

DOI: 10.3969/j.issn.1673-6141.2022.01.004

大气棕碳气溶胶吸光特性影响因素的研究进展

陈海彪¹, 闫才青^{1,2*}, 王新锋¹, 杜林¹, 刘久萌³, 程远³, 郑玫⁴

(1 山东大学环境研究院, 山东 青岛 266237;

2 上海市环境科学研究院国家环境保护城市大气复合污染成因与防治重点实验室, 上海 200233;

3 哈尔滨工业大学环境学院, 黑龙江 哈尔滨 150090;

4 北京大学环境科学与工程学院, 北京 100871)

摘要: 棕碳 (BrC) 是大气中一类重要的吸光性含碳气溶胶, 因其对区域乃至全球辐射强迫和气候具有显著影响而备受关注。然而, 对大气中 BrC 吸光特性缺乏全面认识是导致其辐射强迫评估不确定性的关键因素之一。通过梳理近年来国内外 BrC 吸光特性的相关研究, 发现 BrC 来源、发色团组成、大气过程、pH 条件和共存金属等都是影响 BrC 吸光特性的潜在因素, 系统总结了现有研究中对 BrC 吸光特性影响因素及影响机制的认识, 并对未来 BrC 吸光特性及影响因素相关的研究方向提出了建议与展望。

关键词: 棕碳; 吸光特性; 影响因素; 研究进展; 展望

中图分类号: X131.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-6141(2022)01-0045-020

Research progress on light absorption properties and related influencing factors of atmospheric brown carbon aerosols

CHEN Haibiao¹, YAN Caiqing^{1,2*}, WANG Xinfeng¹, DU Lin¹, LIU Jiumeng³,
CHENG Yuan³, ZHENG Mei⁴

(1 Environment Research Institute, Shandong University, Qingdao 266237, China;

2 State Environmental Protection Key Laboratory of Formation and Prevention of the Urban Air Complex,
Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai 200233, China;

3 School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China;

4 College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

基金项目: Supported by Taishan Scholars Program of Shandong Province (山东省泰山学者青年专家计划, tsqn201909018), Qilu Youth Talent Programme of Shandong University (山东大学齐鲁青年学者计划), Youth Innovation Program of Universities in Shandong Province (山东省高等学校青创科技支持计划, 2019KJD007), State Environmental Protection Key Laboratory of Formation and Prevention of Urban Air Pollution Complex (国家环境保护城市大气复合污染成因与防治重点实验室开放基金, CX2020080585)

作者简介: 陈海彪(1997 -), 河南开封人, 博士研究生, 主要从事棕碳气溶胶光学、理化性质方面的研究。 **E-mail:** haibiaoch@mail.sdu.edu.cn

导师简介: 闫才青(1985 -), 女, 山东烟台人, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事含碳气溶胶理化与光学特性、来源解析及其环境、气候效应方面的研究。 **E-mail:** cyan0325@sdu.edu.cn

收稿日期: 2021-09-01; **修改日期:** 2021-10-21

*通信作者。

Abstract: Brown carbon (BrC) is an important class of light absorbing carbonaceous aerosols in the atmosphere, which has attracted much attention because of its significant impact on regional and even global radiative forcing and climate. However, the lack of comprehensive understanding of the optical properties of BrC in the atmosphere is one of the key factors leading to the uncertainties of its radiative forcing evaluation. Researches on light-absorbing properties of BrC at home and abroad in recent years have been reviewed. It is shown that BrC sources, chromophore composition, atmospheric process, pH conditions and coexisting metal ions are potential influencing factors of the light absorption properties of BrC. The current understanding of the influencing factors and mechanism of BrC light absorption properties are systematically summarized, and suggestions and prospects for the future research on BrC light absorption properties and associated influencing factors are also put forward.

Key words: brown carbon; light absorption properties; influencing factors; research progress; perspectives

0 引言

棕碳 (BrC) 是在近紫外和可见光区具有吸光性的有机气溶胶的总称^[1], 因其对大气气溶胶的总光吸收、区域辐射强迫和气候效应具有重要影响^[2], 近年来被国内外学者广泛关注与研究。已有研究表明, 在 300~400 nm 波长范围内, BrC 的光吸收相当于黑碳的 42%~76%^[3,4]。化学传输模型和辐射传输模型研究表明, BrC 的全球辐射强迫约为 0.22~0.57 W·m⁻², 相当于黑碳的 27%~70%, 因此 BrC 也成为全球气候模式研究关注的焦点之一^[5]。

BrC 的吸光特性是评估其辐射效应的关键参数之一^[6]。研究发现, 不同地点、不同观测时段 BrC 的吸光特性呈现显著的时空差异^[3,7,8]。部分研究从 BrC 来源、提取液 pH 值、大气光化学反应影响等角度初步探讨了导致 BrC 吸光特性时空差异的原因^[9-11]。研究表明, 各类污染源直接排放的、不同前体物在不同反应条件下生成的 BrC 的吸光特性具有显著差异^[12-15]; 且由源排放进入到大气后, BrC 的光学性质会随大气化学过程发生改变^[6]。然而, 迄今为止, 关于 BrC 吸光特性影响因素的认识仍不系统全面。当前气候模式中未充分考虑 BrC 光学性质在时间和空间上的动态演变, 而是将 BrC 光学参数假定为整个大气寿命中均一、稳定的常数, 从而大幅增加了 BrC 辐射强迫评估的不确定性^[16,17]。厘清 BrC 吸光特性在环境中的演变规律及其影响因素是准确评估 BrC 气候效应的关键与前提之一。

目前, 国内外研究者已针对 BrC 发表了多篇综述论文, 包括对 BrC 的来源、测量方法、光学特性、吸光贡献、化学组分、生消机制及大气演变等多个方面的概述^[2,18-23]; 以及特定分析技术在 BrC 研究中的应用现状和前景讨论等^[24,25]。然而, 尚未有论文系统总结 BrC 吸光特性的影响因素。为此, 本文全面调研了 BrC 吸光特性影响因素的相关研究, 从来源、组成、大气过程、pH 条件及共存金属离子等角度梳理不同因素对 BrC 吸光特性的影响及相关研究进展, 并对未来 BrC 吸光特性相关的研究方向提出建议与展望。

1 BrC 光吸收的测量与表征方法

1.1 基于颗粒态的测量

目前, 针对颗粒态 BrC 光吸收的测量方法, 主要是使用在线仪器对颗粒物在不同波长下的光吸收进行测量, 或利用颗粒物消光与光散射的测量差值进行表征^[18], 再扣减黑碳的光吸收以获得 BrC 的光吸收。相关在线仪器主要包括基于滤膜法的多波段黑碳仪 (Aethalometer)^[26]、烟尘颗粒物吸收光度计 (PSAP)^[27]等, 以

