOM), dissolved organic carbon (DOC), UV-Vis

2016 年 3 月 23 日收稿 (Received: March 23, 2016).

* 北京自然科学基金(8152013)和北京市属高校高层次人才引进与培养计划和创新团队与教师职业发展计划——“青年拔尖人才培养计划”(CIT&CD201404076)资助.

Supported by Beijing Natural Science Foundation (8152013) and the Importation & Development of High-Caliber Talents Project of Beijing Municipal Institutions (CIT&CD201404076).

** 通讯联系人, Tel: 010-68322124, E-mail: chongchenwang@126.com

Corresponding author, Tel: 010-68322124, E-mail: chongchenwang@126.com

spectroscopy, fluorescence spectroscopy, synchronous fluorescence spectroscopy.

对天然雨水及雨水径流中的化学成分进行分析和监测是雨水利用过程中的重要工作,且现已达成一个共识,即成分分析不应只局限于无机成分,而应该综合考虑其中的无机和有机组分以研究和模拟多相大气(气溶胶、云和雨水)的物理化学过程^[1].降雪是湿沉降的重要形式,因此对其中有机物的研究具有重要意义.

溶解性有机物(DOM)在实验操作上是指能通过 0.45 μm 滤膜的溶解态有机物^[2],是天然水体和土壤中的一种常见组分^[3-4],属于芳香族和脂肪族化合物的混合物,包括蛋白质、碳水化合物、多糖、脂质和腐殖质等^[5].在水环境中,DOM 可以结合水体中的各种污染物,改变其迁移转化规律、毒性和生物可利用性^[6-7],并可通过 pH 缓冲作用、络合/螯合作用等影响土壤溶液的化学性质^[8].DOM 作为大气有机物的重要组成部分,对全球碳循环具有显著贡献^[9-14].同时,DOM 通过对光的吸收影响云层反射率,增加冷凝核含量,进一步影响雨水 pH、能见度及大气光化学过程(例如光 Fenton 反应)等^[15].近期关于大气 DOM 的研究主要集中于气溶胶类腐殖物质(Humic-like substances, HULIS)及水溶性有机碳(Water-soluble organic carbon, WSOC),但气溶胶并不能完全代表大气中的有机组分^[16].同时,研究者对大气降水 DOM 的研究主要集中于雨水及径流雨水,如 Zhao 等^[17]用紫外-可见光谱、三维荧光光谱、核磁共振光谱、超高效液相色谱-电喷雾-四极杆飞行时间质谱对北京市 3 个典型区域径流雨水中的 DOM 进行表征,对径流雨水中 DOM 的化学组成、结构和来源做了初步的识别和判定.Santos 等^[1]利用光谱学来研究不同季节雨水中 DOM 的结构特征.

本研究借鉴雨水 DOM 的研究方法对降雪样品中的 DOM 进行光谱性能表征,以分析降雪中 DOM 的化学组成、分子特征并对其来源做了初步鉴定,便于今后深入研究降雪中 DOM 与其共存污染物之间的相互作用,进而为研究降雪的生态环境效应提供理论依据.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 样品前处理方法

本研究采集 2015 年的第一场降雪(2015 年 2 月 10 日)和第二场降雪(2015 年 2 月 27 日)样品.采样地点分布在北京市的西城区(样点 A)、丰台区(样点 B)、昌平区(样点 C)、密云(样点 D)、平谷区(样点 E)、朝阳区(样点 F)、东城区(样点 G)、海淀区(样点 H)、大兴区(样点 I)、顺义区(样点 J)、通州区(样点 K),具体采样位置如图 1 所示.用棕色玻璃瓶采集样品,样品采集时去除表层浮雪以避免雪样表层尘土的污染,采集后立即密封,遮光保存,带回实验室进行前处理.

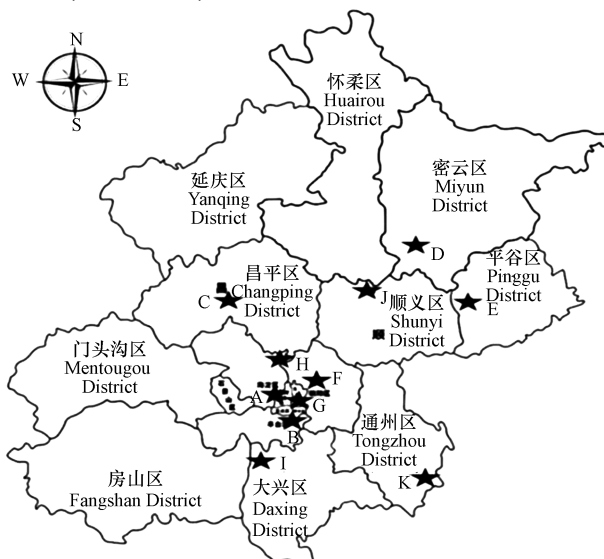


图 1 采样点分布图

Fig.1 Map of location of the sampling sites

采集的雪样在室温下融化后,立即用 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤,过滤后的样品置于冰箱 $4\ ^\circ\text{C}$ 遮光保存.为保证样品的有效性,须在 4 d 内完成对样品紫外-可见 (UV-vis) 光谱、三维荧光光谱 (EEMs)、同步荧光光谱和 DOC 浓度等指标的测定.用 Origin 8.0 对三维荧光光谱图中的拉曼散射和瑞利散射加以去除,从而避免其对光谱信号的干扰,通过空白扣除法消除拉曼散射,三维荧光光谱数据控制在 $\lambda_{\text{Ex}} + 10 < \lambda_{\text{Em}} < 2\ \lambda_{\text{Ex}} - 20$ 的范围内^[18].

