

支国瑞,蔡竟,杨俊超,等.棕色碳气溶胶来源、性质、测量与排放估算[J].环境科学研究,2015,28(12):1797-1814.

ZHI Guorui, CAI Jing, YANG Junchao *et al.* Origin, properties, measurement and emission estimation of brown carbon aerosols [J]. Research of Environmental Sciences, 2015, 28(12): 1797-1814.

## 棕色碳气溶胶来源、性质、测量与排放估算

支国瑞<sup>1</sup>, 蔡 竟<sup>1, 2\*</sup>, 杨俊超<sup>1</sup>, 陈颖军<sup>3</sup>, 张玮琦<sup>1</sup>, 程苗苗<sup>1</sup>, 孙建中<sup>1</sup>

1. 中国环境科学研究院, 环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012
2. 中国科学院广州地球化学研究所, 有机地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640
3. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092

**摘要:** 随着对碳气溶胶吸光性认识的提高,近年来吸光有机碳——BrC( brown carbon,棕色碳)的吸光问题成为继 BC( black carbon 黑碳)之后国际大气环境领域的新热点. 基于已有的研究报道,将 BrC 大体分为焦油类物质、类腐殖质(HULIS)和其他吸光性有机气溶胶三大类,其来源包括一次排放和二次生成2种. 由于 BrC 缺少 BC 所具有的类石墨烯结构,致使颗粒间较为分散,加之含氧官能团比重较高,因而在水及有机溶剂中均有较强的可溶性. BrC 的光学性质通常借助 AAE( Ångström 吸收波长指数)、MAE(质量吸收效率)、RI(折射率)及 SSA(单次散射反照率)来表示,其中由于 BrC 分子结构中缺少  $sp^2$  杂化成分,形成了区别于 BC 的典型特征,即  $AAE > 1$  (而对于 BC, 其  $AAE = 1$ ). 虽然已有借助于光学法、热光法、化学法和质谱法进行 BrC 测定的报道,但目前没有公认的标准测定方法和参考物质,测定结果实际依赖于选定的测定方式. 在排放估算研究方面,BrC 远落后于 BC,致使有些排放估算方法多以相伴的 BC 排放量作为参照. 建议今后对 BrC 研究应主要面向气候影响、生成机理、测定方法、排放因子与控制策略等领域来展开.

**关键词:** 棕色碳; 来源; 性质; 测量; 排放估算; 研究建议

中图分类号: X51 文章编号: 1001-6929(2015)12-1797-18  
文献标志码: A DOI: 10.13198/j.issn.1001-6929.2015.12.01

## Origin, Properties, Measurement and Emission Estimation of Brown Carbon Aerosols

ZHI Guorui<sup>1</sup>, CAI Jing<sup>1, 2\*</sup>, YANG Junchao<sup>1</sup>, CHEN Yingjun<sup>3</sup>, ZHANG Weiqi<sup>1</sup>, CHENG Miaomiao<sup>1</sup>, SUN Jianzhong<sup>1</sup>

1. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China
2. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China
3. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China

**Abstract:** As understanding of the light absorption of carbonaceous aerosols increases, brown carbon (BrC, *i. e.*, light-absorbing organic carbon), another species of light-absorbing carbon in addition to black carbon (BC), has been highlighted in recent years and has become a new hotspot in the research field of atmospheric environment internationally. However, research on BrC in China is not common until now. Based on existing literature, BrC can be roughly divided into three categories, *i. e.*, tarry materials, humic-like substances (HULIS) and other light-absorbing organic aerosols, and can originate from two pathways, *i. e.*, primary emission and secondary formation. In addition, BrC is in a weakly-bound aggregate morphology because of the shortage of graphitic structure, and is usually highly soluble because of the richness of oxygen content. The optical properties of BrC are often characterized by Ångström absorption exponent (AAE), mass absorption efficiency (MAE), refractive index (RI) and single scattering albedo (SSA), with a distinctive feature of  $AAE > 1$ , in contrast to BC (for BC,  $AAE = 1$ ), due to the deficiency of  $sp^2$  hybrid orbital structure in BrC. Although BrC is by some researchers quantified through methods based on the optical, thermal/optical, chemical and mass-spectrometric principles, there are no widely-

收稿日期: 2015-04-13 修订日期: 2015-08-28  
基金项目: 国家自然科学基金项目(41173121, 41373131)  
作者简介: 支国瑞(1968-)男,河南安阳人,研究员,博士,主要从事大气排放源、碳气溶胶控制研究, zhiqr@ceaes.org.cn.

\* 通信作者: 蔡竟(1988-)男,福建漳州人, caijing1988@163.com.

accepted standard methods and reference materials for BrC quantification, which makes BrC measurements operationally-dependent. Given that the history of BC emission estimation is longer than that of BrC's, some researchers have tried estimating BrC emissions by referencing concurrently released BC emissions.

Future research on BrC is proposed towards BrC's climate effects, formation mechanisms, emission factors, measurement methods and emissions abatement.

**Keywords:** brown carbon; origin; property; measurement; emission estimation; research recommendation

大气气溶胶对太阳光具有吸收和散射作用,会对大气及地表的能量收支产生重要影响,引发直接或间接的气候效应<sup>[1-4]</sup>. 大气中具有吸光作用的气溶胶常分为吸光碳气溶胶(light-absorbing carbon, LAC)和矿物粉尘<sup>[5-8]</sup>2类,其中作为典型吸光碳气溶胶代表的BC(black carbon, 黑碳)在整个太阳光谱范围内都有强烈吸收作用,在大气层顶的辐射强迫值甚至可能仅次于CO<sub>2</sub>,而高于其他温室气体<sup>[2,9]</sup>. 沙尘气溶胶由于含有Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>或黏土等物质,也会吸收太阳紫外线及可见光辐射,对全球辐射平衡有一定影响<sup>[10]</sup>.

然而,通过对近年一系列化学气溶胶野外观测、实验室模拟研究及波长关联性测试的总结<sup>[11-13]</sup>,提升了对碳气溶胶的认识,认为碳气溶胶实际是一个没有明显吸光性跃变的连续体,在强吸光BC和不吸光OC(有机碳)之间还有一类兼有散射和吸光能力、大多显棕黄色或棕褐色的OC. 2006年Andreae等<sup>[14]</sup>将这个类别的OC作为一个整体,命名为BrC(brown carbon, 棕色碳). 这无疑打破了以往的气候模式、传输模式和排放清单均将碳气溶胶强制分为强吸光作用的BC或EC(elemental carbon, 元素碳)和没有吸光作用的OC这2种组分的固有观念.

东亚及南亚地区一直被视为BC、BrC气溶胶排放的重要来源地<sup>[15-17]</sup>. 尤其是近几年来,东亚、南亚上空漂浮的大气棕色云(atmospheric brown clouds, ABC)对地区乃至全球的气候、降水等均产生了重要影响<sup>[15-16]</sup>. Alexabder等<sup>[4]</sup>在《Science》杂志上发表文章,指出源自东亚的气溶胶中有大量BrC存在,强调将BrC吸光问题加入辐射模式的重要性,为当前包括气候科学在内的大气科学领域提出了新的研究需要. 我国是化石燃料消费大国,也存在较多的秸秆焚烧现象,直接排放了大量的碳气溶胶<sup>[18-19]</sup>,严重影响到区域空气质量,而国内关于BrC的研究并不多见<sup>[20]</sup>,使BrC的概念、性质、影响、排放等并不为人熟悉,不利于BrC研究的深入开展和国际交流与合作<sup>[21]</sup>. 2014年5月,蔡竟等<sup>[19]</sup>在《环境科学研究》发表了有关我国BrC排放的论文,其通过实际测量,借助已有的BC排放清单,估算了我国民用燃煤和田间秸秆焚烧过程中BrC的排放量,首次从量的方面揭示了我国BrC排

放、污染的严重性,表明了开展有关BrC研究的必要性;同时,该文认为仍需要更多的后续工作来加强科学认识. 有鉴于此,该研究拟全面介绍BrC的相关研究背景及成果,讨论BrC的来源、种类、主要光学性质,重点论述与BrC有关的测定方法和排放估算问题,并提出目前存在的问题及今后研究建议,以期为我国加大BrC研究尤其是为其浓度测量和排放量估算等方面提供有益参考.

## 1 BrC的分类与生成

大气中的BrC气溶胶来源复杂,涵盖的物质种类众多,因此,存在形式也多种多样. 早在BrC的概念提出以前,实际已有大量的涉及BrC的研究成果<sup>[11,13,22-23]</sup>. 随着认识的深入以及研究技术的提高,有关BrC的知识不断拓展. 根据已有的研究,BrC可大致分为焦油类物质(tarry materials)<sup>[4,24]</sup>、HULIS(humic-like substances, 类腐殖质)<sup>[13,25-26]</sup>和其他吸光性有机气溶胶3类. 应该指出的是,BrC的概念是基于最近30多年多方位(如大分子有机物、HULIS、焦油球、水溶性有机物)研究的基础上才于近年综合提炼出来的,因此,对其相关的认识仍是探索性的,更加科学规范的分类型可能需要人们在更精细研究的基础上以新的视野来展开. 从BrC产生条件上看,其来源包括直接排放和二次生成. 其中,一次直接源排放包括燃烧过程排放(如燃料等碳氢化合物的不充分燃烧)及非燃烧过程排放(如土壤、植物残骸等在一定条件下进入大气)<sup>[27-28]</sup>;二次生成主要指源于燃烧过程或生物排放的挥发性、半挥发性有机物在大气中经过复杂的化学反应而形成的BrC,以SOA(secondary organic aerosols, 二次有机气溶胶)及其老化产物形式存在<sup>[25,29-30]</sup>.

燃烧过程的一次BrC排放. 在常规的燃烧过程中,燃烧材料主要包括化石类(煤、石油及天然气等)和生物质类(木材、农业剩余物及生物乙醇等)等含碳物质. 含碳物质在不完全燃烧时会因不同的物质种类、存在状态(如气、液、固态)和燃烧条件(如燃烧温度、氧气利用量等)而产生不同比例的BC和OC颗粒. 液态燃料如重油不易挥发,与氧气混合较为困难,因此,其燃烧时易有黑烟排放,生成BrC的比例较少;而固态燃料(如生物质、煤等)在燃烧过程中易受

燃料成分以及燃具的影响,并且多种燃烧方式(热解、明火及无火焰燃烧)共存,因此,容易产生含有大量 BC、BrC 的烟气<sup>[19, 24, 31-35]</sup>,如在开放式生物质燃烧(田间秸秆焚烧)活动中,木质素等有机物在热解过程中常伴有阴燃<sup>[14]</sup>,由于内部温度较低,燃烧进程较为缓慢<sup>[36]</sup>,燃烧不充分、不均匀,其烟气颜色较浅,含有包括 BrC 在内的 OC 较多。此外,当燃料中的水分高时也有助于 BC 和 BrC 的生成<sup>[4, 24, 37]</sup>。

间接生成的二次 BrC。二次 BrC 属于 SOA 的一部分,大气中 SOA 前体物——VOCs 种类多、数量大,其中人为来源的前体物主要是碳氢化合物,如芳香族以及脂肪族化合物(烷烃、烯烃、环烷烃等)<sup>[38]</sup>;而生物来源的前体物主要是异戊二烯( $C_5H_8$ )、单萜( $C_{10}H_{16}$ )等挥发性有机物(biogenic volatile organic compounds, BVOCs)<sup>[25, 39]</sup>。从全球尺度来看, BVOCs 的排放量比人为排放的 VOCs 要大 1 个数量级<sup>[40-41]</sup>。

SOA 前体物生成 BrC 的途径可归纳为气相反应、水相反应及老化反应 3 种:

第 1 种,气相反应途径。气相反应一直被视为大气 SOA 的主要生成途径<sup>[42-43]</sup>。大气中自然和人为来源的气态前体物(VOCs)经过复杂的气相氧化反应过程形成低/半挥发性有机产物,再经气-粒相分配(gas/particle partitioning)、聚合等过程最终形成 SOA 颗粒<sup>[35, 44-46]</sup>。通常情况下,作为前体物的 VOCs 易与大气中的主要氧化剂( $O_3$ 、 $\cdot OH$ 、 $\cdot NO_3$ 等)反应生成带有羧酸、醛、酮、醇及过氧化物等多官能团产物,而这类产物常具有吸收紫外及短可见光的 BrC 生色团(chromophores)特征<sup>[25, 45]</sup>。

第 2 种,水相反应途径。近年来研究发现,传统的 SOA 模型预测值往往与实际观测值相差甚远,尤其是对样品中检出的高分子量化合物(如多官能团化合物、低聚物、HULIS 等),传统的 SOA 模型无法进行解释<sup>[43]</sup>。随着研究的深入,水相反应也被认为是 SOA 形成的一个重要途径,并且在近年来成为了研究热点<sup>[42, 47-49]</sup>。VOCs 在云滴、雾滴以及含水气溶胶中参与水相化学过程形成 SOA<sup>[47-49]</sup>,即气态有机物分配至水相中,而后经历不同的反应过程(光氧化、酸催化等)形成低聚物,在水分蒸发后,原水相中存在的或脱水缩合形成的低挥发性产物则仍保留在颗粒相中形成 SOA<sup>[42, 50]</sup>。SOA 水相反应可以在光照或黑暗条件下独立进行。在光化学反应中,水相有机物可以与 $\cdot OH$ 、有机物三重激发态 $^3C^*$ (organic triplet excited state,可由吸光性有机碳化合物如芳香族羰基