及基于非滤膜法的光声光谱仪 (PASS)^[28,29]、光声气溶胶消光仪 (PAX)^[30]、光腔衰荡光谱与浊度计或光谱仪联用^[31,32] 等。

在线测量可实现高时间分辨率、近实时、连续监测, 获取高时间分辨率的 BrC 光吸收数据, 便于分析 BrC 光吸收特性的演变过程; 但是可测量波段通常较少, 对在线仪器参数的校准和校正要求较高, 且易受颗粒物中黑碳、沙尘等其他吸光物质的影响, 从而给 BrC 光吸收的表征带来一定误差。近年来, 国内外部分实验室搭建了颗粒态 BrC 的离线分析平台。例如, Massabò 等^[33,34] 结合激光二极管建立了多波段光吸收分析仪 (MWAA), 通过对 375、405、532、635、850 nm 波段下气溶胶颗粒物的光衰减和光吸收测量, 可直接获得颗粒态 BrC 的 Ångström 吸收指数和吸收系数。Sun 等^[35,36] 应用积分球 (IS) 技术结合 UV-Vis-NIR 分光光度计实现了颗粒态 BrC 在 350~850 nm 波段范围的光吸收测量和贡献评估。Li 等^[37] 使用配备七个波段激光二极管的 DRI-2015 型热/光碳分析仪实现了颗粒态 BrC 在 405、455、635 nm 波段光吸收的测量。

1.2 基于溶解态的测量

基于溶解态的 BrC 测量在现有研究中应用十分广泛。该类方法主要是将大气颗粒物收集在石英滤膜上, 使用超纯水、甲醇、丙酮、乙腈或正己烷等溶剂提取、分离样品中的溶解性有机物, 并结合总有机碳分析仪、紫外-可见分光光度计等检测仪器进行吸收光谱与有机碳含量分析。溶解态 BrC 的光吸收测量遵循朗伯-比尔定律, 通过选取特定波段 (如 360~370 nm 处) 的光吸收表征 BrC, 可排除其他吸光物质 (如硝酸盐等) 的干扰, 并通过扣除 700 nm 处的光吸收, 以减少基线漂移的影响。

通过溶剂提取的测量方法可有效排除黑碳等强光吸收物质的干扰, 具有光谱分辨率高、可实现全光谱范围测量等优势, 样品提取液也可应用于 BrC 化学组成等的进一步分析鉴定。但该类方法仅针对具有一定溶解性的 BrC, 需要考虑不同溶剂的提取效率; 此外, 该类离线分析方法无法实时、快速捕捉 BrC 在大气过程中的动态演变。部分研究结合溶解态颗粒物样品在线提取装置和高时间分辨率分析检测仪器, 实现了水溶性 BrC 光吸收的在线测量。例如, Hecobian 等^[8] 将颗粒物液相萃取采样器 (PILS) 与紫外-可见 (UV-Vis) 分光光度计、总有机碳 (TOC) 分析仪等仪器联用, 搭建了 PILS-UV/Vis-TOC 水溶性 BrC 在线测量系统。目前该系统已被世界多个实验室效仿与借鉴, 并应用于国内外多个外场观测研究^[3,38-40]。

1.3 BrC 吸光特性的表征

BrC 光学特性的表征参数主要包括吸光度、Ångström 吸收指数 (AAE)、吸收系数、单位质量吸收效率 (MAE)、复折射指数等。其中, 用于描述 BrC 光吸收波长依赖性的 AAE 与表征单位质量 BrC 吸光能力的 MAE 最为常用^[18]。图 1 总结了基于溶解态 BrC 光吸收测量方法获得的部分地区 BrC 的 MAE 值 (365 nm), 其中 WSOC 表示水溶性有机碳, MSOC 表示甲醇溶解的有机碳。由图可见, BrC 的 MAE 值随研究地点与时间不同存在着显著变化。总体来说, 甲醇提取 BrC 的 MAE 值高于水溶性 BrC; 水溶性 BrC 的 MAE 值在冬季普遍高于其他季节, 亚洲地区高于北美地区, 我国略高于韩国。部分研究对 BrC 的 MAE 值差异的原因进行了分析, 但主要集中在 BrC 来源的讨论。结果表明, 生物质燃烧是南亚-印度恒河平原地区 BrC 的主要来源^[39,41,42]; 在东亚地区, 生物质燃烧和化石燃料燃烧是冬季 BrC 的主要来源, 光化学生成 BrC 是夏季 BrC 的重要来源^[43,44]; 北美地区 BrC 来源则以生物质燃烧和二次生成为主^[8,38]。

2 BrC 吸光特性的影响因素

大量研究表明, BrC 的吸光特性受其来源、化学组成、大气老化过程、pH 条件及共存金属离子等诸多

因素的影响 (图 2)。基于此, 该部分将系统梳理以上因素对 BrC 吸光特性影响的现有认识。

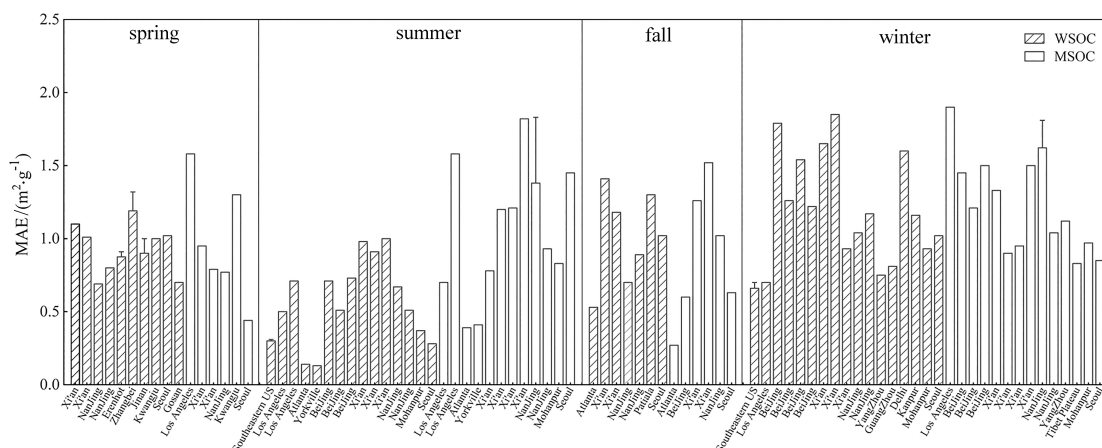


图 1 基于滤膜提取法所得的不同环境站点 BrC 的 MAE^[3,7,8,38,39,41-43,45-65]

Fig. 1 MAE of BrC measured at different environmental sites based on filter extraction method^[3,7,8,38,39,41-43,45-65]