1.2 分析方法

实验前,所有的玻璃器皿先在 $0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 中浸泡 30 min,然后用蒸馏水冲洗,接着在 $4\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 溶液中浸泡 24 h,最后以超纯水冲洗.利用德国 Jena multi N/C 3100 型总有机碳分析仪测定溶解性有机碳 (DOC),相对标准偏差小于 3%;将水样置于光程为 1 cm 的石英比色皿中,用美国 Perkin-Elmer lambda 650S 型紫外-可见分光光度计在 200 nm 至 800 nm 波长范围内对 DOM 进行紫外-可见吸收光谱扫描,以超纯水 ($18.2\ \text{M}\Omega\cdot\text{cm}$, Millipore) 作空白对照;用 Hitachi F-7000 高灵敏度荧光光谱分析仪分析其三维荧光光谱,测试参数为:激发光源为 150 W 氙弧灯, PMT 电压 700 V,信噪比 > 110 ,带通 $\lambda_{\text{Ex}} = 5\ \text{nm}$, $\lambda_{\text{Em}} = 5\ \text{nm}$,响应时间为自动,扫描速度为 $1200\ \text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$,扫描波长范围 $\lambda_{\text{Ex}} = 200\text{—}550\ \text{nm}$ 及 $\lambda_{\text{Em}} = 250\text{—}550\ \text{nm}$,扫描光谱仪自动校正,每个样品分别扫描 3 次,同时记录 $\lambda_{\text{Ex}} = 350\ \text{nm}$ 和 $\lambda_{\text{Em}} = 450\ \text{nm}$ 处的荧光强度;同步荧光光谱扫描范围为 250—600 nm,取互定波长差 ($\Delta\lambda = 30\ \text{nm}$),扫描速度为 $240\ \text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 雪中溶解性有机物浓度

DOM 能改变系统的 pH,并可作重金属的有机配体,影响金属离子的溶解度^[19-21],最终对土壤溶液中重金属的迁移转化规律产生重要的影响^[21].在北京市不同地区采集的两场降雪样品中溶解性有机碳 (DOC) 浓度如图 2 所示,不同区域的 DOC 浓度随机变动,表明不同地区大气降雪中 DOC 的含量具有差异性.从图 2 可看到,第二场降雪在 A、B、D、I 采样点的 DOC 浓度明显高于第一场降雪,而在 E、F 采样点则低于第一场降雪.通过比较采样点的地理位置及周边的环境因素发现, A、B、D、I 采样点位于生活区,而 E、F 处于公园和果园,但周围被居民区围绕.由此可推测,在第一次降雪时,生活区大气中蓄积的污染物随降雪进入地表,但生活区地表多为硬质路面 (沥青混凝土路面) 蒸发量相对于林区大,水循环过程带走了一部分 DOM 进入大气,同时其他因素导致大气中有机污染物的进一步积聚,使第二次降雪样品中 DOM 的浓度相对于第一次降雪变大;而公园和果园地区周围虽然也有居民区,但由于林地覆盖面积大,降雪融化后渗入地下,蒸发量相对于硬质路面较少,第一次降雪融化使林木等具有较大表面的吸附性物体得到清洗,在大气循环过程中增加了对该区域空气中 DOM 等污染物的吸附量,使得该区空气中 DOM 的浓度降低,从而第二次降雪样品中 DOC 浓度低于第一次降雪.本研究降雪样品中 DOC 浓度均在 $20\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上,这可能是因为雪提供了一个多孔的媒介,为大气中的各种物质提供了一个巨大的相互作用的内表面^[22],使空气中的有机污染物被降雪吸附所致.

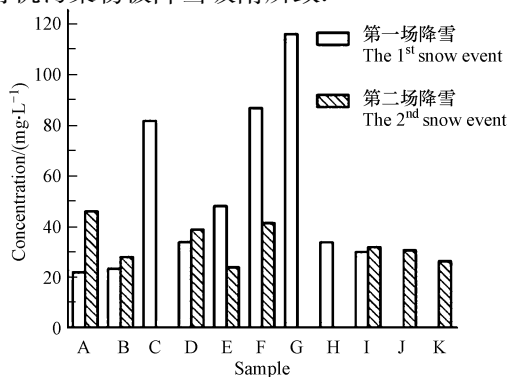


图 2 北京不同区域降雪样品的 DOC 浓度柱状图

Fig.2 DOC concentrations in snow samples from different regions of Beijing

2.2 紫外-可见吸收光谱

紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)能反映分子内部的能级分布状况和分子发色团和助色团的特征,故常被用来表征 DOM 的芳香化程度^[23].有色溶解性有机物(CDOM)是 DOM 中具有光学活性的部分,在碳循环中扮演着重要的角色,并且还能影响海水的颜色^[24].有研究者通过分离实验来研究腐殖质的光学性质,发现上述光学性质可能来自于一些明显的发色团或不同种类的发色团(如多羟基化芳香烃、酚类、吡啶和醌类)^[25].