化合物受光照而形成)等氧化剂反应(即自由基反应)生成低挥发性聚合物<sup>[42]</sup>;在无须光照的条件下,典型的乙二醛、甲基乙二醛等脂肪族羰基化合物(异戊二烯等 BVOC 的氧化产物)在水相中可通过水合、缩醛/半缩醛、醇醛缩合、催化等非自由基反应形成低聚体或聚合物,并在液态水蒸发后形成颗粒物或凝聚在已有颗粒物的表面<sup>[51]</sup>。

第 3 种,老化反应途径。一次碳气溶胶(从源头直接排放)以及 SOA 在大气中经历多相反应(heterogeneous reaction)和老化过程,进一步形成低挥发性聚合物<sup>[43]</sup>。其中,大气中的氧化剂(如 $O_3$ 、 $\cdot OH$ 、 $\cdot NO_3$ 等)在这类多相反应过程中起关键作用,如氧化气溶胶表面的有机组分,从而改变其化学组成。硝化、水解、光解等化学老化过程也会改变化合物的部分官能团结构,从而改变 OC 的氧化态及水溶性特征,引起部分生物有机聚合物分解,形成或转换成新的多官能团物质(如 HULIS)<sup>[52]</sup>。此外,多相反应也包括非氧化过程的吸积反应(accretion reactions),即颗粒表面捕集 VOCs 相互间作用形成低聚物<sup>[43]</sup>。上述多相物理-化学反应总体上可以看成一次、二次气溶胶在大气中的老化过程,除了气溶胶表面性质改变外,颗粒质量也随之增加。如在生物质燃烧烟气中,排放的焦油球(tar ball)颗粒还可再与其他有机物聚合,生成新的 BrC 物质<sup>[53]</sup>。

## 2 BrC 结构特征与典型物质

### 2.1 结构特征

一般通过对比 BrC 与 BC 的结构差异来描述 BrC 的结构特征。在太阳光谱中,BC 由于在紫外及可见光区域都可吸光从而呈现出黑色,而 BrC 则主要吸收紫外光以及部分的短波可见光,从而显现出黄色或棕褐色<sup>[14, 54]</sup>。BC 一般是由直径为 20~60 nm 的小碳球体聚集而成的聚合体<sup>[4]</sup>,碳原子具有相对较高的 $sp^2$ 杂化程度,因而具有类石墨烯的层状结构,加之 BC 含有的含氧官能团较少<sup>[55]</sup>,常温下为惰性物质,耐火系数高,因此不易氧化、挥发,也不溶于水和常见的有机溶剂<sup>[14, 54, 56]</sup>;而 BrC 球体无定形较分散,碳原子 $sp^2$ 杂化程度较低,缺少类石墨烯结构,含氧官能团比重高<sup>[55]</sup>,因而一般可溶性较强,颗粒间较为分散,聚集度也远低于 BC<sup>[4, 57]</sup>,其颗粒直径约在 100~400 nm<sup>[4]</sup>之间。在电子显微镜下,来源于生物质燃烧的 BrC 成分主要为焦油球,直径在 30~500 nm 之间<sup>[53, 58]</sup>。在实验室烟雾箱模拟试验中,PM<sub>2.5</sub>中芳香类组分的 SOA 颗粒的直径主要在 600~1 200 nm 之间<sup>[59]</sup>。

## 2.2 典型类别

由于BrC并不是一种单一的纯物质,而是一类物质的集合,因此,很难完全列举出其所有个体。然而,从已有的报道来看,研究人员对BrC的兴趣主要体现在对WSOCs(water soluble organic compounds,水溶性有机化合物)中包含的BrC(如HULIS)的关注上。WSOCs一般由一系列极性官能团化合物组成,包括含氧的COOH、 $\text{C}=\text{O}$ 、CHO、COH、COC、 $\text{CONO}_2$ 、 $\text{COO}^-$ 、 $\text{CONH}_2$ 等,以及不含氧的CNH等<sup>[59]</sup>。WSOC可影响颗粒物的吸水性,使得气溶胶颗粒作为CNN(cloud condensation nuclei,云凝结核)通过改变云性质(云量、降水能力等)而产生间接的气候效应<sup>[60-63]</sup>。在东亚细颗粒气溶胶中,WSOC(water soluble organic carbon,水溶性有机碳)在TOC(总有机碳)中所占比例可达17%~80%<sup>[64-69]</sup>,而在南亚大气中所占比例也可达20%~80%<sup>[70-71]</sup>,其中水溶性HULIS-C(类腐殖质有机碳)占WSOC的质量比例可达14%~58%<sup>[72-73]</sup>。上海WSOC和HULIS-C分别占PM<sub>2.5</sub>质量的6.5%±1.7%和4.1%±1.3%,也就是说HULIS-C占WSOC质量的62.8%±11.8%,这表明HULIS-C是WSOC的主要成分<sup>[74]</sup>。

实际上,在BrC概念提出以前,人们已经从不同的角度和理解,根据关注的目标物类型,对水溶性吸光有机气溶胶开展了丰富研究,比较受关注的有HULIS、焦油球及二次或老化吸光气溶胶。

### 2.2.1 HULIS

HULIS是大气中一类低挥发性且具有中/高分子量的有机物,是BrC的一种重要存在形式,广泛存在于云、雾、降水、常年积雪(如北极)以及大气气溶胶中<sup>[75-79]</sup>,因其物理化学行为与自然界中的腐殖质(腐殖酸、富里酸等)相似而得名<sup>[37,72]</sup>。HULIS包含芳香族及脂肪族羧酸、有机硫酸酯(organosulfate,OS)、类碳水化合物等组分<sup>[80-81]</sup>。HULIS除直接来源于化石及生物质燃烧、土壤风化外,在大气中还可通过生物和人为来源的气态前体物参与氧化反应、低聚反应(oligomerization)或聚合反应(polymerization)以及气溶胶老化等大气化学过程形成<sup>[78,82]</sup>,其本质是二次HULIS是大气吸光SOA的重要部分。VOCs经气相反应、水相反应最终都可聚合产生HULIS<sup>[25,83-84]</sup>;此外,大气中已存在的如来源于BVOC、生物质燃烧、机动车尾气等大气光化学作用产生的SOA也都可以是形成HULIS的前体物<sup>[78,80]</sup>,如异戊二烯、单萜等BVOCs是大气有机硫酸酯化合物形成的重要前体

物<sup>[85-89]</sup>。Hoffer等<sup>[90]</sup>通过模拟试验研究认为,在云滴中HULIS可通过芳香族酸转化产生,而这类芳香族化合物则可来源于生物质的燃烧。一般而言,来源于煤、生物质等燃料燃烧的HULIS主要含有芳香类化合物(如苯甲酸、酚类化合物等)<sup>[91]</sup>,而自然及生物来源生成的HULIS则含有更多的脂肪族物质<sup>[92]</sup>。

由于含有羧基、芳香基团等形成的共轭体系及芳香体系,HULIS可以吸收紫外等低波长光<sup>[11,12,93-94]</sup>,这是HULIS具有BrC吸光特征的原因。HULIS呈多元酸性,在其基本组成中C含量占50%以上,其次是O含量,占将近40%,而后才是H、N、S等。O/C(原子数比,下同)接近0.6,H/C(原子数比,下同)在1.4~1.6之间<sup>[37,73,95]</sup>。相较于水生或陆生的腐殖质(富里酸和腐殖酸,平均分子量在1000 Da以上,最高可达百万Da<sup>[96]</sup>),HULIS的分子量通常较低,一般为几十至数千Da,少数也可达到上万Da<sup>[37]</sup>。Kiss等<sup>[96]</sup>通过超滤+LC/MS技术,发现大气WSOCs的HULIS平均分子量约为200~300 Da。究其原因,可能是大气中的HULIS更倾向于来自小分子积聚反应或者大分子的分解作用(如生物质燃烧)<sup>[26]</sup>。与腐殖质相比,HULIS的芳香度也较低,但更偏酸性<sup>[37,97]</sup>。此外,HULIS还具有表面活性、吸湿性以及光化学反应活性,可以参与众多的大气化学过程,如参与CCN或冰核(ice nuclei,IN)的形成等,具有潜在的气候效应<sup>[98-103]</sup>。

### 2.2.2 煤焦油类物质

大气中存在的典型煤焦油类物质主要以焦油球形式存在。Pósfai等<sup>[53]</sup>认为,对流层大气中的焦油球来自于生物质及生物燃料的燃烧排放。生物质烟气中的低挥发性有机气体首先通过气粒转化形成气溶胶颗粒,进而形成水溶性有机化合物,这些处于高湿烟气中的化合物很快失水发生聚合作用,变成焦油球或不规则有机粒子。Tóth等<sup>[104]</sup>通过实验室内的无焰热解过程证明,大气焦油球颗粒可由生物质热解生成的焦油微滴在经过火焰或炽热区域时发生热转化而形成。

在透射电子显微镜(TEM)下,焦油球球形较为均匀,几何粒径在30~500 nm之间<sup>[53]</sup>。焦油球含碳量高,但没有类石墨烯层结构和明显有序的显微结构,也不形成聚合集团,一般与其他气溶胶呈外部混合状态<sup>[53,104-105]</sup>。焦油球主要是由C和O构成,也包含少量的S、K、N、Cl及Si等杂质元素。对于刚排放还未老化的焦油球来说,这些元素分布较为均

匀<sup>[104-105]</sup>。从已有的文献报道来看,大气焦油球的 O/C 范围较广,在 0.1 ~ 0.14 之间<sup>[53, 104-108]</sup>。Chakrabarty 等<sup>[58]</sup>通过实验室模拟焦油球的形成过程认为,焦油球的 O/C 平均值在 0.17 左右;但也有研究发现,焦油球的 O/C 也会高至 0.5 ~ 1 之间<sup>[109-110]</sup>。究其原因,可能是因为焦油球颗粒在大气中经历老化过程,使颗粒最外层 O 的比重有所增加所致<sup>[104, 109]</sup>。

### 2.2.3 吸光性 SOA 及老化产物

根据 BrC 的性质,大气中二次生成的 BrC 其实是属于具有吸光特征的 SOA 及其老化产物范畴。吸光性 SOA 涵盖了 2.2.1 节、2.2.2 节提到的大部分 HULIS 和煤焦油类物质(主要是二次来源及老化产物)。除了广泛的 VOCs 气相反应生成外,水相反应及多相反应也是 SOA 生成的重要途径。这些低挥发性产物的生成机制以自由基反应与非自由基反应(水合、缩合、酯化等)为主导<sup>[45, 49, 111-113]</sup>,产物的类别、性质主要取决于前体物的类型以及氧化程度;同时也在很大程度上受到反应环境及条件的影响,如周围存在的盐类物质(硫酸铵等)、参与反应的气溶胶酸性、相对湿度等<sup>[86]</sup>。许多实验室研究表明,乙二醛、甲基乙二醛等小分子脂肪族羰基化合物在水相(云、雾滴及含水气溶胶)反应中可发生醇醛缩合、酯化作用、低聚(聚合)反应等化学过程,形成低挥发性可吸光产物,而且在含氮化合物( $\text{NH}_4^+$ 、氨基酸、胺等)存在下,经过以上化学作用也可形成含 C—N 键的吸光化合物。各种来源的芳香族化合物在大气中经过复杂的化学过程(凝聚相反应),形成可吸光的低挥发性聚合物,并最终形成二次气溶胶颗粒。如:广泛来源于生物质燃烧排放的酚类化合物,其不管是经过气相反应还是水相反应都可以产生大分子羧酸、醛/酮等含羰基官能团的吸光有机物<sup>[114-115]</sup>;生物质燃烧排放的芳香族羰基化合物本身就属于吸光 OC 的一部分,在受光激发后形成 $^3\text{C}^*$ 氧化剂,可摘除酚羟基上的 H 形成酚氧自由基,而后通过自身反应形成低聚物(oligomers),还可与羟基自由基氧化反应形成低挥发性产物<sup>[42, 114]</sup>。SOA 的光化学老化(与大气中存在的 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{NO}_3$ 、 $\text{O}_3$ 等氧化剂反应)也是产生生色团的重要途径<sup>[116-118]</sup>。在实验室中已发现, BVOCs(异戊二烯、单萜及倍半萜烯)与臭氧或 $\cdot\text{OH}$ 氧化生成的二次气溶胶,能与铵盐反应形成老化产物,对紫外等短波长光有吸收能力<sup>[45, 119-121]</sup>。氧化性老化通过改变颗粒物的平均分子质量、密度、极性等等来改变 SOA 的吸光性质<sup>[117]</sup>。