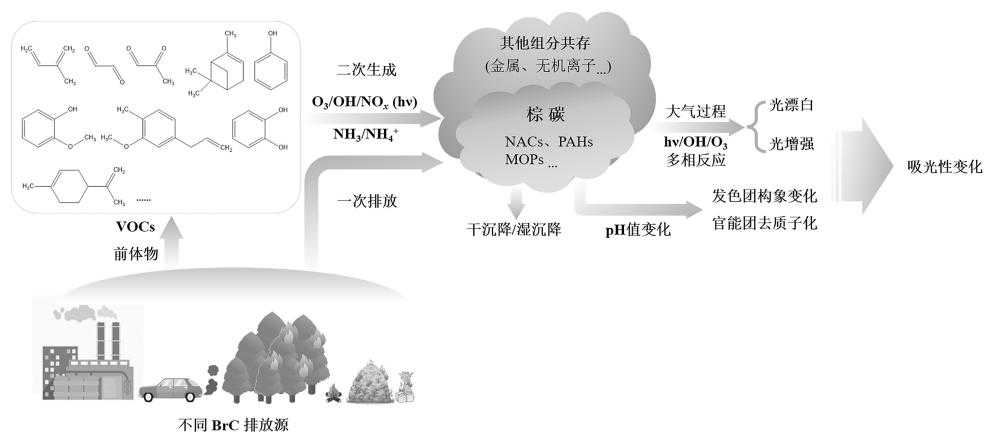


图 2 BrC 自源排放进入大气受诸多因素影响其吸光特性发生改变的示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the evolution of light absorption properties of BrC after their emissions and associated influencing factors in the atmosphere

2.1 来源

大气中 BrC 来源复杂, 主要来源于生物质、化石燃料 (如煤炭、石油等) 等燃烧源一次排放, 或由大气中的人为源或自然源前体物经气相反应、液相反应或非均相反应等二次生成^[2,21]。

源排放测试表明, 不同源排放的 BrC 吸光特性存在差异 (详见表 1)。生物质燃烧源排放的水溶性 BrC 在 365 nm 波段下的 MAE 值 $[(1.05 \pm 0.29) \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}]$ 高于化石燃料燃烧源 $[(0.96 \pm 0.77) \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}]$ 。生物质燃烧源和燃煤源 BrC 的吸光特性受燃料类型/种类、燃烧条件 (含燃烧设备) 等因素的影响。Chen 等^[27]对比了不同木材类型、木材尺寸和热解温度下生成 BrC 的光吸收值, 发现当温度从 210°C 增加到 360°C 时, 中等尺寸 (1.92 cm×1.92 cm×1.92 cm) 的松木和橡木燃烧产物的甲醇提取物在 360~470 nm 波长范围内的平均光吸收分别增加 9 倍和 7 倍。生物质阴燃或焖烧条件下产生的 BrC 光吸收效率 (1.93~9.84 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 显著高于开放燃烧源 BrC (0.91~1.89 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)^[66,67]。研究认为, 生物质燃烧烟气中富含高氧化度和高双键量的 CHON 化合

物, 其中所含有的单/二硝基取代酚和苯甲酸对大气颗粒物光吸收具有重要影响^[68]。

实验室研究表明, 二次 BrC 的光吸收受到前体物类别、氧化物及氧化程度、反应条件等因素影响。例如, VOCs 在 NO_x 存在下生成的芳香族 SOA 比 H₂O₂ 存在时生成的 SOA 表现出更强的光吸收^[69]; 在有中性 [如 (NH₄)₂SO₄] 和酸性 (如 NH₄HSO₄ 和 H₂SO₄ 的摩尔比为 1:1) 种子颗粒存在时, 甲苯等前体物经光化学反应生成的 SOA 光吸收相对于无种子颗粒时有明显的增强^[70]。黑暗条件下木材燃烧烟气与 NO₃ 自由基反应后 BrC 的质量吸收效率在 380~650 nm 范围内较反应前增加 1.3~3.2 倍^[71]等。

外场研究认为, 生物质燃烧源是 BrC 的主要贡献源, 且具有较强的单位质量光吸收效率。例如, Liu 等^[45] 使用双碳同位素法对中国广州地区 BrC 的来源及光学性质研究中, 发现生物质燃烧源对 365 nm 处 BrC 的光吸收贡献可达 80%, 且生物质燃烧源 BrC 的 MAE 值显著高于化石燃料源 BrC。Rana 等^[42] 对印度平原的研究发现, 相对于未受生物质燃烧影响的后季风时段, 以生物质燃烧为主的夏季水溶性 BrC 和甲醇提取物在 365 nm 处的吸收系数分别增加了 5 倍和 2.5 倍。在中国西安地区, 受取暖方式影响, 冬季煤炭和生物质燃烧源贡献了 365 nm 处 BrC 总光吸收的 80%, 对气溶胶在 370 nm 处的总光吸收贡献可达 26%, 吸收系数较夏季增加了 4~7 倍^[46,47,72]。但也有一些外场观测和实验室模拟研究认为, 化石燃料燃烧源 (如燃煤和机动车排放) 产生的 BrC 的吸光效率可与生物质燃烧源 BrC 相当, 也是重要的 BrC 贡献源^[48,73-75]; 此外, 还有研究发现, 人为源 VOCs 前体物生成的二次 BrC 吸光效率高于天然源 BrC^[13]。然而, 由于二次源 BrC 的生成途径复杂, 目前少有研究在外场观测中量化评估二次源 BrC 的光吸收贡献。

表 1 基于滤膜采样-溶剂提取方法分析所得不同溶解态 BrC 的吸光参数

Table 1 The light absorption parameters of different dissolved BrC based on the filter sampling-solvent extraction methods

来源	波长 /nm	MAE/(m ² ·g ⁻¹)		波长范围 /nm	AAE		参考 文献
		WSOC	MSOC		WSOC	MSOC	
直 生	365		1.27±0.76	300~550		5.3~8.1	[73]
接 物	365		1.00~4.07	300~550		5.7~8.0	[76]
源 质	365	0.97±0.26					[7]
排 燃		0.90±0.07					
放 烧		1.05±0.08					
	365	1.24±0.33		330~400	8.1±0.8		[77]
		1.56±0.34			6.7±0.5		
		0.79±0.22			7.0±0.7		
	365	1.37±0.23		300~400	8.3±0.6		[78]
		0.86±0.09			7.4±1.1		
		1.38±0.21			8.0±0.8		
	365	0.42		280~400	8.4±0.5		[79]
				400~500	9.2±0.4		
	365	0.77±0.10					[48]
	365	1.60±0.55	2.30±1.10				[80]
	400		0.13~1.06	380~460	8.6~17.8	6.9~11.4	[27]

Continued

来源	波长 /nm	MAE/(m ² ·g ⁻¹)		波长范围 /nm	AAE		参考 文献
		WSOC	MSOC		WSOC	MSOC	
	365	0.86±0.09		330~400	8.5±0.5		[15]
		0.87±0.10			8.5±0.4		
		0.98±0.16			8.0±0.8		
		1.23±0.04			7.4±0.1		
		1.11±0.07			9.0±0.4		
	365		1.80	300~500	9.5	6.7	[81]
化	365	0.42±0.03		330~400	13.1±0.1		[77]
石	365		1.30±0.30	300~500	6.2	5.9	[81]
燃							
料	365	0.30~0.70	1.20~2.80	330~400	11.0~13.0	7.7~11.0	[14]
燃		0.70~1.00	0.90~2.40		7.5~11.0	8.2~12.0	
烧	365	2.00±0.75	3.20±1.10				[80]
		1.30±0.34	0.88±0.74				
	365		0.56~1.43				[82]
	365	0.71±0.30	0.26±0.09				[80]
	365		0.62±0.76	300~550		6.3~10.2	[73]
	365	1.10~2.93					[7]
		0.09~0.32					
二	290~700		0.34±0.07				[83]
次			0.11±0.02				
生			0.30±0.05				
成	350	0.57~1.76					[70]
(实		0.03~0.10					
验		0.03~0.05					
室	350	1.80~4.09					[84]
模		5.41~5.63					
拟)	365		1.31				[85]
			3.12				
			1.98				
			1.99				
			0.62				