本研究中两场降雪样品的紫外-可见吸收光谱如图 3 所示,与已观察到的天然雨水样品、气溶胶样品和其他自然腐殖质样品相似^[26-27].所有样品的吸光度都随着波长的增加而逐渐降低^[11,13,28],表明降雪中有有色溶解性有机物(CDOM)的化学组成可能来自面源和(或)在大气中产生(或修饰)的腐殖酸^[11].紫外-可见光谱在波长< 240 nm 时也有吸光度,但由于其他无机成分对其影响较大,特别是硝酸盐^[28](在本研究中两场雪样的硝酸根浓度范围分别为 0.8—9.3 mg·L⁻¹和 0.5—12.4 mg·L⁻¹);在大多数情况下,当波长大于 550 nm 时,样品的吸光度很小或者几乎为零^[11],和本研究所测得结果一致,所以紫外-可见光谱波长范围选择 240—600 nm.所有降雪样品在 240—400 nm 间有一个非常小的肩峰,这是由于不饱和结构的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁引起的^[29].

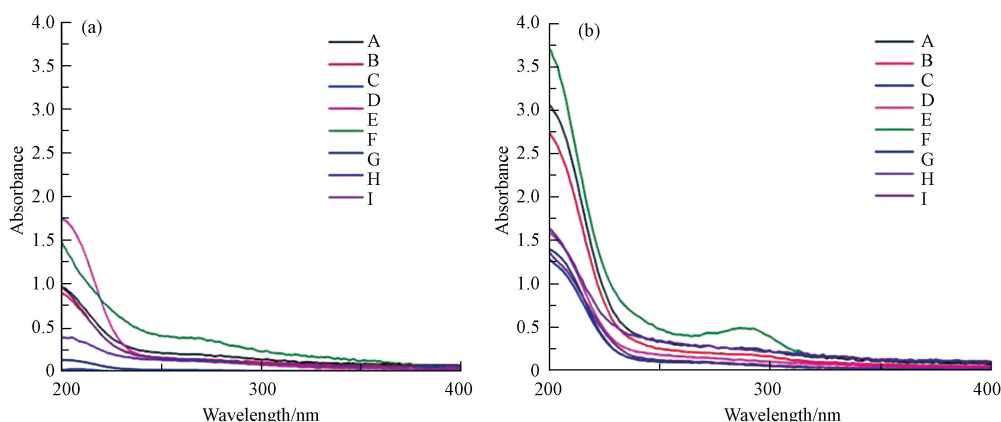


图 3 不同区域降雪样品的紫外-可见光谱图

(a)第一场雪;(b)第二场雪

Fig.3 UV-Vis spectra of snow-samples from different regions

(a) the 1st snow event; (b) the 2nd snow event

光谱斜率系数(S)可用以表明 DOM 在不同波长条件下的光吸收效率,其数值的大小与生色团的性质有关.此外, S 值还可提供 DOM 的分子量信息.本研究将 240—400 nm 处的吸收系数用非线性最小二乘回归方程计算得出光谱斜率系数 S ,如式(1)和(2)所示:

$$a_{\lambda} = a_{\lambda_0} e^{S(\lambda_0 - \lambda)} + K \quad (1)$$

$$a_{\lambda} = 2.303A_{\lambda}/l \quad (2)$$

其中, λ_0 为参考波长(300 nm), K 是用来提高拟合度的背景参数, A_{λ} 是波长为 λ (nm)、光程为 l (m) 下的吸光度.考虑到 300 nm 处的吸收系数可用来表征 DOM 的丰度,故选 300 nm 为参考波长^[11].

两次降雪样品中 DOM 的 S 值范围分别为 8.17—61.32 μm^{-1} 和 32.47—63.49 μm^{-1} ,对应的中值分别为 33.54 μm^{-1} 和 45.10 μm^{-1} .由于目前研究对北京市天然雨水及降雪中 DOM 的表征较少,除 Hu 等^[30]对北京市降雪中溶解性有机物浓度(DOC)表征外,在光谱性能表征方面的研究尚未形成完整体系,故本研究中的光谱分析选择类似的研究进行对比.两次降雪所采集样品的 DOM 光谱斜率系数 S 值略大于先前有关天然雨水的 S 值,如 Miller 等^[12]测得美国北卡罗莱纳大学未经萃取的天然雨水 S 值为 $18.9 \pm 2.8 \mu\text{m}^{-1}$; Patrícia S.M. Santos 等^[11]测得葡萄牙阿威罗镇天然雨水中 S 值范围 11.6—22.7 μm^{-1} ,中值 15.9 μm^{-1} ; Zhao 等^[17]测得北京市径流雨水中 S 值范围分别为 13.22—17.94 μm^{-1} 、15.43—19.68 μm^{-1} 和 7.99—16.3 μm^{-1} ,对应的中值分别为 14.59、16.71、13.64 μm^{-1} . S 值与 DOM 的分子量成负相关^[41],由此可见降雪样品中的 DOM 具有较小的分子量.