大气中 SOA 反应过程复杂,前体物、产物种类繁多<sup>[122-124]</sup>,又由于各化合物分子量、蒸汽压以及极性等等之间的差异,对大范围的 SOA 产物的化学组成表征较为困难。在已有的研究中, H/C 和 O/C 常被用来描述有机气溶胶生成及老化的化学组成特征<sup>[125-127]</sup>,这 2 个指标在一定程度上可以反映出 SOA 中某些官能团的形成特征,如形成含氧官能团时 O/C 会升高,形成羰基时因损失 H 而致 H/C 降低,并且 O 含量问题也会影响到气溶胶的密度及水溶性<sup>[126]</sup>。正常大气中的含氧有机气溶胶的 O/C 一般在 1 以下,实验室观察到的一般气相反应生成的 SOA 中更低( $<0.5$ );但是水相反应生成的 SOA 的 O/C 则常大于 1,如来源于乙二醛氧化的产物草酸(oxalic acid)的 O/C 为 2。

SOA 的吸光特征、强度与自身存在的生色团的结构性质相关,这类生色团包括不饱和 C=C 键(碳碳双键、苯环等)、含氧官能团(羧酸、醛、酮等)及含氮化合物(C—N 键等)等。此外,不同官能团共存也会影响吸光效果,如双键之间的共轭效应会增大对低波长光以及更远可见光的吸收<sup>[28, 117, 128]</sup>。一些来源于芳香族前体物生成的 SOA 保留有吸光性的共轭双键,而一些来源于非芳香性前体物的 SOA 则一般含有羧基及羰基官能团<sup>[115, 117, 129]</sup>。在研究 SOA 的化学组成时,计算单个分子的双键当量值(double bond equivalent, DBE),即环与双键的总和,常被用来反映分子的不饱和度<sup>[38, 85]</sup>。

## 3 BrC 光学性质

需要着重指出,正是 BrC 内部分子存在的共轭体系、芳香体系或其他生色体系,才使得大多数 BrC 在紫外光区有较强的吸收能力;并且由于部分共轭键键能较低,使得在蓝光等部分短波可见光区也有少量的吸收<sup>[7, 130]</sup>,常见的有硝化芳烃、多环芳烃(PAHs)、苯甲醛/苯甲酸、酚类、多元羧酸等,均对紫外及短可见光具有较强的吸光能力<sup>[10, 54, 131-133]</sup>,故 BrC(或有 BrC 存在的)气溶胶在光学上表现出了比 BC 更强的波长关联性特征。不过,由于 BrC 并非纯净物,因而没有统一的光学特征常数,其光学性质仍主要取决于物质种类本身。

### 3.1 AAE 与 MAE

AAE(Ångström absorption exponent, Ångström 吸收波长指数)作为气溶胶吸光能力随光波长变化(即波长关联性)的一个量度,与 MAE(mass absorption efficiency, 质量吸收效率或质量吸收截面)之间存在指数函数关系:

$$MAE = \kappa \cdot \lambda^{-AAE} \quad (1)$$

式中:  $\kappa$  为包含气溶胶质量浓度的常数,  $m^2/g$ ;  $\lambda$  为波长<sup>[14, 32]</sup>. 一般认为, 对于典型的 BC 气溶胶, 其 MAE 与波长成反比<sup>[14, 134]</sup>, 即  $AAE = 1$ , 以柴油车尾气和一般现代城市气溶胶为代表<sup>[135-136]</sup>; 而 BrC 所具有的光学特殊性在于吸光主要集中在近紫外至短波长可见光区域, 而后其吸光能力随着波长增大迅速下降, 直至到红外区域可忽略, 表现出比 BC 更强的波长关联(或光谱关联)性, 其  $AAE > 1$ . 对于由 BC 和 BrC 混合的吸光气溶胶, 其  $AAE$  则受到 BC 与 BrC 的共同

影响<sup>[137]</sup>. 此外, BrC 的来源不同, 其光吸收效率和光谱关联性也不一样<sup>[14]</sup>. 在由煤低温燃烧产生的烟气中, 其  $AAE$  在 1.0 ~ 2.9 之间<sup>[19, 24]</sup>; 而在生物质燃烧产生的含有 BrC 样品中, 其  $AAE$  可达 3.0 以上<sup>[19]</sup>.

表 1 中列出了几种 BrC 组分的  $AAE$  和  $MAE$ , 其中, 各 BrC 代表物均是经过不同方法处理后获得的颗粒态样品, 排除了大部分样品干扰物及溶剂干扰物. 从表 1 可知, 各种 BrC 组分的  $AAE$  明显大于 1.0, 显示出很强的波长关联性, 其中, HULIS 的  $AAE$  最高, 接近于 7.0.

表 1 文献报道的“干”态 BrC 的  $AAE$  和  $MAE$

Table 1 The  $AAE$  and  $MAE$  of “dry” BrC reported by literatures

样品	来源描述	$AAE$	$MAE/(m^2/g)$	$k^{(1)}$	数据来源
BrC( 焦油球)	木柴燃烧	2.3 ~ 8( 532 ~ 780 nm)	0.014 ~ 0.071( 532 nm)	0.000 6 ~ 0.003 0	文献[58]
HULIS	生物质燃烧	6.4 ~ 6.8( 300 ~ 700 nm)	0.029 ~ 0.031( 532 nm)	0.001 6 ~ 0.001 9	文献[12]
典型 BrC	老化 SOA	—	0.3 ~ 3.0( 355 nm)	0.047	文献[123]
BrC	大气单颗粒	1.5( 380 ~ 1 000 nm)	3.6 ~ 4.1( 550 nm)	0.27	文献[4]
BC <sup>2)</sup>	大气单颗粒	1( 380 ~ 1 000 nm)	4.3 ~ 4.8( 550 nm)	0.79	文献[4]

注: 1) 为折射率(refractive index, RI) 表达式的虚部; 2) 此处列 BC, 是为了与 BrC 相比较.

由于目前光学法很难将气溶胶中的 BrC 和 BC 分离, 因此, 近些年来许多研究采用溶剂(水或有机溶剂)提取样品中的可溶性 BrC 组分进行测定, 如 Kirchstetter 等<sup>[32]</sup>对生物质燃烧烟气和机动车尾气样品测量发现, 前者具有很强的波长关联性( $\lambda^{-2}$ ); 在采用丙酮将许多有机物萃取分离后,  $AAE$  的平均值降到了 1.2, 说明可溶性 BrC 是生物质燃烧产物中的一个重要组分. WSOCs 可影响颗粒物的吸水性, 从

而使得气溶胶颗粒作为云凝结核而产生间接的气候效应, 因此对 WSOCs 中 BrC 的研究是气溶胶及其气候影响研究的热点. 经溶剂分离后, BrC 光学常数见表 2. 由于 BrC 光学常数测定是在有溶剂相的情况下完成的, 故与表 1 中的纯颗粒状态不同. 从表 2 中仍可以看出, 各样品中所提取的可溶性有机物的  $AAE$  均远大于 1, 说明在大气以及生物质燃烧排放中, BrC 广泛存在且吸收光谱关联性很强.

表 2 由溶剂提取的 BrC 的  $AAE$  和  $MAE$

Table 2 The  $AAE$  and  $MAE$  of BrC extracted to solvents

地点	时间	样品类型	介质	$AAE$	$MAE/(m^2/g)$	数据来源	
美国	东南部	2007 年	城市、农村大气	水	6.2 ~ 8.3( 200 ~ 800 nm)	0.29 ~ 0.70( 365 nm)	文献[120]
	洛杉矶	2010 年 5—6 月	城市大气	水	2.0 ~ 5.0( 300 ~ 550 nm)	0.56 ~ 0.75( 365 nm)	文献[133]
	亚特兰大市	2012 年 5—6 月	城市、农村大气	水	6.0 ~ 8.0( 300 ~ 500 nm)	0.13 ~ 0.14( 365 nm)	文献[139]
				甲醇	4.0 ~ 6.0( 300 ~ 500 nm)	0.39 ~ 0.41( 365 nm)	文献[139]
中国北京	萨莱纳市	2012 年 5—6 月	对流层大气( <13 km)	水	4.1 ~ 6.4( 300 ~ 450 nm)	—	文献[140]
	2009 年夏季	城市大气	水	7.0 ± 0.8( 330 ~ 480 nm)	0.71 ± 0.20( 365 nm)	文献[137]	
				7.5 ± 0.9( 330 ~ 480 nm)	1.79 ± 0.24( 365 nm)	文献[137]	
				5.8 ~ 11.7( 300 ~ 500 nm)	0.51 ~ 1.26( 365 nm)	文献[138]	
韩国高山郡	2011 年 3 月	大气	水	5.6 ~ 7.7( 330 ~ 400 nm)	0.3 ~ 1.1( 0.7 ± 0.2)( 365 nm)	文献[69]	
北极地区	2009 年 3—4 月	冰雪( HULIS)	水	6.1( 300 ~ 550 nm)	2.6 ± 1.1( 250 nm)	文献[76]	
印度新德里	2010 年 10 月— 2011 年 3 月	城市大气	水	3.1 ~ 9.3( 5.1 ± 2.0)( 330 ~ 400 nm)	1.1 ~ 2.7( 1.6 ± 0.5)( 365 nm)	文献[70]	
实验室	2010 年	木柴燃烧烟气	水	8.6 ~ 17.8( 380 ~ 460 nm)	0.21 ~ 0.24( 400 nm)	文献[141]	
			甲醇	6.9 ~ 11.4( 380 ~ 460 nm)	0.28 ~ 0.99( 400 nm)		

从 MAE 来看,表 1 中列举的几种 BrC 组分除了单颗粒测量以外,在中等可见光(如 532 nm 及以上)处的值都很小,甚至不足  $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 。但是随着波长的减小,BrC 的 MAE 迅速增大,如 HULIS 在 300 nm 处的 MAE 可达  $2 \sim 3 \text{ m}^2/\text{g}$ ,远远大于在 532 nm 处的  $0.029 \sim 0.031 \text{ m}^2/\text{g}$ <sup>[12]</sup>。YANG 等<sup>[7]</sup>报道,在波长范围为 370 ~ 880 nm 时,大气中 BrC 的 MAE 在  $0.02 \sim 2.20 \text{ m}^2/\text{g}$  之间。从表 2 还可以看出,可溶性 BrC 在大气中广泛存在,甚至存在于北极冰雪中,其在近紫外(如 365 nm)明显具有吸光性质(MAE 至少在  $0.13 \text{ m}^2/\text{g}$  以上)。因此 WSOC 尤其是水溶性 BrC,不论存在于大气中还是沉积在冰雪中,其对辐射平衡及气候的影响都需加以关注。

### 3.2 折射率

气溶胶颗粒与光辐射之间的相互作用可用折射率(refractive index, RI)表示:

$$RI = n - ki \quad (2)$$

式中:实部  $n$  与颗粒对光的散射相关;虚部  $k$  则是决定气溶胶粒子吸收特性的重要参数,因此也与吸收光谱关联性的强弱相关。对于可忽略吸光性的透明 OC、硫酸铵等气溶胶,二者的  $k \approx 0$ 。

$$k = \rho \cdot MAE \cdot \lambda / 4\pi \quad (3)$$

式中  $\rho$  为颗粒物密度,  $\text{g}/\text{cm}^3$ <sup>[32,44]</sup>。

Alexander 等<sup>[4]</sup>使用透射电子显微镜(TEM)方法观察东亚上空 BrC 气溶胶单颗粒样品的结果显示,在波长 550 nm 下,单颗粒 BrC 球体的  $RI = 1.67 - 0.27i$ ,与单颗粒 BC( $RI = 1.95 - 0.79i$ )相比,代表吸光虚部的  $k$  值明显要低(见表 1)。表 1 中列举的几种 BrC 组分除了单颗粒测量的以外,其他样品的  $k$  值( $< 0.1$ )则更低。一般情况下燃烧烟气样品中的吸光碳的 RI 并不固定,其取决于燃料的类型以及燃烧条件<sup>[21]</sup>。Kirchstetter 等<sup>[32]</sup>采用丙酮从生物质燃烧烟气样品中提取 OC 物质,其 RI 的虚部  $k$  值为  $0.030 \sim 0.168$  (350 ~ 550 nm)。Chakrabarty 等<sup>[58]</sup>测定了生物质燃烧过程中生成焦油球的吸光特征,发现在可见光区(405 ~ 780 nm),其 RI 的虚部  $k$  值在  $0.004 \sim 0.015$  之间。Saleh 等<sup>[29]</sup>则发现,在木材燃烧烟气中形成的 SOA,其 RI 的虚部  $k$  值为  $0.01 \sim 0.05$  (550 nm)。

碳颗粒物的混合状态也会直接影响 RI 的大小,如内部混合的有机气溶胶的  $k$  值是外部混合型的 4 ~ 5 倍<sup>[29]</sup>。大气中二次生成的 BrC 的 RI 与 SOA 的氧化性老化程度相关,甚至与 O/C 有单调递增关系<sup>[117]</sup>。Lambe 等<sup>[117]</sup>对几种包括  $\alpha$ -pinene 在内的不

同前体物生成的 SOA 老化样品的 RI 测量表明,其  $k$  值在  $1.9 \times 10^{-4} \sim 3.6 \times 10^{-3}$  之间。