注: 3MC 表示 3-甲基邻苯二酚 (3-methyl catechol); 4MC 表示 4-甲基邻苯二酚 (4-methyl catechol)

2.2 化学组成

外场观测和实验室研究表明, 发色团是决定 BrC 吸光特性的关键^[38,83]。BrC 的吸光特性取决于其分子组成与结构。BrC 大多是聚合度高、富含芳香环结构的物质^[27], 且主要是含氮或含氧的多官能团大分子。BrC 的吸光能力与发色团分子的不饱和度、分子量等呈正相关^[80]。目前, 研究中已鉴定出的 BrC 物质类别主要包括芳香族硝基化合物 (NACs)、含氮杂环有机物 (如咪唑类物质)、多环芳烃 (PAHs)、以类腐殖质

(HULIS) 为主的共轭体系化合物以及羰基化合物 (如乙二醛和甲基乙二醛) 与胺或铵反应的二次产物等 (见表 2)。此外, Phillips 等^[86]提出电荷转移 (CT) 复合物也是 BrC 的重要组成部分。

其中, HULIS 是较早确定的、公认的 BrC 组成物质。研究表明, HULIS 在紫外和近可见光区域表现出强烈的光吸收^[87,88]。Mo 等^[89]指出 HULIS 在 365 nm 波段处可占城市环境中水溶性有机物光吸收的 80%。即使在相对清洁的青藏高原地区, HULIS 在紫外波段对气溶胶的光吸收也有着重要贡献^[90], 尤其是在生物质燃烧影响显著时, HULIS 的光吸收相对于该地区背景值可增强约 40 倍, 对 WSOC 和 OC 的吸光贡献分别高达 61% 和 50%^[91]。不同地区的研究发现含氮有机物对 BrC 的光吸收贡献约在 1.2%~80%。例如, 在北京地区, 以 4-硝基苯酚和 4-硝基邻苯二酚为主的 NACs 虽然只贡献 OC 质量的 0.16%~0.44%, 但其在 365 nm 波段处的光吸收约为甲醇可溶解 BrC 总光吸收的 1.2%~3.2%^[60]。在一些以生物质燃烧为主的地区, NACs 在 300~500 nm 波段和可见光范围内 (> 400 nm) 对 BrC 的吸光贡献甚至高达 40%~60% 和 50%~80%^[92,93]。此外, 多环芳烃及其羰基氧化衍生物也是目前已被识别的 BrC 物质, Huang 等^[3]研究发现, 北京市大气中 27 种 PAHs 和 15 种羰基氧化多环芳烃 (carbonyl-OPAHs) 可贡献甲醇可溶解 BrC 总光吸收的 1.7%。

传统的色谱-质谱检测技术存在分辨率较低、无法识别和定量分析样品中所有 BrC 组分等问题^[25], 且光谱与质谱检测技术分离, 使得 BrC 发色团组成的确定成为难题, 目前对 BrC 发色团、分子组成的认识仍十分有限。随着高分辨率质谱、色谱、光谱等技术的发展, 以及色谱-质谱与光谱仪器联用技术的成熟与广泛应用, 三维荧光光谱或激发发射矩阵光谱 (EEM)^[94]、高效液相色谱与二极管阵列检测器、高分辨率质谱联用分析系统 (HPLC-DAD/PDA-HRMS)^[95,96]、傅立叶变换离子回旋共振质谱 (FT-ICR-MS)^[80,89]等近年来逐渐被应用于 BrC 发色团组成及光学特性的研究中, 三维荧光光谱和色谱-光谱-高分辨率质谱联用技术可分别提供发色团种类和发色团分子组成等信息^[24,94], 极大促进了对 BrC 发色团组成的认识; 同时, 也为未来探索更多的 BrC 组成、获得有关 BrC 更全面的认识提供了可能。此外, Chen 等^[97]使用基于计算化学法的时间密度泛函理论 (TD-DFT) 预测了已知和潜在的 BrC 发色团 (如硝基芳香族化合物等) 的吸收光谱, 并通过与实验测量结果比较, 评估了理论计算的预测性能, 为 BrC 发色团的识别和鉴定提供了另外一种有效方法。

表 2 不同研究中已鉴定出的 BrC 物质组成

Table 2 Components of BrC identified by different studies

类别	组分	参考文献	
多环芳烃类	Benzo (a) anthracene	[46],[47], [63], [98]	
	Pyrene		
	Chrysene		
	Fluoranthene		
	Benzo (a) pyrene		
	Benzo (b) fluoranthene		
	Benzo [b+j+k] fluoranthenes		
	Benzo [e] pyrene		
	Perylene		
	Coronene		
	Retene		
	Benzo [a] anthracene		
	Naphthalene		[98]
	Acenaphthylene		
	Fluorene		[99]
Dimethylphenanthrenes			
Trimethylphenanthrenes			
Phenanthrene	[46], [63]		
	Benzo (k) fluoranthene	[46],[47], [63], [98]	
	Indeno [1,2,3-cd] pyrene		
	Benzo (ghi) perylene		
	9,10-anthracenequinone		
	Benzanthrone		
	Benzo [b] fluoren-11-one		
	Dibenzo [a,h] anthracene		[3], [46], [63], [98]
	Anthracene		
	7H-Benz [d,e] anthracene-7-one		
	5,12-naphthacenedione		
	9-fluorenone		
	Acenaphthene		[98]
	Phenanthrene		
	Cyclopentanophenanthrene		[99]
	Retene		
	Benzo [de] anthracen-7-one	[46], [63]	