本研究引入 $SUVA_{280}$ (样品在 280 nm 处的吸光度值除以 DOC 的浓度值)^[32-33] 来评估 DOM 的芳香化程度. 选用 $SUVA_{280}$ 而不是 $SUVA_{254}$ 来评价其芳香性, 是因为: (1) 在重叠的 π 轨道共轭系统中, 电子转移发生在 280 nm 处 (如芳香族分子和其他腐殖质等有机物); (2) 其它普遍存在于天然水体中的溶解质, 如硝酸盐、铁离子等, 对紫外光有较强吸收, 而在 280 nm 处却吸收甚微^[32, 34-35]. 本研究第一次和第二次降雪样品的 $SUVA_{280}$ 均值分别为 $0.14\text{ L}\cdot(\text{mg}\cdot\text{m})^{-1}$ 和 $0.17\text{ L}\cdot(\text{mg}\cdot\text{m})^{-1}$, 均小于其它类似报道中关于 $SUVA_{280}$ 的描述, 如. McElmurry 等^[34] 测得农业区、森林和高尔夫厂的径流雨水中 $SUVA_{280}$ 分别为 2.21、2.84、2.29 $\text{L}\cdot(\text{mg}\cdot\text{m})^{-1}$; Zhao 等^[36] 测得北京市三环内住宅区 7-9 月份径流雨水分别为 5.63、7.06、14.35 $\text{L}\cdot(\text{mg}\cdot\text{m})^{-1}$, 表明降雪样品中的 DOM 具有较低的芳香性结构^[34, 37].

2.3 三维荧光光谱

三维荧光光谱 (EEMs) 可以用来区分环境样品中 DOM 的种类和发色团的结构性质^[11]. 常见有机物的光谱峰位置如表 1 所示. 两场降雪样品中荧光峰值所在位置均处于 $\lambda_{\text{Ex}} = 210\text{—}250\text{ nm}$ 和 $\lambda_{\text{Em}} = 300\text{—}380\text{ nm}$ 范围内 (图 4), 表明降雪样品中的 DOM 含类色氨酸、类富里酸和类蛋白质类物质.

表 1 三维荧光光谱技术常见有机物光谱峰识别位置^[38]

Table 1 Three dimensional fluorescence spectroscopy technology of common organic spectral peak recognition ^[38]			
荧光组分名称 Fluorescence component	最大激发波长 Excitation wavelength/nm	最大发射波长 Emission wavelength/nm	特征描述 Characteristics
类络氨酸 ^[38]	270—275	305—310	氨基酸, 可能指示更多降解的缩氨酸
类色氨酸 ^[38]	< 240, 270—280	340—380, 330—370	氨基酸, 可能指示较少降解的缩氨酸
类腐殖酸 ^[38]	< 240, 330	400, 420	常见于农业和工业废水中
类富里酸 ^[40]	230—250, 310—330	320—350, 410—450	常见于海洋河流中
类蛋白质类 ^[41]	240 (300)	338	氨基酸, 荧光特征与色氨酸相类似
未知 ^[41]	250 (320)	370	可能是多环芳香烃

引入荧光指数 (FI)、腐殖化指数 (HIX) 和生化指数 (BIX) 等 3 个指标以进一步探究 DOM 的来源, 其计算方法如式 (3)—(5) 所示.

$$FI=f_{450}/f_{500}$$
(3)

式中, f_{450} 与 f_{500} 分别是激发波长 $\lambda_{\text{ex}} = 370\text{ nm}$ 时, 荧光发射光谱在 450 nm 与 500 nm 处的荧光强度比值^[17].

$$HIX=H/L$$
(4)

式中, H 与 L 分别是激发波长 $\lambda_{\text{ex}} = 254\text{ nm}$ 时, 发射波长在 435—480 nm 与 300—345 nm 波段内的荧光强度积分值 (或平均值) 的比率^[17];

$$BIX=f_{380}/f_{430}$$
(5)

式中, f_{380} 与 f_{430} 分别是激发波长 $\lambda_{\text{ex}} = 310\text{ nm}$ 时, 荧光发射光谱在 380 nm 与 430 nm 处的荧光强度比值^[17].

两场降雪样品的 2 个荧光指数如表 2 所示. 从表 2 中可以看到, 不同采样点在同一场降雪中的 3 个荧光指数虽有一定的差异, 但整体上相似, 表明降雪中 DOM 的组成尽管非常复杂, 对于一定的区域而言其来源又相对一致. McKnight^[42] 指出荧光指数 (FI) 值与富里酸呈非线性负相关, 来自陆源和微生物源 DOM 的 FI 值分别约为 1.4—1.5 和 1.9. 本研究中两场降雪所有样品 DOM 的 FI 均值分别为 1.8 和 1.75, 对应的范围分别为 1.6—1.9 和 1.6—2.1, 表明降雪样品中 DOM 主要来源于微生物, 且具有较低的芳香性结构^[42-43]. 腐殖化指数 (HIX) 是反应有机物中腐殖质含量高低或腐殖化程度的参数. 两场降雪中所有样品的 HIX 均小于 4, 表明降雪样品中的 DOM 腐殖化程度较低, 主要由生物活动产生^[44]. 两场雪的 BIX 分别在 0.79—1.45 和 1.00—1.36 范围内, 且多数在 1.0—1.4 之间, 表明降雪样品中的 DOM 受生物活动影响较大^[45].