### 3.3 SSA

SSA(single scattering albedo, 单次散射反照率)是气溶胶散射系数( $Sca$ )与消光系数的比值,其中消光系数是吸收系数( $Abs$ )和  $Sca$  之和。SSA 取决于气溶胶组成,而与气溶胶绝对含量不相关。

$$SSA = Sca / (Sca + Abs) \quad (4)$$

对于新鲜的 BC 颗粒来说,由于粒径较小,瑞利散射的波长关联性大于吸收的波长关联性,故 SSA 随着波长增大而减小;而对于纯 BrC 颗粒来说,则是吸收波长关联性大于散射波长关联性,故 SSA 随波长增大而增加<sup>[7]</sup>。不过,对于 BC 及 BrC 混合的一般大气气溶胶来讲,由于其中 BrC 的含量往往少于 BC,因此,SSA 实际由 BC 来主导,即其散射效率的下降比吸收效率快得多,因此,其 SSA 一般随着波长增大而减小<sup>[58]</sup>。SSA 广泛应用于大气辐射模式之中,是预测或判别某一类气溶胶对大气能量平衡影响的重要参数<sup>[1]</sup>。

在大气气溶胶中,非吸光性粒子(non-absorbing particles,如硫酸铵等无机盐)的 SSA 接近于 1;新鲜排放的 BC 的 SSA 在  $0.2 \sim 0.3$  之间(550 nm)<sup>[136]</sup>;矿物质粉尘的 SSA  $> 0.95$  (550 nm)并且在可见光区吸收较弱<sup>[5]</sup>。Alexander 等<sup>[4]</sup>分析认为,东亚上空 BrC 气溶胶样品的 SSA 为 0.44;生物质燃烧排放的有机气溶胶的 SSA 为  $0.84 \sim 0.93$  (450 ~ 567 nm)<sup>[142]</sup>;Lambe 等<sup>[117]</sup>报道的几种包括  $\alpha$ -pinene 在内的不同前体物生成的 SOA 的 SSA 在  $0.96 \sim 1.00$  之间(405 nm)。二次生成的 BrC 气溶胶的老化(包括聚合物结构的破坏以及同低吸收性质物质的混合)通常会导导致 SSA 升高。

### 3.4 辐射效应

由于 BrC 的结构不同于 BC,其吸光范围主要在近紫外及中等可见光区以下,在近红外波长(如 880 nm)处的吸收往往可被忽略。Hoffer 等<sup>[12]</sup>证明,从亚马逊平原细颗粒物中分离出来的 HULIS,在 532 nm 处的 MAE 仅约为  $0.030 \text{ m}^2/\text{g}$ ,对气溶胶吸光的贡献微不足道,然而在 300 nm 处则升至  $2 \sim 3 \text{ m}^2/\text{g}$ ,对气溶胶吸光的贡献可能高达 50%。燃煤排放的 BrC 在紫外光区的吸光比重可达 30%,在中可见光区降至 10%<sup>[7]</sup>。由于生物质及生物燃料的 OC 排放是 OC 主要的人为来源<sup>[15]</sup>并且 BrC 约占 OC 的 92%<sup>[27,44]</sup>,因此,生物质类的燃烧是全球 BrC 的主要来源,也是



BrC 辐射效应关注的重点.

与一次排放相比,来源于 VOCs 的二次生成的 BrC 的吸光能力则较低. 根据 Updyke 等<sup>[45]</sup>的研究,在有 NH<sub>3</sub> 存时 SOA 老化生成的 BrC,其 500 nm 处的 MAE 仅为 0.001~0.100 m<sup>2</sup>/g,明显低于其他研究报道的燃料燃烧排放的 BrC 的吸光效率;同时还应注意,SOA 的形成以及老化需要一定条件和一定时间,因此在大气中二次 BrC 的辐射强迫似乎并不那么明显,但对成云过程仍具有重要意义.

Park 等<sup>[143]</sup>对东亚上空 BrC 影响的模式估算结果指出,BrC 对地面和大气层顶的辐射强迫平均值分别为 -0.43 和 0.05 W/m<sup>2</sup>,约占吸光性碳气溶胶总辐射强迫的 15%. FENG 等<sup>[27]</sup>采用全球化学传输模型和辐射传输模型模拟评估了 BrC 在全球模型中的辐射效应,认为强吸光性 BrC 的吸光贡献在人为排放气溶胶中所占比重可达 19%,中等吸光以上的 BrC 对大气层顶贡献的辐射强迫为 0.04~0.11 W/m<sup>2</sup>,对地面的辐射影响为 -0.14~-0.06 W/m<sup>2</sup>. 综上,BrC 对光的吸收在对流层顶产生正的强迫,可产生净气候升温效应.

#### 4 BrC 的测定方法

目前没有公认的 BrC 测定标准方法,已有的研究一般都是根据 BrC 的某些性质(主要是特殊吸光性质)或结构(如共轭结构)进行测定,测定结果实际依赖于选定的条件和过程.

##### 4.1 光学法

基于光学性质测量 BC 气溶胶的方法及仪器已有不少报道<sup>[31,135,144-146]</sup>,虽然一般情况下种类繁多的 BrC 与 BC 总是处于混合状态,并且 BrC 没有统一的参考物,故在有 BC 存在的情况下,一般光学法无法直接测量总气溶胶样品中的 BrC;但可以根据 BC 和 BrC 波长关联性质的差异,可从混合气溶胶总吸光中剥离 BC 等吸光组分而获得 BrC 的吸光信息. YANG 等<sup>[7]</sup>综合采用黑碳仪、PASP (particle soot absorption photometer)、浊度计 (Nephelometer)、热光法碳分析仪等,基于波长关联及颗粒物粒径分布差异,将观测的气溶胶总吸光分解为 BC、BrC 及尘的贡献三部分,推测出在 550 nm 处三者的 MAE 分别为 9.5、0.5 和 0.03 m<sup>2</sup>/g,其中 BrC 的 AAE 为 3.5 (470~660 nm). 不过, YANG 等<sup>[7]</sup>的方法需要对仪器测量的结果进行繁琐的校正,如需校正黑碳仪中膜的多重散射、颗粒物散射及遮蔽效应等的影响,而这种校正的科学性和可靠性尚待商榷<sup>[147]</sup>.

国内蔡竟等<sup>[19]</sup>就 BrC 排放估算提到了一种简易光学方法,即采用七波长黑碳仪对秸秆焚烧过程及冬季民用炉燃煤过程产生的烟气进行现场监测,根据 BrC 与 BC 的光谱关联性差别,分化出总光学衰减中 BrC 和 BC 的相对贡献 ( $R_{BrC/BC}$ ),麦秆焚烧和民用燃煤烟气的  $R_{BrC/BC}$  分别为  $1.754 \pm 0.278$  和  $0.183 \pm 0.142$ . 根据 BC 吸光与波长的反比关系而推出 370~880 nm 范围内其他波长的 BC 吸光情况,之后再积分法计算总气溶胶吸光与 BC 吸光的差值,即为 BrC 的吸光值. 显然,这样计算出的 BrC 实际是以 BC 的吸光效率为衡量标准的,因此,是 BC 当量. 该研究方法较易理解和推广,但是也有局限性. 究其原因,主要是因为燃煤或生物质燃烧排放的碳气溶胶浓度较高,可以从波长关联性方面清晰地区分 BrC 与 BC 的贡献;而对于普通的环境空气,特别是城市区域的环境空气,由于其碳气溶胶的浓度远低于排放源浓度,加之处于滤膜上的颗粒对光的吸收作用受到滤膜本身及颗粒物自身散射作用的影响<sup>[148-152]</sup>,致使采用黑碳仪方法来区分 BC 和 BrC 的能力受到削弱,因此 BrC 的监测灵敏性和可靠性受到很大影响. 可以设想,对于一般环境空气的 BrC 测定,需要对该方法进行改进或干脆采用气溶胶原位测量的多波长光学仪器.

积分球 (integrating sphere, IS) 技术也可用于 BrC 的测定. 积分球技术是将样品 (颗粒物悬浮于液体中) 置于一内部表面涂有漫反射涂料的球体之中,通过测量入射光与出射的反射光之间的差值来计算样品的吸光值. 这种方法虽然可以大幅减少采样膜的遮蔽效应及基质的多重散射影响,但却包含了多次反射造成的样品多次光吸收的影响<sup>[153-154]</sup>. 因此, Wonaschütz 等<sup>[153]</sup>在采用积分球技术对 HULIS 及 BC 同时定量测定时,都引入了假定的“标准物质”来做校正. 由于实际的包括 HULIS 在内的 BrC 的 MAE 并不固定,使用这种“标准物质”校准曲线得出的 BrC 质量只能是相对于“标准物质”吸光能力的质量. 不过,双积分球系统在直接对滤膜样品测量时即将透射与反射分开,这在很大程度上减少了样品多次吸收的问题<sup>[17]</sup>,值得关注.

##### 4.2 热光法

TOA (thermal-optical analysis, 热光法) 是一种应用较广的检测分析滤膜上碳颗粒浓度的方法,初始的设计是基于 OC 和 EC (BC) 在热学和光学上的差异性. 从热学角度来看,OC 在隔绝氧气条件下加热能



从滤膜样品中挥发出来,而 EC 只能通过氧化才能从滤膜样品中释放和被去除;为校正部分 OC 在无氧阶段的热解炭化对 EC 的影响,引入了一束激光实时监测样品滤膜在整个加热过程中光反射或透射强度的变化,通过补偿 OC 热解带来的损失来校正 OC/EC 的分割点<sup>[136,155-157]</sup>。目前热光法有 NIOSH<sup>[155]</sup> 和 IMPROVE<sup>[156,158]</sup> 2 套最为常用的升温程序,但这 2 种方法由于温度设置及炭化校正方式不同,导致结果有明显但不确定的差异<sup>[136,157]</sup>。

IMPROVE 程序因为有较为规范的升温设计,因此, HAN 等<sup>[159-160]</sup> 通过对一系列 soot-EC (即文中的 BC)、char-EC (烧焦型 EC) 及其混合性质的 7 个参考样品的上机分析发现, char-EC 集中在 EC1 阶段完成氧化,而 soot-EC 则在 EC2 和 EC3 阶段完成氧化,因此, char-EC 可能由 IMPROVE 分析过程来定量。根据作者在前言中对文献的引用,认为 EC 实际上是由不同形式燃烧产生的一种碳质混合物,从轻微炭化产物、生物降解产物到高度凝聚和耐热的 soot-EC,均囊括其中。显然所谓的“轻微炭化产物、生物降解产物”被作者定义为 char-EC,绝大部分应是笔者描述的 BrC,只是笔者引用的文献 [161-163] 都是 2003—2004 年之间发表的,那时还普遍认为 OC 没有吸光作用或吸光作用可以忽略,因此将一切有吸光作用的碳气溶胶(含吸光有机碳)均认为是 EC(或 BC),但实际上还包含了 BrC。然而,这并不说明样品中的 BrC 就等于是 EC1,二者实际并不完全重叠。首先,由于 EC1 实际包含一部分由 OC 热解生成的 EC(PEC),因此,笔者定义实际样品中的 char-EC 为 EC1-POC,而 POC 本身可能含有一些不吸光 OC 和吸光 OC(即 BrC),使得 EC1-POC 可能低于实际样品中的 BrC;另外,BrC 并不是只在 EC1 阶段才被氧化,其在 OC 阶段或迟至 EC2 阶段都有呈现<sup>[14,164]</sup>,因此单纯地将 EC1 作为样品中 BrC 定量的结果是缺乏严密科学性的,即使其结果与其他方法得出的结果相近,也是诸多偶然因素共同作用的巧合,但为利用热光测定 BrC 提供了一种思路。

最近, CHEN 等<sup>[165-166]</sup> 改进了 DRI 的热光法碳分析仪,将使用 633 nm 的 He-Ne 激光校正的装置改为 7 个波长(405、450、532、635、780、808、980 nm)的二极管激光装置,其中的 635 nm 与原 633 nm 相近,用于常规分离 OC/EC,并保证长期观测数据测定结果的连续性;同时,由于存在更多波长,在客观上为区分不同性质的吸光物质(如 EC、BrC)创造了条件,借助

双要素(EC、BrC)数学模型,可将不同波长处吸光分解为 2 个来源(EC、BrC),最终取得样品中 EC 与 BrC 各自的吸光贡献。这种方法不仅可以在加热过程开始前区分样品中 EC 及 BrC 关系,还可以在加热过程开始后动态测定 EC 与 BrC 的关系,是非常值得推荐的。但由于这种方法尚未进入大量实践,因此,目前很难做出进一步评论。

#### 4.3 化学法

化学法更多地应用于对水溶性 BrC(主要是 HULIS)组分的测定。根据 HULIS 的不同特征(如较高分子量、多元酸性、弱极性)采用不同的分离手段(如离子交换、SPE 分离、反相色谱法等)获取气溶胶样品中的 HULIS 组分<sup>[11,26,34,167]</sup>,然后再进行后续定性定量分析,如颗粒分析、含碳量测定、光谱分析(紫外-可见光谱、核磁共振、傅里叶红外转换等光谱)以及质谱分析等<sup>[12,34,72-73,75-78,80-81,83-92,94-96,120,133,168]</sup>。