Continued

类别	组分						参考文献
	Triphenylene					6H-benzo [cd] pyren-6-one	
	Anthraquinone					Azabenzopyrene	
	Benzo (a) anthracene-7,12-dione					Benzo [ghi] fluoranthene	
	5,12-naphthacenequinone					Benzo (i) fluoranthene	
	6H-benzo (cd) pyrene-6-one					Anthanthrene	
含硫芳香化 合物	C ₁₀ H ₁₇ NO ₇ S					C ₁₉ H ₃₂ O ₃ S	[100]
	C ₁₆ H ₂₆ O ₃ S					C ₂₄ H ₅₀ O ₃ S	
	C ₁₇ H ₂₈ O ₃ S					C ₅₅ H ₁₁ O ₈ S	
	C ₁₈ H ₃₀ O ₃ S						
呋喃衍生物	C ₅ H ₄ O ₂					C ₁₈ H ₁₆ O ₆	[99],[101]
	C ₆ H ₆ O ₂					C ₁₈ H ₁₈ O ₄	
	C ₁₃ H ₁₄ O ₄					C ₁₉ H ₂₀ O ₄	
	C ₁₇ H ₁₆ O ₄						
甲氧基苯酚	C ₇ H ₈ O ₂					C ₁₀ H ₈ O ₄	[47], [99], [101]
	C ₈ H ₈ O ₂					C ₁₀ H ₁₀ O ₃	
	C ₈ H ₈ O ₃					C ₁₀ H ₁₀ O ₅	
	C ₈ H ₈ O ₄					C ₁₀ H ₁₂ O ₂	
	C ₈ H ₁₀ O ₂					C ₁₁ H ₁₄ O ₄	
	C ₉ H ₁₂ O ₂						
含氮化合物	C ₆ H ₅ NO ₃ ¹	C ₆ H ₁₁ NO ₄	C ₁₁ H ₉ NO ₃	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O ₆	C ₇ H ₁₂ N ₂	C ₁₁ H ₁₃ N ₃	[38], [46], [47],
	C ₆ H ₅ NO ₄ ²	C ₇ H ₁₀ N ₂ O	C ₁₁ H ₁₁ NO ₄	C ₁₈ H ₂₇ NO ₅	C ₇ H ₁₄ N ₂	C ₁₁ H ₁₅ N ₃	[60], [63], [69],
	C ₆ H ₅ NO ₅ ³	C ₈ H ₅ NO ₄	C ₁₁ H ₁₄ N ₂ O ₄	C ₂₂ H ₂₆ N ₄ O	C ₇ H ₁₆ N ₂	C ₁₂ H ₈ N ₂	[76], [91], [92],
	C ₆ H ₃ N ₃ O ₇ ⁴	C ₈ H ₇ NO ₂	C ₁₁ H ₁₅ NO ₆	C ₂₂ H ₃₄ N ₂ O ₆	C ₈ H ₆ N ₂	C ₁₂ H ₁₁ N	[93], [100-101]
	C ₆ H ₄ N ₂ O ₅ ⁵	C ₈ H ₇ NO ₃	C ₁₁ H ₁₇ N ₃ O ₃	C ₂₃ H ₃₁ NO ₄	C ₈ H ₇ N ₃	C ₁₂ H ₁₀ N ₂	
	C ₆ H ₄ N ₂ O ₆ ⁶	C ₈ H ₈ N ₂ O ₅	C ₁₁ H ₉ NO ₃	C ₂₇ H ₃₈ NO	C ₈ H ₈ N ₂	C ₁₂ H ₁₂ N ₂	
	C ₇ H ₅ NO ⁷	C ₈ H ₉ NO ₄	C ₁₂ H ₁₁ NO ₃	C ₂₇ H ₃₉ NO ₂	C ₈ H ₉ N ₃	C ₁₂ H ₁₄ N ₂	
	C ₇ H ₅ NO ₅ ⁸	C ₈ H ₁₀ N ₂ O	C ₁₂ H ₁₃ N ₃ O ₂	C ₄₈ H ₆₆ N ₄ O ₄	C ₈ H ₁₀ N ₄	C ₁₂ H ₁₁ N ₃	
	C ₇ H ₇ NO ₂ ⁹	C ₈ H ₁₁ NO	C ₁₂ H ₁₃ NO ₄	C ₅ H ₆ N ₂	C ₈ H ₁₁ N ₃	C ₁₂ H ₁₃ N ₃	
	C ₇ H ₇ NO ₃ ¹⁰	C ₈ H ₁₁ NO ₃	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O ₃	C ₅ H ₈ N ₂	C ₈ H ₁₄ N ₂	C ₁₂ H ₁₅ N ₃	
	C ₇ H ₇ NO ₄ ¹¹	C ₈ H ₁₂ N ₂ O	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O ₄	C ₅ H ₉ N ₃	C ₉ H ₇ N ₃	C ₁₂ H ₁₇ N ₃	
	C ₇ H ₇ NO ₅ ⁹	C ₈ H ₁₁ NO	C ₁₂ H ₁₃ NO ₄	C ₅ H ₆ N ₂	C ₈ H ₁₁ N ₃	C ₁₂ H ₁₃ N ₃	
	C ₇ H ₇ NO ₃ ¹⁰	C ₈ H ₁₁ NO ₃	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O ₃	C ₅ H ₈ N ₂	C ₈ H ₁₄ N ₂	C ₁₂ H ₁₅ N ₃	
	C ₇ H ₇ NO ₄ ¹¹	C ₈ H ₁₂ N ₂ O	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O ₄	C ₅ H ₉ N ₃	C ₉ H ₇ N ₃	C ₁₂ H ₁₇ N ₃	
	C ₇ H ₇ NO ₅ ¹²	C ₉ H ₇ NO ₄	C ₁₂ H ₁₅ N ₃ O ₃	C ₅ H ₁₀ N ₂	C ₉ H ₈ N ₂	C ₁₃ H ₉ N	
	C ₇ H ₆ N ₂ O ₅ ¹³	C ₉ H ₉ NO ₃	C ₁₂ H ₁₆ N ₃ O ₃	C ₅ H ₁₂ N ₂	C ₉ H ₉ N ₃	C ₁₃ H ₁₀ N ₂	
	C ₇ H ₆ N ₂ O ₆ ¹⁴	C ₉ H ₉ NO ₅	C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O ₄	C ₆ H ₅ N ₃	C ₉ H ₁₀ N ₂	C ₁₃ H ₁₁ N ₁	
	C ₇ H ₄ N ₂ O ₇ ¹⁵	C ₉ H ₁₁ N ₃ O	C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O ₅	C ₆ H ₇ N	C ₉ H ₁₁ N ₃	C ₁₃ H ₁₁ N ₃	
	C ₈ H ₇ NO ₄ ¹⁶	C ₉ H ₁₁ NO ₂	C ₁₂ H ₂₆ N ₃ O	C ₆ H ₇ N ₅	C ₉ H ₁₂ N ₂	C ₁₃ H ₁₂ N ₂	
	C ₈ H ₉ NO ₃ ¹⁷	C ₉ H ₁₁ NO ₃	C ₁₃ H ₉ NO ₄	C ₆ H ₈ N ₂	C ₁₀ H ₇ N ₃	C ₁₃ H ₁₃ N	
	C ₈ H ₉ NO ₅ ¹⁸	C ₉ H ₁₁ NO ₄	C ₁₃ H ₁₃ NO ₃	C ₆ H ₉ N ₃	C ₁₀ H ₈ N ₂	C ₁₃ H ₁₃ N ₃	
	C ₉ H ₁₁ NO ₃ ¹⁹	C ₉ H ₁₂ N ₂ O	C ₁₃ H ₁₆ N ₂ O ₂	C ₆ H ₁₂ N ₂	C ₁₀ H ₉ N ₃	C ₁₃ H ₁₅ N ₃	
	C ₉ H ₉ NO ₄ ²⁰	C ₉ H ₁₂ N ₂ O ₃	C ₁₃ H ₁₇ N ₃ O ₃	C ₆ H ₁₀ N ₂	C ₁₀ H ₉ N ₅	C ₁₃ H ₁₆ N ₂	
	C ₁₀ H ₇ NO ₃ ²¹	C ₉ H ₁₃ N ₃ O ₂	C ₁₄ H ₁₃ NO ₃	C ₆ H ₁₄ N ₂	C ₁₀ H ₁₀ N ₂	C ₁₃ H ₁₉ N ₃	
	C ₁₀ H ₁₃ NO ₃ ²²	C ₁₀ H ₇ NO ₅	C ₁₄ H ₁₇ N ₃ O ₃	C ₇ H ₃ N	C ₁₀ H ₁₁ N ₃	C ₁₄ H ₁₂ N ₂	
	C ₁₁ H ₁₅ NO ₃ ²³	C ₁₀ H ₈ N ₂ O ₃	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₂	C ₇ H ₆ N ₂	C ₁₀ H ₁₂ N ₂	C ₁₄ H ₁₃ N ₃	
	C ₁₂ H ₉ NO ₄ ²⁴	C ₁₀ H ₉ NO ₅	C ₁₅ H ₁₇ N ₃ O ₃	C ₇ H ₇ N ₃	C ₁₀ H ₁₃ N ₃	C ₁₅ H ₁₁ N	
	C ₅ H ₅ NO ₄	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₇	C ₁₅ H ₁₉ NO ₆	C ₇ H ₈ N ₂	C ₁₁ H ₈ N ₂	C ₁₅ H ₁₅ N ₃	
	C ₅ H ₄ N ₂ O ₃	C ₁₀ H ₁₁ NO ₂	C ₁₅ H ₁₈ N ₂ O ₆	C ₇ H ₈ N ₄	C ₁₁ H ₉ N ₁	C ₂₁ H ₁₁ N	
	C ₆ H ₆ N ₂ O ₃	C ₁₀ H ₁₁ NO ₄	C ₁₅ H ₁₉ N ₃ O ₄	C ₇ H ₉ N	C ₁₁ H ₉ N ₃	C ₂₁ H ₁₃ N	
	C ₆ H ₇ NO ₂	C ₁₀ H ₁₁ NO ₅	C ₁₅ H ₂₁ NO ₇	C ₇ H ₉ N ₃	C ₁₁ H ₁₀ N ₂	C ₂₃ H ₁₃ N	
	C ₆ H ₈ N ₂ O	C ₁₀ H ₁₃ N ₃ O	C ₁₆ H ₉ NO ₃	C ₇ H ₉ N ₅	C ₁₁ H ₁₁ N ₃	C ₃₀ H ₄₄ N	
	C ₆ H ₉ NO ₃	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O ₄	C ₁₇ H ₁₉ NO ₅	C ₇ H ₁₀ N ₂	C ₁₁ H ₁₂ N ₂	C ₃₃ H ₄₈ N	
其他含氧有 机物	C ₇ H ₆ O ₂	C ₉ H ₈ O ₃	C ₁₀ H ₁₀ O ₃	C ₁₁ H ₁₂ O ₄	C ₁₃ H ₈ O	C ₁₃ H ₁₀ O ₆	[47], [99],[101]
	C ₇ H ₆ O ₃	C ₉ H ₈ O ₄	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	C ₁₂ H ₁₀ O ₂	C ₁₃ H ₈ O ₂	C ₁₃ H ₁₂ O ₃	
	C ₈ H ₆ O ₄	C ₉ H ₁₀ O	C ₁₀ H ₁₂ O ₄	C ₁₂ H ₁₂ O ₂	C ₁₃ H ₈ O ₅	C ₁₃ H ₁₂ O ₄	
	C ₉ H ₆ O ₃	C ₉ H ₁₀ O ₄	C ₁₁ H ₁₀ O ₄	C ₁₂ H ₁₂ O ₄	C ₁₃ H ₈ O ₆	C ₁₄ H ₈ O ₇	