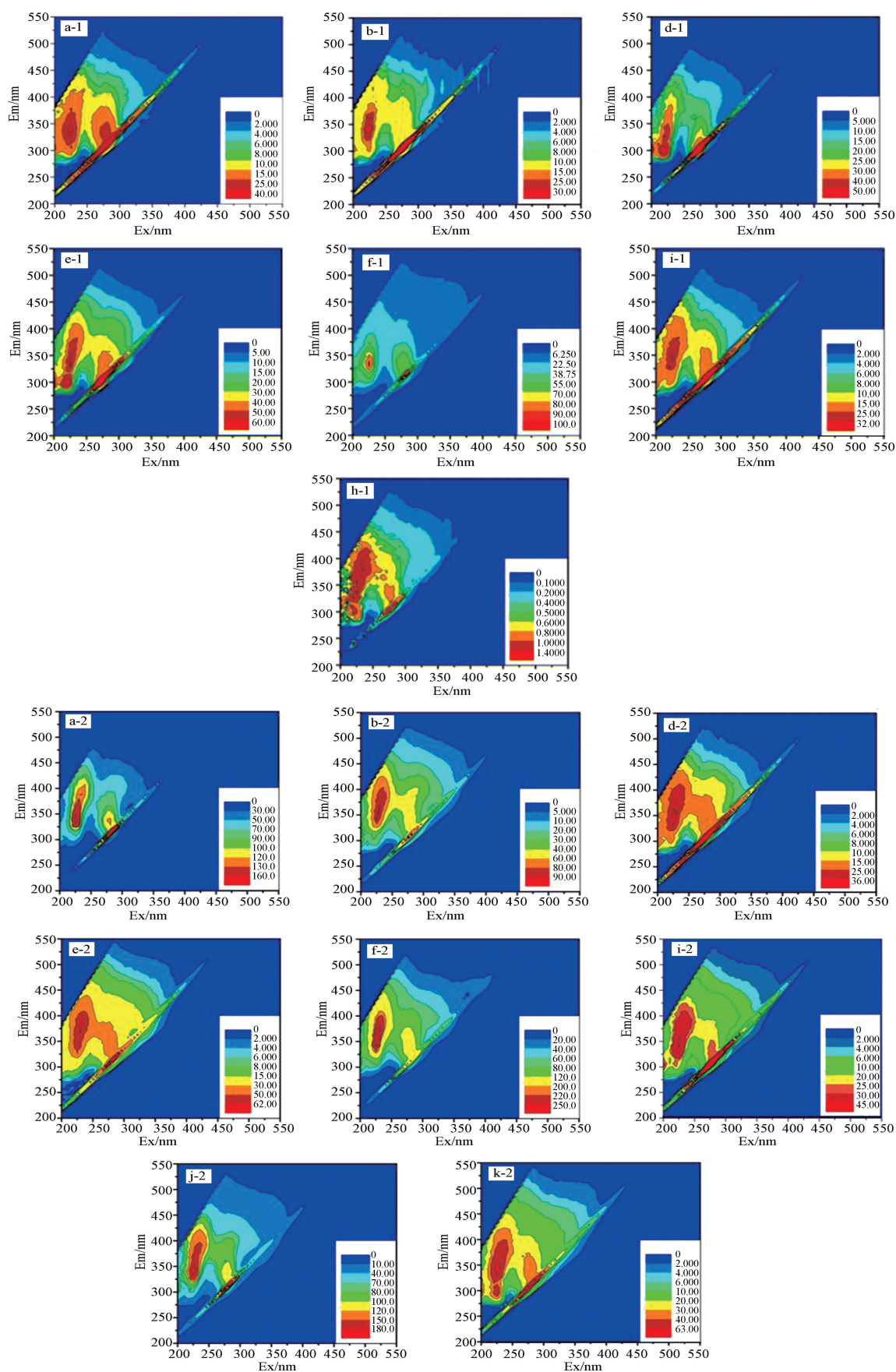


图 4 不同采样点降雪样品三维荧光光谱图

(a-1)—(h-1)第一场雪;(a-2)—(k-2)第二场雪

Fig.4 Three-dimensional fluorescence contour spectra of snow samples from different regions

(a-1)—(h-1) the 1st snow event; (a-2)—(k-2) the 2nd snow event

表 2 不同区域降雪样品中 DOM 荧光指数

Table 2 Fluorescence index of DOM in snow samples collected from different regions

样品 Sample	FI		HIX		BIX	
	第一场雪	第二场雪	第一场雪	第二场雪	第一场雪	第二场雪
	1 st snow event	2 nd snow event	1 st snow event	2 nd snow event	1 st snow event	2 nd snow event
A	1.98	1.88	0.51	0.90	1.05	1.00
B	1.79	1.81	0.70	0.95	0.79	1.17
D	2.06	1.77	0.58	0.81	1.22	1.36
E	1.80	1.76	0.66	0.97	1.45	1.30
F	1.73	1.80	0.73	1.16	0.91	1.20
H	1.70	—	0.91	—	1.18	—
I	1.89	1.92	0.65	0.91	1.37	1.17
J	—	1.70	—	1.08	—	1.05
K	—	1.72	—	0.89	—	1.22

2.4 同步荧光光谱

相比于传统的荧光激发或荧光发射光谱,同步荧光光谱能给出更多结构和官能团信息,但易受拉曼散射的影响^[46].本研究同步荧光光谱扫描范围为 250—600 nm,取互定波长差($\Delta\lambda = 30\text{ nm}$),扫描速度为 $240\text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$.250—308 nm 的积分区被认为是类蛋白质类物质区(PLR),与蛋白质类物质和芳香性化合物的存在有关;308—363 nm 的积分区为类富里酸区(FLR),与类富里酸类物质中带 3—4 个苯环的多环芳香烃和带 2—3 个共轭体系的不饱和脂肪族结构有关^[47-48];363—595 nm 的积分区称为胡敏酸类物质区(HLR),与胡敏酸类物质中带 5—7 个苯环结构的多环芳香烃的存在有关^[49].两次降雪样品的同步光谱图如图 5 所示,在 270—290 nm、330 nm 有明显的荧光峰,虽然强度不同,但是趋势基本一致.根据已有报道可知,在 270—290 nm 的荧光峰为类蛋白峰,与降雪样品 DOM 中的类蛋白类物质有关^[50].