由于 HULIS 的化学性质及光学性质与土壤和水体的腐殖质非常相似,因此许多研究就以市售标准富里酸(suwannee river fulvic acid)或腐殖酸(fluka humic acid)作为参照,采用 UV-VIS 光学法对从实际样品分离出来的 HULIS 部分进行定量测定<sup>[12,34,37,167]</sup>,也可以通过测定 TOC 而推算 HULIS 的量<sup>[167]</sup>。由于 HULIS 种类繁多来源复杂,市售标准的腐殖酸或富里酸样品与实际大气中的 HULIS 仍然有很大差异,而且从定性、定量方面来看,不同分离手段得到的分析物的组分包含种类范围不一,采用不同定量方法(标准腐殖酸测定法、TOC 测定法、特定吸收波长测定法等)获得的结果之间也存在较大偏差<sup>[97]</sup>,这些都给 HULIS 化学法的测量增添了很大的不确定度。HULIS 参照物的选取也是目前定性、定量的一大瓶颈问题,虽然目前也有实验室研究提出了将某些大气前体物生成的 SOA 作为 HULIS 的参照物或模型物质<sup>[169]</sup>,但仍需要更多的努力和研究作为支撑。

#### 4.4 质谱法

现代质谱技术,尤其是高分辨率质谱技术,灵敏度高,操作便捷,可以直接、快速测定气溶胶化学组分及分子组成的相关信息,因而被广泛地应用于 SOA 研究领域<sup>[39,80,168,170-173]</sup>。目前,高分辨率质谱技术在大气环境 BrC 领域的应用主要是对样品中的 HULIS 或 SOA 未知化合物的分子量、结构特征、化学组分以及半定量化学分析等方面进行探索研究<sup>[80,85,174-175]</sup>。与 GC/MS、LC/MS 等应用不同的是,(超)高分辨率质谱在从分子水平上探索城市、郊区

及农村偏远地区、森林等区域未知有机大分子气溶胶 (HULIS) 的特征方面发挥了重要作用<sup>[81, 85, 175]</sup>, 已成为探索有机气溶胶未知组分, 进而研究其生成来源、形成机制等不可缺少的手段。

常用于气溶胶分析的质谱有四级杆质谱 (quadrupole mass spectrometer, QMS)、飞行时间质谱 (time-of-flight mass spectrometer, TOF-MS)、离子阱质谱 (ion-trap mass spectrometer, IT-MS) 等, 而 Aerodyne 气溶胶质谱 (AMS) 和质子转移质谱 (PTR-MS) 等则可实现在线测试<sup>[176-177]</sup>。根据不同的研究需求也可以采用串联不同分析器的质谱技术用于如 SOA 的分子组成、形成过程等相关研究中<sup>[38, 86, 177-178]</sup>。

在 BrC 研究方面, 质谱更多的是用于具体物质 (如 HULIS 或 SOA) 的分子量和化学结构等分子水平上的定性, 由于 BrC 种类繁多且缺乏统一的标准物, 仅 HULIS 中就有类碳水化合物、芳香及脂肪族羧酸、有机硫酸酯等诸多组分, 要将其全部定性肯定伴随着复杂的过程, 因此一般限定分子量范围进行研究。至于定量研究, 除非指定具体 BrC, 否则不可能测出样品中所有 BrC 的含量, 这也是质谱类仪器进行有机物分析时面临的共同问题。为此, 可以考虑先以光学法、热光法、化学法为基础, 进行 BrC 总体含量和来源特征的评估, 然后再采用质谱法进行部分关键物质的定量测试, 这可能是未来研究采取的重要手段之一。

## 5 BrC 排放估算

与 BC 相比, BrC 的排放估算及清单几乎还是空白, 原因是多方面的: ①人们对 BrC 的认识时间晚于 BC, 在对 BrC 的认识达到一定水平以前, 很难开展所谓的排放估算; ②BrC 与 BC 的来源既有关联性, 又有较大区别, 表现在碳质燃料的燃烧过程对 BC 来说是唯一来源, 但对 BrC 来说只是来源之一, 因为 BrC 还有其他一次来源, 甚至还有大量的二次生成来源, 使得对 BrC 的排放量估算比 BC 更复杂。由于上述原因, 致使现在对 BC 排放量的估算报道非常多, 而 BrC 排放量的估算则几乎是空白, 今后这方面研究有待强化。

2014 年蔡竟等<sup>[19]</sup>开展了我国民用燃煤和秸秆开放燃烧 BrC 排放量的估算工作, 初步推算出我国民用燃煤和秸秆田间焚烧过程中 BrC 的排放总量为  $(270.6 \times 10^3 \pm 101.6 \times 10^3)$  t (以 BC 当量计, 下同), 接近同期 BC 排放量的一半, 其中, 民用燃煤和秸秆田间焚烧过程中 BrC 的排放量分别为  $(95.2 \times 10^3 \pm 73.7 \times 10^3)$  和  $(175.4 \times 10^3 \pm 27.8 \times 10^3)$  t。该研究的

关键之处在于利用 BrC 与 BC 的波长关联性 (即 AAE) 的差异, 通过多波长吸光测定仪 (黑碳仪) 测定总光学衰减, 再通过扣除 BC 的吸光得到 BrC 的吸光, 由此建立排放源烟气中 BrC 与 BC 的相对关系, 再借助已有的 BC 排放清单, 间接计算出 BrC 的排放量。

最近, 也有关于森林生物质燃烧烟气中 BrC 排放因子的报道。Aurell 等<sup>[179]</sup>结合地面与空中测试平台, 测定了森林焚烧期间包括 BrC 在内的多种污染物排放因子, 发现 BrC 的排放因子为  $1.0 \sim 1.4$  g/kg。依此估算, 若我国大陆森林火灾木材消耗总量约以每年  $2.14 \times 10^6$  t 进行粗略计算<sup>[180]</sup>, BrC 的排放量可达  $2.1 \times 10^3 \sim 3.0 \times 10^3$  t。Chakrabarty 等<sup>[17]</sup>估计每年南亚传统的火葬柴堆燃烧排放的 BrC (500 nm 处 MAE 约  $3.11 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 可达  $92 \times 10^3$  t, 分别占该地区每年生物燃料和化石燃料排放的碳气溶胶总量的 10% 和 23%。若从全球的规模来看, BrC 的排放量及其产生的气候效应确实不能忽视。

## 6 未来研究重点

### 6.1 重点是面向气候影响需求的研究

鉴于 BrC 概念的提出, 核心关注点是某些有机气溶胶的短波及近紫外的吸光特性, 目的是为了适应当前全球变暖的能量收支研究, 因此, 继续开展 BrC 的吸光特征、吸光能力及相对于不同地表反照率的辐射强迫研究, 是当前的迫切需要和研究重点; 同时, 由于大部分 BrC 的亲水性不仅影响 CCN 的形成及降水变化, 还会由于对云量及云寿命的影响产生间接的辐射强迫, 这都是今后 BrC 气候效应研究的重点。

### 6.2 生成机理、排放因子及排放控制等问题

作为一种大气气溶胶, BrC 的生成机理与 BC 或其他 OC 既有相似处, 也有区别, 因此, 下一步需要结合不同的生成和排放途径, 更精细地研究相应的形成机理, 尤其是二次来源机理的基础研究, 以利于污染预警控制和环保决策。在此基础上, 结合我国《大气污染防治行动计划》的实施, 展开 BrC 排放的控制研究, 分析 BC、BrC 的排放趋势, 提出与其他污染物协同控制的措施。当然, 首先需要了解有关排放源的排放因子及排放量。

### 6.3 测试方法的改进、优化和创新

从量的角度关注 BrC 是深入开展 BrC 研究的基础, 既要借助卫星遥感等宏观技术, 又要借助排放测试、环境监测等“微观”方法。笔者已经从四方面介绍了测试方法, 但其成熟性都不够, 理论基础也不扎实,

均需要进一步提升研究水平, 细化研究行为和目的。如在光学方面, 原位的多波长吸光测量可以消除滤膜的散射作用干扰; 在热光法方面, 无论是 EC1-POC 法, 还是多波长校准法, 均需要更可信的理论和试验支持。可以考虑通过改造、升级或软件处理的方式, 使现有仪器具有测定 BrC 的功能, 尤其是实时测试功能。为此, 光学方法可能更有利于实现实时测试的要求。随着测试方法的不断成熟和进步, 全面开展 BrC 的排放、生成的估算工作。

#### 6.4 参考物质问题

对于以光学吸收为基础的定量测试方法, 目前主要是通过 2 种方法来确定 BrC 的参考物, 一种是参照 BC 的吸光情况, 最终得出的 BrC 实际是相对于 BC 吸光能力的值, 这种方法必然受到 BC 测试方法不确定度的影响; 另一种是使用腐殖酸钠盐等物质作为参考, 得出样品中 BrC 吸光性能相对于参考物的质量, 但是, 该类方法不仅受到参考物与实际 BrC 在组成、吸光能力及光谱关联性差异的影响, 还受到吸光测定时所选用波长的影响。不过, 为了今后测定结果的可比性, 人为指定参考物质的行为似乎是不可避免的。现在的问题是, 到底指定哪一种物质? 哪种物质更易为大家接受?

#### 7 结论

a) 尽管 BrC 作为一个概念提出时间并不长, 但实际上之前就已经累积了大量的相关研究成果, 这无疑为完善 BrC 认知及规划未来的研究奠定了基础, 可以很好地进行利用。

b) BrC 可大体分为焦油类物质、HULIS 和其他吸光性有机气溶胶, 来源可分为一次排放和二次生成 2 种, 实际研究对象多集中于水溶性的 HULIS、焦油球及二次或老化吸光气溶胶。

c) BrC 的球体无定形且较分散, 碳原子  $sp^2$  杂化程度较低, 缺少类石墨烯结构, 含氧官能团比重高, 因而一般可溶性较强, 颗粒间较为分散, 结合较弱。BrC 的光学性质通常借助 AAE、MAE、RI 及 SSA 来描述,  $AAE > 1$  是其区别于 BC 的典型光学特征。

d) BrC 的测定可以借助于光学法、热光法、化学法和质谱法来进行, 但目前没有公认的测定标准方法和参考物质, 已有的研究一般都是根据 BrC 的某些性质(主要是特殊吸光性质)或结构(如共轭结构)进行测定, 测定结果实际依赖于选定的条件和过程。

e) 与 BC 相比, BrC 的排放估算刚刚开始。BrC 的一次排放及二次生成决定了大气 BrC 的浓度和分

布, 是研究 BrC 效应和控制措施的基础。

f) 今后的研究主要面向 BrC 的气候影响、生成机理、测定方法、排放因子及控制策略等领域。

#### 参考文献(References):

- [1] IPCC. Climate change 2013: the physical science basis: contribution of Working Group I to the IPCC Fifth Assessment Report [R]. New York: Cambridge University Press, 2013.
- [2] BOND T C, DOHERTY S J, FAHEY D W *et al.* Bounding the role of black carbon in the climate system: a scientific assessment [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2013, 118 (11): 5380-5552.
- [3] YTTRI K E, MYHRE C L, TØRSETH K. The carbonaceous aerosol: a remaining challenge [J]. *WMO Bulletin*, 2009, 58 (1): 54-60.
- [4] ALEXANDER D T L, CROZIER P A, ANDERSON J R. Brown carbon spheres in East Asian outflow and their optical properties [J]. *Science*, 2008, 321: 833-836.
- [5] KLAVER A, FORMENTI P, CAQUINEAU S, *et al.* Physico-chemical and optical properties of Sahelian and Saharan mineral dust: in situ measurements during the GERBILS campaign [J]. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 2011, 137 (658): 1193-1210.
- [6] WANG Ling, LI Zhengqiang, TIAN Qingjiu, *et al.* Estimate of aerosol absorbing components of black carbon, brown carbon, and dust from ground-based remote sensing data of sun-sky radiometers [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2013, 118 (12): 6534-6543.
- [7] YANG M, HOWELL S G, ZHUANG J *et al.* Attribution of aerosol light absorption to black carbon, brown carbon, and dust in China: interpretations of atmospheric measurements during EAST-AIRE [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, 9: 2035-2050.
- [8] USHER C R, MICHEL A E, GRASSIAN V H. Reactions on mineral dust [J]. *Chemical Review*, 2003, 103 (12): 4883-4939.
- [9] JACOBSON M Z. Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols [J]. *Nature*, 2001, 409: 695-697.
- [10] JACOBSON M Z. Investigating cloud absorption effects: global absorption properties of black carbon, tar balls, and soil dust in clouds and aerosols [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984-2012), 2012, 117: D06205.
- [11] 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: 45-54.
- [12] HOFFER A, GELENCSE R A, GUYON P, *et al.* Optical properties of humic-like substances (HULIS) in biomass-burning aerosols [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006, 6: 3563-3570.
- [13] MUKAI H, AMBE Y. Characterization of a humic acid-like brown substance in airborne particulate matter and tentative identification of its origin [J]. *Atmospheric Environment*, 1986, 20: 813-819.
- [14] ANDREAE M O, GELENCSE R A. Black carbon or brown