注: 1: 硝基苯酚; 2: 硝基邻苯二酚; 3: 硝基间苯三酚; 4: 苦味酸; 5: 二硝基苯酚; 6: 二硝基甲酚; 7: 羧酸苯酯; 8: 硝基水杨酸; 9: 硝基甲苯; 10: 甲基-硝基苯酚; 11: 甲基-硝基邻苯二酚/硝基愈创木酚/2-甲基-4-硝基间苯二酚/2-甲基-4-硝基苯-1,3-二醇; 12: 3-甲氧基-4-硝基邻苯二酚; 13: 3,5-二硝基邻甲酚; 14: 甲基二硝基甲酚/4,6-二硝基-2-甲基间苯二酚; 15: 3,5-二硝基水杨酸; 16: 2-甲基-5-硝基苯甲酸; 17: 二甲基-硝基苯酚; 18: Nitrosyringol; 19: 2,4,6-三甲基-3-硝基苯酚; 20: 2,5-二甲基-4-硝基苯甲酸; 21: 2/4-硝基-1-萘酚/5-苯基异恶唑-3-羧酸; 22: 2-异丙基-5-甲基-4-硝基苯酚; 23: 2-叔丁基-4-甲基-6-硝基苯酚; 24: 3-(4-硝基苯氧基)苯酚

2.3 大气化学过程

研究表明, 由于大气中存在着各种各样的自由基和反应性气体, 会导致源排放的 BrC 及其前体物在大气中受到复杂大气过程影响, 使得 BrC 的吸光特性发生改变, 出现“光漂白”或“光增强”等现象。这种动态变化是造成目前气候模型估算 BrC 气候效应不确定性的一个重要因素之一。

2.3.1 大气老化

BrC 暴露于大气环境或在大气传输过程中会发生光氧化, 这种光氧化作用会使 BrC 的光吸收降低, 也称作“光漂白”。实际大气中 BrC 的光漂白形式多样且相对复杂。例如, 阳光或实验室光照下的直接光解^[111,112], O₃、·OH 自由基、NO_x 等参与下的间接光解或光化学氧化^[113-116], 以及在无光照条件下, ·OH 或 O₃ 等参与的氧化反应^[117,118]等, 均能使 BrC 的光吸收出现不同程度的减弱。

现有实验室与外场观测研究中均发现了 BrC 光漂白现象^[111,117,119,120]。例如, Forrister 等^[121]通过气团追踪发现生物质燃烧排放的 BrC 很不稳定, 随大气传输过程中 BrC 光吸收的半衰期为 9~15 h, 经过 1 天左右时间后光吸收会降到最低值。Dasari 等^[16]通过气团传输轨迹上三个不同点位的观测, 将碳同位素与光吸收测量相结合, 建立了概念老化模型, 发现南亚地区水溶性 BrC 在印度恒河平原 6000 km 以上的传输距离中, 因“光漂白”现象存在, 光吸收减少了约 84%, 并指出这可能是由 BrC 发色团如芳香环、硝基以及酚基等在阳光照射下发生直接光解或光化学氧化所引起。Wong 等^[112]通过简易类烟雾箱实验, 发现木材燃烧产生的 BrC 样品在光照初期表现出光增强, 但随着光照时间的延长会发生光漂白。Fan 等^[118]研究发现, 无光照条件下, 稻草和松枝燃烧产生的 BrC 经 ·OH 自由基氧化 48 h 后发色团的光吸收分别损失 43.1% 和 26.5%。Sumlin 等^[122]研究表明, 泥炭阴燃产生的一次 BrC 在大气中暴露约 4.5 天后, 在 375 nm 和 405 nm 处的光吸收会降低近 50%。