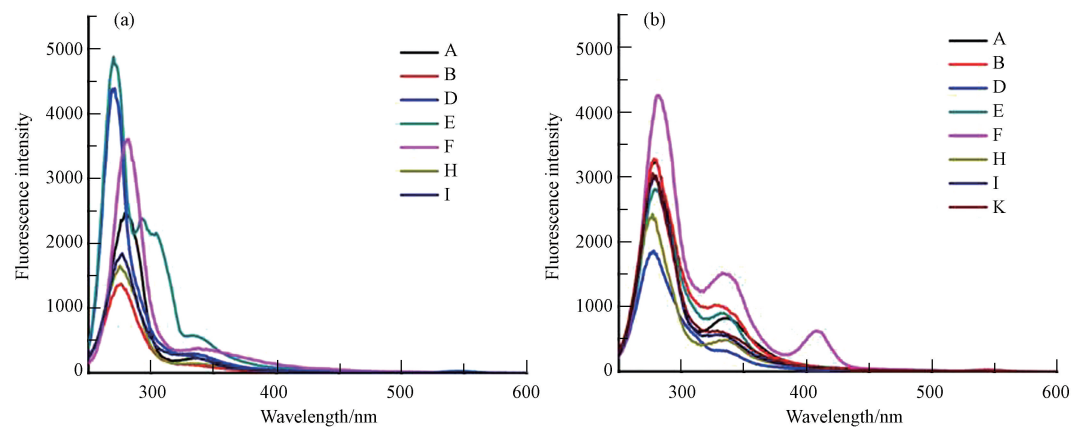


图 5 同步荧光光谱图
(a)第一场雪;(b)第二场雪

Fig.5 Synchronous fluorescence spectra of snow samples from different regions
(a) the 1st snow event;(b) the 2nd snow event

两场降雪样品在 3 个区(类蛋白质类物质区、类富里酸区、胡敏酸类物质区)的荧光强度占 3 个区荧光总强度的百分比如表 3 所示,各个采样点的样品在 3 个荧光区的荧光强度所占的百分比相似,其中 PLR 荧光强度占主要部分,占荧光总强度的 70%—80%,说明类蛋白质类物质和芳香性化合物是 DOM 的主要组成部分^[47-48];FLR 为 10%—20%,表明 DOM 中含有较少的类富里酸,并且其结构中含有 3—4 个苯环的多环芳香烃和带 2—3 个共轭体系的不饱和脂肪族结构^[47-48];HLR 所占百分比为 5%—7%,表明降雪中存在少量的胡敏酸类物质,并且其中含有 5—7 个苯环结构的多环芳香烃^[49].同步光谱的结论进一步验证了紫外-可见光谱的分析.

综上,本文降雪样品中的 DOM 和 Zhao 等^[17]研究的北京市径流雨水(具有相近的大气环境背景)中的 DOM 相似,都具有复杂的组分和相似的 DOC 浓度值,但相比于北京市径流雨水中的 DOM,降雪中的

DOM 具有较低的芳香性结构,且其分子量较小,这可能与周围环境的绿化面积及下垫面种类有关.

表 3 不同地区降雪样品中 DOM 的 3 个荧光区荧光强度比例

Table 3 Ratio of three fluorescence area/fluorescence intensity of DOM in snow samples collected from different area

样品 Sample	PLR/%		FLR/%		HLR/%	
	1 st snow event	2 nd snow event	1 st snow event	2 nd snow event	1 st snow event	2 nd snow event
A	83.91	68.05	11.59	24.25	4.50	7.69
B	83.76	65.08	12.01	27.97	4.24	6.95
D	85.44	75.98	10.98	19.67	3.58	4.35
E	76.38	65.86	19.05	29.07	4.57	5.07
F	76.05	58.56	13.98	28.85	9.97	12.59
H	83.46	—	11.57	—	4.97	—
I	78.96	72.99	16.74	20.37	4.31	6.63
J	—	74.18	—	19.81	—	6.01
K	—	72.34	—	21.30	—	6.35

3 结论(Conclusions)

(1)在住宅区与林木覆盖较多的公园和果园中的两场降雪样品 DOC 浓度表现出不同的变化特征,可能缘于采样区下垫面性质的不同.

(2)紫外-可见光谱和三维荧光光谱表明降雪样品中的 DOM 分子量较小,含有较少的芳香类结构;其中的有机物主要为类色氨酸、类富里酸和类蛋白质类物质,但类富里酸的含量相对较少,其主要来源于生物活动,腐殖化程度较低.

(3)同步光谱表明类蛋白类物质和芳香性化合物是降雪中 DOM 的主要组成部分;DOM 中含有较少的类富里酸,并且其结构中含有 3—4 个苯环的多环芳香烃和带 2—3 个共轭体系的不饱和脂肪族结构;存在少量胡敏酸类物质,并且其中含有 5—7 个苯环结构的多环芳香烃.

(4)由于降雪在多相大气中扮演着独特的角色,对大气污染物的沉降及相关污染物的归趋有着重要的影响.