- carbon? the nature of light-absorbing carbonaceous aerosols [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics* 2006 6:3131–3148.
- [15] BOND T C ,STREETS D G ,YARBER K F ,*et al.* A technology-based global inventory of black and organic carbon emissions from combustion [J]. *Journal of Geophysical Research* ,2004 ,109: D14203. doi: 10. 1029/2003JD003697.
- [16] RAMANATHAN V ,CHUNG C ,KIM D ,*et al.* Atmospheric brown clouds: impacts on South Asian climate and hydrological cycle [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 2005 ,102(15) : 5326–5333.
- [17] CHAKRABARTY R K ,PERVEZ S ,CHOW J C ,*et al.* Funeral pyres in South Asia: brown carbon aerosol emissions and climate impacts [J]. *Environmental Science & Technology Letters* 2014 1: 44–48.
- [18] ZHI Guorui , CHEN Yingjun , FENG Yanli , *et al.* Emission characteristics of carbonaceous particles from various residential coal-stoves in China [J]. *Environmental Science & Technology* , 2008 42(9) : 3310–3315.
- [19] 蔡竟 ,支国瑞 ,陈颖军 ,等. 中国秸秆焚烧及民用燃煤棕色碳排放的初步研究[J]. *环境科学研究* 2014 27(5) : 455–461.  
CAI Jing ZHI Guorui ,CHEN Yingjun *et al.* A preliminary study on brown carbon emissions from open agricultural biomass burning and residential coal combustion in China [ J ]. *Research of Environmental Sciences* 2014 27(5) : 455–461.
- [20] 闫才青 ,郝玫 ,张远航. 大气棕色碳的研究进展与方向 [J]. *环境科学* 2014 35(11) : 4404–4414.  
YAN Caiqing ZHENG Mei ZHANG Yuanhang. Research progress and direction of atmospheric brown carbon [J]. *Environmental Science* 2014 35(11) : 4404–4414.
- [21] GOLDSTEIN A ,KOVEN C ,HEALD C ,*et al.* Biogenic carbon and anthropogenic pollutants combine to form a cooling haze over the southeastern United States [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* ,2009 ,106(22) : 8835–8840.
- [22] SIMONEIT B R T. Eolian particulates from oceanic and rural areas—their lipids fulvic and humic acids and residual carbon [M]// DOUGLAS A G , MAXWELL J R. *Advances in organic geochemistry*. Oxford ,England: Pergamon Press ,1980: 343–352.
- [23] SUBBALAKSHMI Y ,PATTI A F ,LEE G S ,*et al.* Structural characterisation of macromolecular organic material in air particulate matter using Py-GC-MS and solid state <sup>13</sup>C-NMR [J]. *Journal of Environmental Monitoring* 2000 2(6) : 561–565.
- [24] BOND T C. Spectral dependence of visible light absorption by carbonaceous particles emitted from coal combustion [J]. *Geophysical Research Letters* 2001 28(21) : 4075–4078.
- [25] LIMBECK A ,KULMALA M ,PUXBAUM H. Secondary organic aerosol formation in the atmosphere via heterogeneous reaction of gaseous isoprene on acidic particles [J]. *Geophysical Research Letters* 2003 30(19) : 379–394.
- [26] ZHENG Guangjie ,HE Kebin ,DUAN Fengkui ,*et al.* Measurement of humic-like substances in aerosols: a review [J]. *Environmental Pollution* 2013 ,181(6) : 301–314.
- [27] FENG Y ,RAMANATHAN V ,KOTAMARTHI V. Brown carbon: a significant atmospheric absorber of solar radiation? [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics* 2013 ,13(17) : 8607–8621.
- [28] FLORES J ,WASHENFELDER R ,ADLER G ,*et al.* Complex refractive indices in the near-ultraviolet spectral region of biogenic secondary organic aerosol aged with ammonia [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2014 ,16(22) : 10629–10642.
- [29] SALEH R ,HENNIGAN C ,MCMEEKING G ,*et al.* Absorptivity of brown carbon in fresh and photo-chemically aged biomass-burning emissions [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics* 2013 ,13(15) : 7683–7693.
- [30] ZHANG Xiaolu ,LIN Y H ,SURRETT J D ,*et al.* Sources , composition and absorption Ångström exponent of light-absorbing organic components in aerosol extracts from the Los Angeles Basin [J]. *Environmental Science & Technology* ,2013 47(8) : 3685–3693.
- [31] BOND T C ,ANDERSON T L ,CAMPBELL D C. Calibration and intercomparison of filter-based measurements of visible light absorption by aerosols [J]. *Aerosol Science and Technology* ,1999 , 30: 582–600.
- [32] KIRCHSTETTER T W ,NOVAKOV T ,HOBBS P V. Evidence that the spectral dependence of light absorption by aerosols is affected by organic carbon [J]. *Journal of Geophysical Research* 2004 ,109: D21208. doi: 10. 1029/2004JD0004999.
- [33] AROLA A ,SCHUSTER G ,MYHRE G ,*et al.* Inferring absorbing organic carbon content from AERONET data [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 2010 ,10(8) : 18365–18388.
- [34] LUKÁCS H ,GELENCSEER A ,HAMMER S ,*et al.* Seasonal trends and possible sources of brown carbon based on 2-year aerosol measurements at six sites in Europe [J]. *Journal of Geophysical Research* 2007 ,112: D23S18. doi: 10. 1029/2006JD008151.
- [35] DUARTE R M B O ,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(1) : 4–14.
- [36] MOHAN D ,CHARLES U. PITTMAN ,STEELE P H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review [J]. *Energy Fuels* 2006 , 20(3) : 848–889.
- [37] 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.
- [38] HUNTER J F ,CARRASQUILLO A J ,DAUMIT K E ,*et al.* Secondary organic aerosol formation from acyclic ,monocyclic ,and polycyclic alkanes [J]. *Environmental Science & Technology* , 2014 48(17) : 10227–10234.
- [39] EHN M ,THORNTON J ,KLEIST E ,*et al.* A large source of low-volatility secondary organic aerosol [J]. *Nature* 2014 506(7489) : 476–479.
- [40] GUENTHER A ,HEWITT C N ,ERICKSON D ,*et al.* A global model of natural volatile organic compound emissions [J]. *Journal*

- of Geophysical Research: Atmospheres ( 1984-2012 ) ,1995 ,100 ( D5) : 8873-8892.
- [41] LAMB B ,GUENTHER A ,GAY D ,*et al.* A national inventory of biogenic hydrocarbon emissions [J]. Atmospheric Environment , 1987 21( 8) : 1695-1705.
- [42] SMITH J ,SIO V ,YU L ,*et al.* Secondary organic aerosol production from aqueous reactions of atmospheric phenols with an organic triplet excited state [J]. Environmental Science & Technology , 2014 48( 2) : 1049-1057.
- [43] MONOD A ,LIU Y. Aerosol formation and heterogeneous chemistry in the atmosphere [J]. EPJ Web of Conferences 2011 ,18( 1) : 147-156.
- [44] MARLEY N A ,GAFFNEY J S ,TACKETT M ,*et al.* The impact of biogenic carbon sources on aerosol absorption in Mexico City [J]. Atmospheric Chemistry and Physics 2009 9( 5) : 1537-1549.
- [45] UPDYKE K M ,NGUYEN T B ,NIZKORODOV S A. Formation of brown carbon via reactions of ammonia with secondary organic aerosols from biogenic and anthropogenic precursors [J]. Atmospheric Environment 2012 46( 15) : 22-31.
- [46] LIU Yiyang ,HOPKE P K. A chamber study of secondary organic aerosol formed by ozonolysis of  $\alpha$ -pinene in the presence of nitric oxide [J]. Journal of Atmospheric Chemistry 2014 71( 1) : 21-32.
- [47] BLANDO J D ,TURPIN B J. Secondary organic aerosol formation in cloud and fog droplets: a literature evaluation of plausibility [J]. Atmospheric Environment 2000 34( 10) : 1623-1632.
- [48] NOZIÈRE 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( 21) : L21812.
- [49] LIM Y B ,TAN Y ,PERRI M J ,*et al.* Aqueous chemistry and its role in secondary organic aerosol ( SOA ) formation [J]. Atmospheric Chemistry and Physics 2010 10( 21) : 10521-10539.
- [50] GRIFFITH E C. Photochemistry of aqueous pyruvic acid [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 2013 110( 29) : 11714-11719.
- [51] 祁骞 ,周学华 ,王文兴. 二次有机气溶胶的水相形成研究 [J]. 化学进展 2014 26( 2/3) : 458-466.  
QI Qian ,ZHOU Xuehua ,WANG Wenxing. Studies on formation of aqueous secondary organic aerosols [J]. Progress in Chemistry , 2014 26( 2/3) : 458-466.
- [52] FUZZI S ,ANDREAE M O ,HUEBERT B J ,*et al.* Critical assessment of the current state of scientific knowledge ,terminology , and research needs concerning the role of organic aerosols in the atmosphere ,climate ,and global change [J]. Atmospheric Chemistry and Physics 2006 6: 2017-2038.
- [53] PÓSFAI M ,GELENCSE R ,SIMONICS R ,*et al.* Atmospheric tar balls: particles from biomass and biofuel burning [J]. American Geophysical Union 2003 109( D6) : 539-547.
- [54] JACOBSON M Z. Isolating nitrated and aromatic aerosols and nitrated aromatic gases as sources of ultraviolet light absorption [J]. Journal of Geophysical Research ,1999 ,104: 3527-3542.
- [55] HOPKINS R J ,LEWIS K ,DESYATERIK Y ,*et al.* Correlations between optical ,chemical and physical properties of biomass burn aerosols [J]. Geophysical Research Letters ,2007 ,34 ( 18) : 529-538.
- [56] SEINFELD J ,PANKOW J. Organic atmospheric particulate material [J]. Annual Review of Physical Chemistry 2003 54: 121-140.
- [57] CHAKRABARTY R K ,ARNOLD I J ,FRANCISCO D M ,*et al.* Black and brown carbon fractal aggregates from combustion of two fuels widely used in Asian rituals [J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer 2013 122( 6) : 25-30.
- [58] CHAKRABARTY R K ,MOOSMÜLLER H ,CHEN L W A ,*et al.* Brown carbon in tar balls from smoldering biomass combustion [J]. Atmospheric Chemistry and Physics 2010 10: 6363-6370.
- [59] HUANG Mingqiang ,LIU Xingqiang ,HU Changjin ,*et al.* Aerosol laser time-of-flight mass spectrometer for the on-line measurement of secondary organic aerosol in smog chamber [J]. Measurement , 2014 55: 394-401.
- [60] CHARLSON R ,SEINFELD J ,NENES A ,*et al.* Atmospheric science—reshaping the theory of cloud formation [J]. Science 2001 , 292: 2025-2026.
- [61] SVENNINGSSON B ,RISSLER J ,SWIETLICKI E ,*et al.* Hygroscopic growth and critical supersaturations for mixed aerosol particles of inorganic and organic compounds of atmospheric relevance [J]. Atmospheric Chemistry and Physics Discussions , 2005 6( 5) : 1937-1952.
- [62] ASA-AWUKU A ,SULLIVAN A P ,HENNIGAN C J ,*et al.* Investigation of molar volume and surfactant characteristics of water-soluble organic compounds in biomass burning aerosol [J]. Atmospheric Chemistry and Physics 2008 8( 4) : 799-812.
- [63] DUSEK U ,FRANK G P ,MASSLING A ,*et al.* Water uptake by biomass burning aerosol at sub- and supersaturated conditions: closure studies and implications for the role of organics [J]. Atmospheric Chemistry and Physics 2011 11( 18) : 9519-9532.
- [64] FENG Jialiang ,HU Min ,CHAN C K ,*et al.* A comparative study of the organic matter in PM<sub>2.5</sub> from three Chinese megacities in three different climatic zones [J]. Atmospheric Environment ,2006 ,40 ( 21) : 3983-3994.
- [65] FENG J ,GUO Z ,CHAN C K ,*et al.* Properties of organic matter in PM<sub>2.5</sub> at Changdao Island ,China: a rural site in the transport path of the Asian continental outflow [J]. Atmospheric Environment , 2007 41( 9) : 1924-1935.
- [66] DUVALL R M ,MAJESTIC B J ,SHAFER M M ,*et al.* The water-soluble fraction of carbon ,sulfur ,and crustal elements in Asian aerosols and Asian soils [J]. Atmospheric Environment ,2008 ,42 ( 23) : 5872-5884.
- [67] PATHAK R K ,WANG Tao ,HO K F ,*et al.* Characteristics of summertime PM<sub>2.5</sub> organic and elemental carbon in four major Chinese cities: implications of high acidity for water-soluble organic carbon ( WSOQ ) [J]. Atmospheric Environment 2011 45( 2) : 318-325.
- [68] HUANG H ,HO K F ,LEE S C ,*et al.* Characteristics of