此外, 实验室烟雾箱或流动管实验发现, 羰基化合物(如乙二醛和甲基乙二醛)与铵或胺(如硫酸铵、硝酸铵、氯化甲胺)反应^[123]、 α -萜烯和 D-柠檬烯等萜烯/酚类前体物等经 O₃ 或 ·OH 氧化以及萘的 NO_x 光氧化^[124,125]等过程中二次生成的 BrC, 在 OH 氧化或光照下会发生快速的漂白作用, 其大气半衰期可低至几分钟到几个小时^[123,126,127]。NH₃ 存在条件下 O₃ 氧化柠檬烯生成的 BrC, 在光照下, 其 450~600 nm 波段下的吸光度快速衰减, 半衰期小于 0.5 h; 同样, 在光照条件下, 高 NO_x 光氧化萘生成的 BrC 在液相中也会发生光漂白, 其在 300~400 nm 近紫外波段的光衰减半衰期约为 15 h^[125]。

2.3.2 二次生成

研究表明, 虽然 BrC 在实际大气中最终趋于光漂白, 但在老化的初始阶段, 会出现短暂的光增强^[112,114,115,119,128]。例如, Herms 等^[119]研究发现, 木材燃烧产生的水溶性 BrC 在紫外光照射或 ·OH 氧化过程中均可观察到光增强趋势, 且在紫外光照射时, 400 nm 处的吸光度可增加 2 倍以上, 并可在光照 6 h 内保持较高的吸光度。Wong 等^[129]同样发现, 木材燃烧产生的水溶性 BrC 暴露于 UV-A(320~420 nm) 和 UV-B(275~320 nm) 时, 初期大分子量的 BrC 光增强现象显著, 可保持约 15 h。Kuang 和 Shang^[128]研究发现, 在一定浓度 O₃ 参与的老化过程中, 实验室内烟尘发生器产生的烟尘颗粒中 BrC 对颗粒物总吸光的贡献(370 nm 处)呈现出先增加后减小的非单调性变化趋势, 反应约 60 min 后光增强达到最大, 并指出这与一些含氧官能团(如 -OH、-C=O、-COOH 等)的形成及持续氧化过程中苯环、C=C、-O-C=O、C-OH 等官能团的转化有关。Sareen 等^[127]在研究甲基乙二醛与硫酸铵反应生成 BrC 的液相氧化时同样发现, 由于生成了额外的羰基化合物, O₃ 氧化使 BrC 的光吸收增强。此外, 由酚类前体物反应生成的二次 BrC, 经 ·OH 自由基氧化也会发生光

增强, $\cdot\text{OH}$ 自由基液相氧化间苯二酚水溶液产生的 BrC 在 60% 的相对湿度条件下由 $\cdot\text{OH}$ 自由基非均相氧化会发生快速的光增强, 随后发生相对缓慢的光漂白, 而在 15% 的相对湿度下经 $\cdot\text{OH}$ 自由基非均相氧化则只观察到光增强^[115]。

综上, BrC 发生光增强或光漂白的本质是发色团的生成和老化。光增强伴随着一些含氧官能团 (如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{C}=\text{O}$ 等) 的生成, 而发色团老化过程中一些官能团 (如苯环、 $\text{C}=\text{C}$ 、 $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ 等) 的转化将导致光漂白。光增强或光漂白的相对速率或强度决定了 BrC 的整体光吸收变化。光增强现象通常会出现在老化的初始阶段, 长时间暴露于大气环境使 BrC 的光吸收向减弱的方向变化。光吸收强度的变化趋势受到 BrC 来源、前体物或反应物类型、反应条件、氧化剂类型、反应时间、共存物质等诸多因素的影响。例如, 一些共溶性无机盐 (如 Na_2SO_4 、 NaNO_3 、 NaCl 等) 的存在, 会减缓 BrC 的光漂白速率^[130]。由烟尘发生器产生的烟尘颗粒中 BrC 在约 10^{13} molecules $\cdot\text{cm}^{-3}$ 的 O_3 浓度下老化会出现“光增强”, 而生物质燃烧排放的 BrC 在约 $10^{14}\sim 10^{15}$ molecules $\cdot\text{cm}^{-3}$ 的 O_3 浓度下老化则吸光度降低^[117,128]。羰基化合物与铵 (如甲基乙二醛与硫酸铵) 反应生成的 BrC 在黑暗环境或 O_3 氧化条件下会出现光增强, 而在光照或 $\cdot\text{OH}$ 氧化条件下则发生快速光漂白^[127]。由于 BrC 的一次排放源和二次生成途径繁多, 实际大气环境十分复杂, 流动管和烟雾箱实验难以完全模拟真实大气环境, 目前对真实大气环境中 BrC 光化学老化的规律与机制的认识仍十分有限, 亟需加强对真实大气传输与老化过程中 BrC 光学特性演变规律的测量与研究。

2.4 pH 条件

水环境与土壤环境中生色溶解性有机物 (CDOM) 的相关研究表明, pH 值的改变会导致土壤和水体中腐殖质光学性质的改变^[131-133], 并引起较多关注。大气中 BrC 的主要成分之一 HULIS 具有与腐殖酸类物质相似的性质, 同理可知, pH 条件的改变同样可能导致 BrC 吸光特性改变。然而, 目前关于 pH 条件影响大气中 BrC 吸光特性的研究相对较少, 但也逐步引起了研究者的关注。

已有研究表明, 随着测试溶液 pH 值的升高, BrC 的吸收光谱会向波长较长和光吸收更强的方向移动, MAE 也随之升高 (图 3)^[9,105,134]。不同种类 BrC 的光吸收能力随 pH 值升高的增加程度不同, 例如, Phillips 等^[134]研究表明, 当测试溶液 pH 值从 2 到 10 变化时, 水溶性 BrC 在 370 nm 处的光吸收增强 1.4~2 倍, MAE 增加 1.6 倍。当测试溶液由酸性变为碱性时, 不同 BrC 物质的吸光贡献也呈现差异性的变化, 例如, 3-硝基水杨酸 (3NSA)、2, 6-二甲基 4-硝基苯酚 (2,6DM4NP) 在 370 nm 处对水溶性 BrC 的吸光贡献减小, 5-硝基水杨酸 (5NSA) 的吸光贡献未变, 2, 4-二硝基苯酚 (2, 4DNP) 的吸光贡献则增加为酸性条件下的 6.8 倍; NACs 对水提取物在碱性条件下的平均吸光贡献 (0.13%~3.71%) 要高于酸性条件 (0.10%~1.25%)^[105]。