参考文献(References)

[1] SANTOS P S, SANTOS E B, DUARTE A C. First spectroscopic study on the structural features of dissolved organic matter isolated from rainwater in different seasons[J]. Science of the Total Environment, 2012,426:172-179.

[2] HOWE K J, CLARK M M. Fouling of microfiltration and ultrafiltration membranes by natural waters[J]. Environmental Science & Technology, 2002,36(16):3571-3576.

[3] BENNER R, PAKULSKI J, MCCARTHY M. Chemical characteristics of dissolved organic matter in the ocean[J]. Science, 1998,255(5051):1561-1564.

[4] QUALLS R G, HAINES B L. Geochemistry of dissolved organic nutrients in water percolating through a forest ecosystem[J]. Soil Science Society of America Journal, 1991,55(4):1112-1123.

[5] THURMAN E M. Organic geochemistry of natural waters[M]. Springer Science & Business Media, 2012.

[6] KAISER K, ZECH W. Rates of dissolved organic matter release and sorption in forest soils[J]. Soil Science,1998,163(9):714-725.

[7] YAMASHITA Y, JAFFÉ R. Characterizing the interactions between trace metals and dissolved organic matter using excitation-emission matrix and parallel factor analysis[J]. Environmental Science & Technology, 2008,42(19):7374-7379.

[8] KUITERS A, MULDER W. Water-soluble organic matter in forest soils[J]. Plant and Soil, 1993,152(2):225-235.

[9] WANG M, LIU C P, SHEU B H. Characterization of organic matter in rainfall, throughfall, stemflow, and streamwater from three subtropical forest ecosystems[J]. Journal of Hydrology, 2004,289(1):275-285.

[10] DECESARI S, FACCHINI M, FUZZI S, et al. The water-soluble organic component of size-segregated aerosol, cloud water and wet depositions from Jeju Island during ACE-Asia[J]. Atmospheric Environment, 2005,39(2):211-222.

[11] KIEBER R J, WHITEHEAD R F, REID S N, et al. Chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in rainwater, southeastern North Carolina, USA[J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 2006,54(1):21-41.

- [12] MILLER C, GORDON K G, KIEBER R J, et al. Chemical characteristics of chromophoric dissolved organic matter in rainwater[J]. *Atmospheric Environment*, 2009,43(15):2497-2502.
- [13] SANTOS P S, OTERO M, DUARTE R M, et al. Spectroscopic characterization of dissolved organic matter isolated from rainwater[J]. *Chemosphere*, 2009,74(8):1053-1061.
- [14] MULLER C L, BAKER A, HUTCHINSON R, et al. Analysis of rainwater dissolved organic carbon compounds using fluorescence spectrophotometry[J]. *Atmospheric Environment*, 2008,42(34):8036-8045.
- [15] KIEBER R, SKRABAL S, SMITH B, et al. Organic complexation of Fe (II) and its impact on the redox cycling of iron in rain[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005,39(6):1576-1583.
- [16] SEATON P J, KIEBER R J, WILLEY J D, et al. Seasonal and temporal characterization of dissolved organic matter in rainwater by proton nuclear magnetic resonance spectroscopy[J]. *Atmospheric Environment*, 2013,65:52-60.
- [17] ZHAO C, WANG C C, LI J Q, et al. Dissolved organic matter in urban stormwater runoff at three typical regions in Beijing: chemical composition, structural characterization and source identification[J]. *RSC Advances*, 2015,5(90):73490-73500.
- [18] STEDMON C A, BRO R. Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: a tutorial[J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2008,6(11):572-579.
- [19] LEENHEER J A, CROUÉ J P. Peer reviewed: Characterizing aquatic dissolved organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003,37(1):18A-26A.
- [20] 赵劲松, 张旭东. 土壤溶解性有机质的特性与环境意义[J]. *应用生态学报*, 2003,14(1):126-130.
- ZHAO J S, ZHANG X D. Characteristics and environmental significance of soil dissolved organic matter[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2003, 14(1):126-130(in Chinese).
- [21] COOK B D, ALLAN D L. Dissolved organic carbon in old field soils: Compositional changes during the biodegradation of soil organic matter [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 1992,24(6):595-600.
- [22] DOMINÉ F, SHEPSON P B. Air-snow interactions and atmospheric chemistry[J]. *Science*, 2002, 297 (5586): 1506-1510.
- [23] 贺润升, 徐荣华, 韦朝海. 焦化废水生物出水溶解性有机物特性光谱表征[J]. *环境化学*, 2015, 34(1): 129-136.
- HE R S, XU R H, WEI C H. Spectral characterization of dissolved organic matter in bio-treated effluent of coking wastewater [J]. *Environmental Chemistry*, 2015,34(1): 129-136(in Chinese).
- [24] SALVE P, LOHKARE H, GOBRE T, et al. Characterization of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in rainwater using fluorescence spectrophotometry[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2012,88(2):215-218.
- [25] DEL VECCHIO R, BLOUGH N V. Spatial and seasonal distribution of chromophoric dissolved organic matter and dissolved organic carbon in the Middle Atlantic Bight[J]. *Marine Chemistry*, 2004,89(1):169-187.
- [26] DUARTE R M, DURATE A C. Application of non-ionic solid sorbents (XAD resins) for the isolation and fractionation of water-soluble organic compounds from atmospheric aerosols[J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2005,51(1):79-93.
- [27] SENESI N, MIANO T, PROVENZANO M, et al. Spectroscopic and compositional comparative characterization of IHSS reference and standard fulvic and humic acids of various origin[J]. *Science of the Total Environment*, 1989,81:143-156.
- [28] SANTOS P S, DUARTE R M, DUARTE A C. Absorption and fluorescence properties of rainwater during the cold season at a town in Western Portugal[J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2009,62(1):45-57.
- [29] PEURAVUORI J, PIHLAJA K. Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1997,337(2):133-149.
- [30] HU Z, SHI Y, NIU H, et al. Synthetic musk fragrances and heavy metals in snow samples of Beijing urban area, China[J]. *Atmospheric Research*, 2012, 104: 302-305.
- [31] HELMS J R, STUBBINS A, RITCHIE J D, et al. Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter[J]. *Limnology and Oceanography*, 2008,53(3):955-969.
- [32] WEISHAAR J L, AIKEN G R, BERGAMASCHI B A, et al. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003,37(20):4702-4708.
- [33] QUARANTA M L, MENDES M D, MACKAY A A. Similarities in effluent organic matter characteristics from Connecticut wastewater treatment plants[J]. *Water Research*, 2012,46(2):284-294.
- [34] MCELMURRY S P, LONG D T, VOICE T C. Stormwater dissolved organic matter: Influence of land cover and environmental factors[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013,48(1):45-53.
- [35] CHIN Y P, AIKEN G, O'LOUGHLIN E. Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances[J]. *Environmental Science & Technology*, 1994,28(11):1853-1858.
- [36] ZHAO C, WANG C C, LI J Q, et al. Chemical characteristics of chromophoric dissolved organic matter in stormwater runoff of a typical residential area, Beijing[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2015;DOI: 10.1080/19443994
- [37] MATTSSON T, KORTELAINE P, RAIKE A. Export of DOM from boreal catchments: Impacts of land use cover and climate[J]. *Biogeochemistry*, 2005,76(2):373-394.
- [38] 朱大伟, 武道吉, 孙翠珍, 等. 三维荧光光谱 (3DEEM) 技术在溶解性有机质 (DOM) 分析中的应用[J]. *净水技术*, 2015,34(1):