- carbonaceous aerosol in PM<sub>2.5</sub>: Pearl River Delta region, China [J]. *Atmospheric Research* 2012, 104(1): 227–236.
- [69] KIRILLOVA E N, ANDERSSON A, HAN J *et al.* Sources and light absorption of water-soluble organic carbon aerosols in the outflow from northern China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, 14(3): 1413–1422.
- [70] KIRILLOVA E N, ANDERSSON A, TIWARI S *et al.* Water-soluble organic carbon aerosols during a full New Delhi winter: isotope-based source apportionment and optical properties [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 2014, 119(6): 3476–3485.
- [71] MIYAZAKI Y, AGGARWAL S G, SINGH K *et al.* Dicarboxylic acids and water-soluble organic carbon in aerosols in New Delhi, India in winter: characteristics and formation processes [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012), 2009, 114(D19): 5577–5594.
- [72] KRIVÁCSY 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.
- [73] KRIVÁCSY Z, GELENCÉR 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* 2001, 39(3): 235–259.
- [74] 黄众思, 修光利, 蔡婧, 等. 大气 PM<sub>2.5</sub> 中水溶性有机碳和类腐殖质碳的季节变化特征 [J]. *环境科学学报*, 2013, 33(10): 2664–2670.
- HUANG Zhongsi, XIU Guangli, CAI Jing, *et al.* Seasonal characterization of water-soluble organic carbon and humic-like substance carbon in atmospheric PM<sub>2.5</sub> [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae* 2013, 33(10): 2664–2670.
- [75] KRIVÁCSY Z, KISS G, VARGA B *et al.* Study of humic-like substances in fog and interstitial aerosol by size-exclusion chromatography and capillary electrophoresis [J]. *Atmospheric Environment* 2000, 34: 4273–4281.
- [76] VOISIN D, JAFFREZO J L, HOUDIER S *et al.* Carbonaceous species and humic like substances (HULIS) in Arctic snowpack during OASIS field campaign in Barrow [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012) 2012, 117(D14): 116.
- [77] FACCHINI M C, DECESARI S, MIRCEA M *et al.* Surface tension of atmospheric wet aerosol and cloud/fog droplets in relation to their organic carbon content and chemical composition [J]. *Atmospheric Environment* 2000, 34(28): 4853–4857.
- [78] FECZKO T, PUXBAUM H, KASPER-GIEBL A, *et al.* Determination of water and alkaline extractable atmospheric humic-like substances with the TU Vienna HULIS analyzer in samples from six background sites in Europe [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012) 2007, 112(D23): 216–229.
- [79] 项萍, 谭吉华, 马永亮, 等. 大气颗粒物中类腐殖质的研究进展 [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.
- [80] STONE E A, HEDMAN C J, SHEESLEY R J *et al.* Investigating the chemical nature of humic-like substances (HULIS) in North American atmospheric aerosols by liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Atmospheric Environment* 2009, 43(27): 4205–4213.
- [81] SURRATT J D, GÓMEZ-GONZ L Y, CHAN A W *et al.* Organosulfate formation in biogenic secondary organic aerosol [J]. *The Journal of Physical Chemistry A* 2008, 112(36): 8345–8378.
- [82] 马焯, 陈建民, 王琳. 大气有机硫酸酯化合物的特征及形成机制 [J]. *化学进展* 2012, 24(11): 2277–2286.
- MA Ye, CHEN Jianmin, WANG Lin. Characteristics and formation mechanisms of atmospheric organosulfates [J]. *Progress in Chemistry* 2012, 24(11): 2277–2286.
- [83] KALBERER M, PAULSEN D, SAX M *et al.* Identification of polymers as major components of atmospheric organic aerosols [J]. *Science* 2004, 303(5664): 1659–1662.
- [84] FENG Jinsheng, MÜLLER D. Characterization of water-soluble macromolecular substances in cloud water [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry* 2004, 48(3): 217–233.
- [85] LIN Peng, YU Jianzhen, 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* 2012, 46(24): 13118–13127.
- [86] SONG Chen, GYAWALI M, ZAVERI R A *et al.* Light absorption by secondary organic aerosol from  $\alpha$ -pinene: effects of oxidants, seed aerosol acidity, and relative humidity [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2013, 118(20): 11741–11749.
- [87] NGUYEN T B, LEE P B, UPDYKE K M *et al.* Formation of nitrogen- and sulfur-containing light-absorbing compounds accelerated by evaporation of water from secondary organic aerosols [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012), 2012, 117(D1): 815–817.
- [88] IINUMA Y, MÜLLER C, BERNDT T *et al.* Evidence for the existence of organosulfates from beta-pinene ozonolysis in ambient secondary organic aerosol [J]. *Environmental Science & Technology* 2007, 41(19): 6678–6683.
- [89] SURRATT J, KROLL J, KLEINDIENST T *et al.* Evidence for organosulfates in secondary organic aerosol [J]. *Environmental Science & Technology* 2007, 41(2): 517–527.
- [90] HOFFER A, KISS G, BLAZS M *et al.* Chemical characterization of humic-like substances (HULIS) formed from a lignin-type precursor in model cloud water [J]. *Geophysical Research Letters*, 2004, 31(6): 337–357.
- [91] SIMONEIT B R T, ROGGE W F, MAZUREK M A *et al.* Lignin pyrolysis products, lignans, and resin acids as specific tracers of plant classes in emissions from biomass combustion [J]. *Environmental Science & Technology* 1993, 27(12): 2533–2541.
- [92] 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*, 2004, 109: D24215. doi: 10.1029/2004JD005137.
- [93] RITCHIE J D, PERDUE E M. Proton-binding study of standard and reference fulvic acids, humic acids, and natural organic matter [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(1): 85-96.
- [94] BAIGORRI R, BAIGORRI R, FUENTES M, *et al.* Complementary multianalytical approach to study the distinctive structural features of the main humic fractions in solution: gray humic acid, brown humic acid, and fulvic acid [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2009, 57(8): 3266-3272.
- [95] 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 ). doi: 10.1029/2001JD000603.
- [96] KISS G, TOMBÁČZ 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( 27 ): 3783-3794.
- [97] FAN Xingjun, SONG Jianzhong, PENG Ping'an. Comparison of isolation and quantification methods to measure humic-like substances ( HULIS ) in atmospheric particles [J]. *Atmospheric Environment*, 2012, 60: 366-374.
- [98] DUHL T R, CLEMENTS N, MLADENOV N, *et al.* Natural and unnatural organic matter in the atmosphere: recent perspectives on the high molecular weight fraction of organic aerosol [J]. *ACS Symposium Series*, 2014, 1160: 87-111.
- [99] SUN Jiming, ARIYA P A. Atmospheric organic and bio-aerosols as cloud condensation nuclei ( CCN ): a review [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40( 5 ): 795-820.
- [100] WANG Bingbing, KNOPF D A. Heterogeneous ice nucleation on particles composed of humic-like substances impacted by O<sub>3</sub> [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres ( 1984-2012 )*, 2011, 116( D3 ): 613-632.
- [101] BOUDRIES H, BOTTENHEIM J W, GUIMBAUD C, *et al.* Distribution and trends of oxygenated hydrocarbons in the high Arctic derived from measurements in the atmospheric boundary layer and interstitial snow air during the ALERT2000 field campaign [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36( 15 ): 2573-2583.
- [102] WENTWORTH G R, AL-ABADLEH H A. DRIFTS studies on the photosensitized transformation of gallic acid by iron( III ) chloride as a model for HULIS in atmospheric aerosols [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 14( 14 ): 6507-6516.
- [103] CHEN Jing, VALSARAJ K. Uptake and UV-photooxidation of gas-phase polyaromatic hydrocarbons on the surface of atmospheric water films: 2. effects of dissolved surfactants on naphthalene photooxidation [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2007, 111( 20 ): 4289-4296.
- [104] TÓTH A, HOFFER A, NYIRŐ-KÓSA I, *et al.* Atmospheric tar balls: aged primary droplets from biomass burning? [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, 14( 13 ): 6669-6675.
- [105] ADACHI K, BUSECK P R. Atmospheric tar balls from biomass burning in Mexico [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres ( 1984-2012 )*, 2011, 116( D5 ): 420-424.
- [106] HAND J L, MALM W C, LASKIN A, *et al.* Optical, physical, and chemical properties of tar balls observed during the Yosemite aerosol characterization study [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2005, 110( D21 ): 3015-3031.
- [107] PÓSFAI M, SIMONICS R, LI Jia, *et al.* Individual aerosol particles from biomass burning in southern Africa: 1. compositions and size distributions of carbonaceous particles [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres ( 1984-2012 )*, 2003, 108( D13 ): 347-362.
- [108] NIEMI J, SAARIKOSKI S, TERVAHATTU H, *et al.* Changes in background aerosol composition in Finland during polluted and clean periods studied by TEM/EDX individual particle analysis [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006, 6( 12 ): 5049-5066.
- [109] CHINA S, MAZZOLENI C, GORKOWSKI K, *et al.* Morphology and mixing state of individual freshly emitted wildfire carbonaceous particles [J]. *Nature Communications*, 2013, 4( 7 ): 2122. doi: 10.1038/ncomms3122.
- [110] TIVANSKI A V, HOPKINS R J, TYLISZCZAK T, *et al.* Oxygenated interface on biomass burn tar balls determined by single particle scanning transmission X-ray microscopy [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2007, 111( 25 ): 5448-5458.
- [111] NOZIÈRE B, VOISIN D, LONGFELLOW C A, *et al.* The uptake of methyl vinyl ketone, methacrolein, and 2-methyl-3-butene-2-ol onto sulfuric acid solutions [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2006, 110( 7 ): 2387-2395.
- [112] CASALE M T, RICHMAN A R, ELROD M J, *et al.* Kinetics of acid-catalyzed aldol condensation reactions of aliphatic aldehydes [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41: 6212-6224.
- [113] JAOUI M, EDNEY E O, KLEINDIENST T E, *et al.* Formation of secondary organic aerosol from irradiated  $\alpha$ -pinene/toluene/NO<sub>x</sub> mixtures and the effect of isoprene and sulfur dioxide [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres ( 1984-2012 )*, 2008, 113( D9 ): D09303. doi: 10.1029/2007JD009426.
- [114] GEORGE K M, RUTHENBURG T C, SMITH J, *et al.* FT-IR quantification of the carbonyl functional group in aqueous-phase secondary organic aerosol from phenols [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, 100: 230-237.
- [115] YEE L D, KAUTZMAN K E, LOZA C L, *et al.* Secondary organic aerosol formation from biomass burning intermediates: phenol and methoxyphenols [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, 13( 16 ): 8019-8043.
- [116] RUDICH Y, DONAHUE N, MENDEL T. Aging of organic aerosol: bridging the gap between laboratory and field studies [J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2007, 58: 321-352.
- [117] LAMBE A T, CAPPALLO C D, MASSOLI P, *et al.* Relationship between oxidation level and optical properties of secondary organic aerosol [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47( 12 ):