14-17.

ZHU D W, WU D J, SUN C Z, et al. Application of Three-dimensional excitation-emission matrix (3D-EEM) fluorescence spectrum technology in analysis of dissolved organic matter(DOM) [J]. *Water Purification Technology*, 2015, 34(1):14-17(in Chinese).

- [39] STEDMON C A, MARKAGER S. Resolving the variability in dissolved organic matter fluorescence in a temperate estuary and its catchment using PARAFAC analysis[J]. *Limnology and Oceanography*, 2005, 50(2):686-697.
- [40] 傅平青, 刘丛强, 吴丰昌. 溶解有机质的三维荧光光谱特征研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2006, 25(12):2024-2028.
- FU P Q, LIU C Q, WU F C. Dissolved organic matter in the three dimensional fluorescence spectrum characteristic research [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2005, 25(12):2024-2028(in Chinese).
- [41] MURPHY K R, RUIZ G M, DUNSMUIR W T, et al. Optimized parameters for fluorescence-based verification of ballast water exchange by ships[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(7):2357-2362.
- [42] MCKNIGHT D M, BOYER E W, WESTERHOFF P K, et al. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity[J]. *Limnology and Oceanography*, 2001, 46(1):38-48.
- [43] 程远月, 郭卫东, 胡明辉. 近岸沉积物再悬浮期间所释放溶解有机物的荧光特征[J]. *地球化学*, 2008, 37(1):51-58.
- CHENG Y Y, GUO W D, HU M H. Fluorescence characteristics of dissolved organic matter released from estuarine sediments during resuspension[J]. *Geochimica*, 2008, 37(1): 51-58(in Chinese).
- [44] HUGUET A, VACHER L, RELEXANS S, et al. Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary[J]. *Organic Geochemistry*, 2009, 40(6):706-719.
- [45] 肖隆庚, 陈文松, 陈国丰, 等. 中国南海 CDOM 三维荧光光谱特征研究[J]. *环境科学学报*, 2014, 34(1):160-167.
- XIAO L G, CHEN W S, CHEN G F, et al. Fluorescence excitation-emission matrix spectroscopy of chromophoric dissolved organic matter in the South China Sea[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, 34(1): 160-167(in Chinese).
- [46] SENESI N. Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interactions with metal ions and organic chemicals; Part II. The fluorescence spectroscopy approach[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1990, 232:77-106.
- [47] DOS SANTOS L M, SIMOES M L, DE MELO W J, et al. Application of chemometric methods in the evaluation of chemical and spectroscopic data on organic matter from Oxisols in sewage sludge applications[J]. *Geoderma*, 2010, 155(1):121-127.
- [48] PEURAVUORI J, PIHLAJA K. Isolation and characterization of natural organic matter from lake water: Comparison of isolation with solid adsorption and tangential membrane filtration[J]. *Environment International*, 1997, 23(4):441-451.
- [49] PAASO N, PEURAVUORI J, LEHTOMEN T, et al. Sediment-dissolved organic matter equilibrium partitioning of pentachlorophenol: The role of humic matter[J]. *Environment International*, 2002, 28(3):173-183.
- [50] KALBITZ K, GEYER W, GEYER S. Spectroscopic properties of dissolved humic substances: A reflection of land use history in a fen area [J]. *Biogeochemistry*, 1999, 47(2): 219-238.