- 6349-6357.
- [118] BATEMAN A P ,NIZKORODOV S A ,LASKIN J *et al.* Photolytic processing of secondary organic aerosols dissolved in cloud droplets [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics* ,2011 ,13 ( 26) : 12199-12212.
- [119] BONES D L ,HENRICKSEN D K ,MANG S A *et al.* Appearance of strong absorbers and fluorophores in limonene-O<sub>3</sub> secondary organic aerosol due to NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-mediated chemical aging over long time scales [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* ( 1984-2012) ,2010 ,115( D5) : 458-473.
- [120] HECOBIAN A ,ZHANG Xiaolu ,ZHENG Mei *et al.* Water-soluble organic aerosol material and the light-absorption characteristics of aqueous extracts measured over the Southeastern United States [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics* ,2010 ,10( 13) : 5965-5977.
- [121] JAOUI M ,CORSE E W ,LEWANDOWSKI M *et al.* Formation of organic tracers for isoprene SOA under acidic conditions [J]. *Atmospheric Environment* 2010 ,44( 14) : 1798-1805.
- [122] FU Pingqing ,KAWAMURA K ,CHEN Jing ,*et al.* Secondary production of organic aerosols from biogenic VOCs over Mt. Fuji , Japan[J]. *Environmental Science & Technology* ,2014 ,48( 15) : 8491-8497.
- [123] NAKAYAMA T ,MATSUMI Y ,SATO K *et al.* Laboratory studies on optical properties of secondary organic aerosols generated during the photooxidation of toluene and the ozonolysis of alpha-pinene [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* ,2010 , 115( 1) : 9-12.
- [124] FAIOLA C L ,VANDERSCHULDEN G S ,WEN M *et al.* SOA formation potential of emissions from soil and leaf litter [J]. *Environmental Science & Technology* 2014 ,48( 2) : 938-946.
- [125] AIKEN A C ,DECARLO P F ,KROLL J H *et al.* O/C and OM/OC ratios of primary ,secondary ,and ambient organic aerosols with high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometry [ J]. *Environmental Science & Technology* 2008 ,42( 12) : 6549.
- [126] CAPPA C D ,CHE D L ,KESSLER S H *et al.* Variations in organic aerosol optical and hygroscopic properties upon heterogeneous OH oxidation [ J ]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* ( 1984-2012) ,2011 ,116( D15) : 1158-1162.
- [127] KROLL J H ,SMITH J D ,CHE D L *et al.* Measurement of fragmentation and functionalization pathways in the heterogeneous oxidation of oxidized organic aerosol [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2009 ,11( 36) : 8005-8014.
- [128] NGUYEN T B ,LASKIN A ,LASKIN J *et al.* Brown carbon formation from ketoaldehydes of biogenic monoterpene[J]. *Faraday Discussions* 2013 ,165: 473-494.
- [129] KAUTZMAN K E ,SURRETT J D ,CHAN M N *et al.* Chemical composition of gas- and aerosol-phase products from the photooxidation of naphthalene [J]. *The Journal of Physical Chemistry A* 2010 ,114( 2) : 913-934.
- [130] 徐寿昌. 有机化学[M]. 北京: 高等教育出版社 2008.
- [131] CHEN Jun ,WENGER J C ,VENABLES D S. Near-ultraviolet absorption cross sections of nitrophenols and their potential influence on tropospheric oxidation capacity [J]. *The Journal of Physical Chemistry A* 2011 ,115( 44) : 12235-12242.
- [132] GELENCSEER 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( 1) : 25-33.
- [133] ZHANG Xiaolu ,LIN Y H ,SURRETT J D *et al.* Light-absorbing soluble organic aerosol in Los Angeles and Atlanta: a contrast in secondary organic aerosol [J]. *Geophysical Research Letters* , 2011 ,38( 21) : 759-775.
- [134] BERGSTROM R W ,RUSSELL P B ,HIGNETT P. Wavelength dependence of the absorption of black carbon particles: predictions and results from the TARFOX experiment and implications for the aerosol single scattering albedo [J]. *Journal of Atmospheric Sciences* 2002 ,59: 567-577.
- [135] BOND T C ,BERGSTROM R W. Light absorption by carbonaceous particles: an investigative review [J]. *Aerosol Science and Technology* 2006 ,40: 27-67.
- [136] SCHNAITER M ,HORVATH H ,MOHLER O *et al.* UV-VIS-NIR spectral optical properties of soot and soot-containing aerosols [J]. *Journal of Aerosol Science* 2003 ,34: 1421-1444.
- [137] CHENG Yuan ,HE Kebin ,ZHENG Mei *et al.* Mass absorption efficiency of elemental carbon and water-soluble organic carbon in Beijing ,China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics* 2011 ,11 ( 22) : 11497-11510.
- [138] DU Zhenyu ,HE Kebin ,CHENG Yuan *et al.* A yearlong study of water-soluble organic carbon in Beijing: II. light absorption properties [J]. *Atmospheric Environment* 2014 ,48( 2) : 235-241.
- [139] LIU J ,BERGIN M ,GUO H *et al.* Size-resolved measurements of brown carbon in water and methanol extracts and estimates of their contribution to ambient fine-particle light absorption [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics* 2013 ,13: 12389-12404.
- [140] LIU Jiumeng ,SCHEUER E ,DIBB J *et al.* Brown carbon in the continental troposphere [J]. *Geophysical Research Letters* 2014 , 41( 6) : 2191-2195.
- [141] CHEN Y ,BOND T C. Light absorption by organic carbon from wood combustion [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics* 2010 , 10( 4) : 1773-1787.
- [142] REID J S ,ECK T F ,CHRISTOPHER S A *et al.* A review of biomass burning emissions: Part III. intensive optical properties of biomass burning particles [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics* 2005 ,5: 827-849.
- [143] PARK R J ,KIM M J ,JEONG J I *et al.* A contribution of brown carbon aerosol to the aerosol light absorption and its radiative forcing in East Asia [J]. *Atmospheric Environment* ,2010 ,44: 1414-1421.
- [144] MOOSMÜLLER H ,CHAKRABARTY R K ,ARNOTT W P. Aerosol light absorption and its measurement: a review [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* ,2009 ,110 ( 11) : 844-878.

- [145] PETZOLD A , NIESSNER R. Novel design of a resonant photoacoustic spectrophone for elemental carbon mass monitoring [J]. *Applied Physics Letters* ,1995 66: 1285–1287.
- [146] SCHNAITER M ,SCHMID O ,PETZOLD A *et al.* Measurement of wavelength-resolved light absorption by aerosols utilizing a UV-VIS extinction cell [J]. *Aerosol Science and Technology* ,2005 , 39: 249–260.
- [147] COEN M C ,WEINGARTNER E ,APITULEY A *et al.* Minimizing light absorption measurement artifacts of the Aethalometer: evaluation of five correction algorithms [ J ]. *Atmospheric Measurement Techniques* 2010 3: 457–474.
- [148] ARNOTT W P ,HAMASHA K ,MOOSMÜLLER H *et al.* Towards aerosol light-absorption measurements with a 7-wavelength Aethalometer: evaluation with a photoacoustic instrument and 3-wavelength nephelometer [J]. *Aerosol Science and Technology* , 2005 39( 1) : 17–29.
- [149] CHOW J C ,WATSON J G ,DORAISWAMY P *et al.* Aerosol light absorption ,black carbon ,and elemental carbon at the Fresno Supersite ,California [J]. *Atmospheric Research* ,2009 ,93 ( 4) : 874–887.
- [150] PETZOLD A ,KOPP C ,NIESSNER R. The dependence of the specific attenuation cross-section on black carbon mass fraction and particle size [J]. *Atmospheric Environment* ,1997 ,31: 661–672.
- [151] VIRKKULA A , AHLQUIST N C , COVERT D S , *et al.* Modification ,calibration and a field test of an instrument for measuring light absorption by particles [J]. *Aerosol Science and Technology* 2005 39(1) : 68–83.
- [152] WEINGARTNER E , SAATHOFF H ,SCHNAITER M , *et al.* Absorption of light by soot particles: determination of the absorption coefficient by means of aethalometers [J]. *Journal of Aerosol Science* 2003 34( 10) : 1445–1463.
- [153] WONASCHÜTZ A , HITZENBERGER R ,BAUER H , *et al.* Application of the integrating sphere method to separate the contributions of brown and black carbon in atmospheric aerosols [J]. *Environmental Science & Technology* ,2009 43( 4) : 1141–1146.
- [154] FISCHER K. Mass absorption coefficient of natural aerosol particles in the 0.4–2.4  $\mu\text{m}$  wavelength interval [J]. *Beiträge zur Physik der Atmosphäre* ,1973 46: 89–100.
- [155] BIRCH M E ,CARY R A. Elemental carbon-based method for occupational monitoring of particulate diesel exhaust: methodology and exposure issues [J]. *Analyst* ,1996 ,121: 1183–1190.
- [156] CHOW J C ,WATSON J G ,PRITCHETT L C , *et al.* The DRI thermal/optical reflectance carbon analysis system: description , evaluation and applications in U. S. air quality studies [J]. *Atmospheric Environment* ,1993 27A( 8) : 1185–1201.
- [157] ZHI Guorui ,CHEN Yingjun ,SUN Junying , *et al.* Harmonizing aerosol carbon measurements between two conventional thermal/optical analysis methods [ J ]. *Environmental Science & Technology* 2011 45( 7) : 2902–2908.
- [158] CHOW J C ,WATSON J G ,CHEN L W *et al.* The IMPROVE\_A temperature protocol for thermal/optical carbon analysis: maintaining consistency with a long-term database [J]. *Journal of Air & Waste Management Association* 2007 57( 9) : 1014–1023.
- [159] HAN Yongming ,CAO Junji ,CHOW J C , *et al.* Evaluation of the thermal/optical reflectance method for discrimination between char-and soot-EC [J]. *Chemosphere* 2007 69( 4) : 569–574.
- [160] HAN Yongming ,LEE S ,CAO Junji *et al.* Spatial distribution and seasonal variation of char-EC and soot-EC in the atmosphere over China [J]. *Atmospheric Environment* 2009 43( 38) : 6066–6073.
- [161] ACCARDI-DEY A. Black carbon in marine sediments: quantification and implications for the sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons [D]. Massachusetts: Massachusetts Institute of Technology 2003.
- [162] SCHMIDT M W I ,MASIELLO C A ,SKJEMSTAD J O. Final recommendations for reference materials in black carbon analysis [J]. *Eos Transactions American Geophysical Union* ,2003 ,84 ( 52) : 582.
- [163] MASIELLO C A. New directions in black carbon organic geochemistry [J]. *Marine Chemistry* 2004 92: 201–213.
- [164] WITTMACK K. Combustion characteristics of water-insoluble elemental and organic carbon in size selected ambient aerosol particles [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics* 2005 5: 1905–1913.
- [165] CHEN L W A ,CHOW J C ,WANG X L *et al.* Multi-wavelength optical measurement to enhance thermal/optical analysis for carbonaceous aerosol [J]. *Atmospheric Measurement Techniques Discussions* 2014 7( 9) : 9173–9201.
- [166] CHOW J C ,WANG X ,SURLIN B J , *et al.* Quantifying brown carbon while retaining consistency with long-term organic and elemental carbon data bases [EB/OL]. Boston: Researchgate 2014 [ 2015– 08– 20 ]. <https://www.researchgate.net/publication/269394174>.
- [167] 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( 16) : 5949–5962.
- [168] 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.
- [169] OFNER J ,KRÜGER H U ,GROTHE H , *et al.* Physicochemical characterization of SOA derived from catechol and guaiacol: a model substance for the aromatic fraction of atmospheric HULIS [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics* 2011 11( 1) : 1–15.
- [170] CAPIELLO A ,SIMONI E D ,FIORUCCI C , *et al.* Molecular characterization of the water-soluble organic compounds in fogwater by esims/ms [J]. *Environmental Science & Technology* , 2003 37( 7) : 1229–1240.
- [171] ZHANG Q ,WORSNOP D R ,CANAGARATNA M R , *et al.* Hydrocarbon-like and oxygenated organic aerosols in Pittsburgh: insights into sources and processes of organic aerosols [J].

- Atmospheric Chemistry and Physics Discussions ,2005 ,5 ( S1 ) : 3289-3311.
- [172] KONDO Y ,MIYAZAKI Y ,TAKEGAWA N *et al.* Oxygenated and water-soluble organic aerosols in Tokyo [ J ]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres ( 1984-2012 ) ,2007 ,112 ( D1 ) : 167-181.
- [173] DESYATERIK Y ,SUN Yele ,SHEN Xinhua ,*et al.* Speciation of "brown" carbon in cloud water impacted by agricultural biomass burning in eastern China [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres 2013 ,118( 13 ) : 7389-7399.
- [174] KOURTCHEV I ,FULLER S J ,GIORIO C ,*et al.* Molecular composition of biogenic secondary organic aerosols using ultrahigh resolution mass spectrometry: comparing laboratory and field studies [J]. Atmospheric Chemistry and Physics ,2014 ,14( 4 ) : 2155-2167.
- [175] KOURTCHEV I ,FULLER S ,AALTO J ,*et al.* Molecular composition of boreal forest aerosol from Hyttiälä ,Finland ,using ultrahigh resolution mass spectrometry [J]. Environmental Science & Technology 2013 ,47: 4069-4079.
- [176] 赖聪. 现代质谱与生命科学研究 [M]. 北京: 科学出版社 , 2013.
- [177] 方文政. 大气氧化及光氧化挥发性有机物生成二次有机气溶胶的研究 [D]. 北京: 中国科学技术大学 2012.
- [178] HENNIGAN C J ,MIRACOLO M A ,ENGELHART G J ,*et al.* Chemical and physical transformations of organic aerosol from the photo-oxidation of open biomass burning emissions in an environmental chamber [J]. Atmospheric Chemistry and Physics , 2011 ,11( 15 ) : 7669-7686.
- [179] AURELL J ,GULLETT B K. Emission factors from aerial and ground measurements of field and laboratory forest burns in the southeastern US: PM<sub>2.5</sub> ,black and brown carbon ,VOC ,and PCDD/PCDF [J]. Environmental Science & Technology 2013 ,47 ( 15 ) : 8443-8452.
- [180] YAN Xiaoyuan ,OHARA T ,AKIMOTO H. Bottom-up estimate of biomass burning in mainland China [ J ]. Atmospheric Environment 2006 ,40( 27 ) : 5262-5273.

(责任编辑: 孙彩萍)

## 欢迎订阅 2016 年《环境科学研究》

《环境科学研究》是由中华人民共和国环境保护部主管、中国环境科学研究院主办的综合性学术期刊,为全国中文核心期刊、中国科技核心期刊、RCCSE 中国权威学术期刊等,并已被 EI、CA、AJ 等 9 种国际权威数据库收录。本刊主要刊登环境科学领域的新成果、新技术、新方法,环境管理的新理论、新经验,以及反映环保领域热点问题的学术论文,并通过特别约稿及时讨论环境重大问题及重要学术理论,为相关政府机构、研究及教育部门、企业、各类环保团体、环保科技人员、管理干部、高等院校师生服务。

本刊为月刊,大 16 开,144 页,每月 25 日出版,用纸考究,印刷精美。2016 年每期定价为 55 元,全年定价 660 元。欢迎国内读者到当地邮局订阅,邮发代号为 82-384; 国外由中国国际图书贸易总公司发行,发行代号为 DK11025。读者亦可向编辑部直接订阅(免邮费),需要 2015 年及以前的刊物或者 2006 年前合订本的读者请与编辑部直接联系。

联系地址: 北京朝阳区安外北苑大羊坊 8 号院

邮政编码: 100012

收件人: 《环境科学研究》编辑部

联系电话: (010) 84915128

E-mail: hjkxyj@vip.163.com

期刊网站: <http://www.hjkxyj.org.cn>