目前, 对于 pH 条件影响吸光物质光吸收的作用机制已形成一定认知。研究认为, 一些腐殖质 (如富里酸 (SRFA)) 在所有波长的吸光度会伴随 pH 值的升高持续单调增加, 这种效应可归因于发色团的去质子化和黄腐酸分子的构象变化^[131]。Lee 等^[125]将 NO_x 与萘反应生成的 SOA (NAP-SOA) 的 pH 依赖性归因于其中硝基酚或羧酸随 pH 值升高发生电离而使吸收光谱发生红移。Teich 等^[105]同样认为由高 pH 值引起的羟基和羧基去质子化导致了光吸收最大值向长波长方向移动。Hinrichs 等^[135]研究指出, 当 $\text{pH} < 3$ 时, 二硝基苯酚 (DNP) 的吸光度峰值在 325 nm 处, 对应于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁; 而当 $\text{pH} > 6$ 时, DNP 在 425 nm 处表现出的吸光度峰值与 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁有关。Phillips 等^[134]研究发现, 除硝基酚类的质子化导致吸收红移外, 在碱性条件下形成的酚酸根阴离子也可能通过参与 CT 复合物的形成而影响 BrC 的吸光性, 但无法解释相对较低 pH 值下可见波长区域的吸光变化。此外, 还提出了去质子化反应会间接引起发色团的构象变化而影响 BrC 的光吸收, 基

于 pH 值对腐殖质吸光特性的影响研究以及水溶性 BrC 与腐殖质的相似性, 认为在较高 pH 值下, 发色团构象的变化可以通过减少相邻芳香族之间的相互作用、增加具有较大共轭程度的共轭多烯的灵活性、增加在供体部分 (如酚类和酚酸类离子) 和受体部分 (如芳香酮和醛) 之间电荷转移接触的数量和多样性等三种形式潜在地影响光吸收。Mo 等^[9]同样也提出构象变化引起光吸收变化的解释, 随着 pH 值升高, WSOC 的构象从凝聚态转变为膨胀态, 导致发色团在光照下的暴露量增加, 而酸性条件下光谱变化较小, 反过来表明酸性条件对发色团暴露的抑制作用, 这与 Phillips 等提出的构象变化减少相邻芳香族之间相互作用类似。

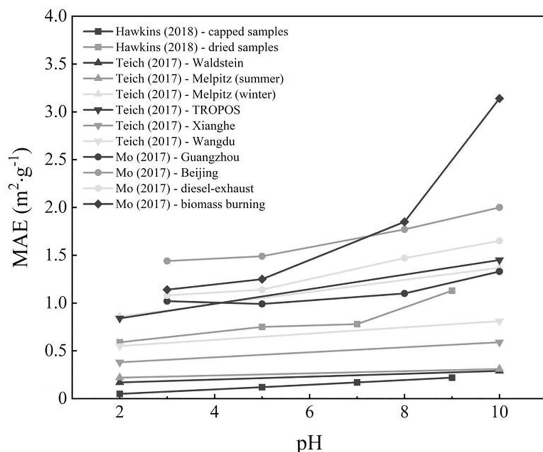


图 3 现有报道中 pH 值变化对 BrC 的 MAE 值的影响

Fig. 3 Effects of pH values on MAE of BrC reported in previous studies

综上, pH 值变化本质上是引起溶液电荷环境发生变化。目前关于 pH 值对 BrC 吸光性质影响作用机制的解释主要是发色团 (以硝基酚为主) 的去质子化, 以及 pH 值变化引起发色团构象的变化而导致光吸收的变化。然而, pH 值变化过程中这些作用机制是否会同时存在, 哪种作用占主导地位亟需进一步探究。

2.5 金属离子

水体环境相关研究表明, 金属离子如 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等会与水中以腐殖质为主的溶解性有机物 (DOM) 发色团相互作用而引起其吸光特性改变。通常随着金属离子浓度升高, 腐殖质的吸光度增强^[136]。一些研究者使用差分吸收光谱法 (DAS) 结合 NICA-Donnan 模型、斯德哥尔摩腐殖质模型 (SHM)、时间密度泛函理论 (TD-DFT) 等手段, 针对不同金属离子 (如 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+}) 与以腐殖质为代表的 DOM 作用机制展开了一系列研究^[136-141]。研究发现, 与金属离子的结合会使富里酸 (SRFA) 的吸光度有所增加。金属离子与发色团反应或结合的位点主要是酚基或羧基, 这在其他含酚基或羧基的模型化合物中也得到了验证。例如, Cu^{2+} 作用于七叶皂苷和杨梅素 (仅含酚基)、苯二甲酸和间苯二甲酸 (仅含羧基) 等化合物的差分光谱中, 酚基可引起四个高斯峰 (如 240、276、315、385 nm), 羧基可引起两个高斯峰 (240 nm 和 276 nm), 这些特征峰反映了 Cu^{2+} 结合的螯合结构以及 Cu^{2+} 结合前后官能团周围分子轨道的变化^[142]。

大气环境中 BrC 成分复杂, 存在着与水中溶解性有机物类似的组分, 如类腐殖质物质和硝基酚类化合物等; 同时, BrC 类物质含有高聚合度的多官能团结构。由此推测, 大气颗粒物中金属离子的并存会对大气中 BrC 的吸光特性产生影响。最新研究已发现, 大气中 BrC 会与金属离子发生结合。例如, Wang 等^[143]研究指出, HULIS 尤其是高分子量和芳香性 HULIS 可能是与大气重金属离子结合的主要物质, 其相互作用强度与

金属离子的种类和浓度有关。Fan 等^[144]研究发现, Cu^{2+} 的加入会使生物质燃烧源 BrC 的吸光度增加, 并指出 BrC 中芳香类物质具有与 Cu^{2+} 结合的亲和力, 且这种结合作用与其中的含氧官能团 (如 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{OH}$) 有关。此外, pH 条件会影响 Cu^{2+} 的结合作用, pH 值升高会削弱质子对 Cu^{2+} 结合到有机物上的竞争, 以及引起酸性官能团的脱质子化, 均可增强 Cu^{2+} 结合的亲和力。然而, 迄今为止, 针对大气环境中 BrC 与金属离子结合作用的研究报道尚十分有限。金属离子与大气 BrC 结合的作用机制, 以及这种结合作用对 BrC 吸光特性的影响亟需深入研究。

3 结 论

综上所述, 大气中 BrC 来源复杂, 包括生物质燃烧源、燃煤源、机动车尾气源等一次排放源, 以及均相或非均相反应等二次生成, 不同来源的 BrC 因其组分差异表现出不同的吸光特性。BrC 由源排放到大气中, 经过大气老化过程产生光增强和光漂白等现象。此外, 颗粒中并存金属离子的结合作用, 也可能是导致不同环境中 BrC 吸光特性差异的一个重要因素。本文总结了近年来实验室与外场观测研究中涉及的 BrC 光学特性的影响因素, 综述了目前对 BrC 来源、组成、大气过程、pH 条件以及共存金属离子等潜在影响因素及作用机制的现有认识, 结合水体、土壤等其他环境介质的相关研究发现及现有大气环境研究中存在的不足, 对未来 BrC 吸光特性影响因素的研究方向提出以下建议与展望:

1) 加强高时空分辨率的外场观测, 深入探究真实大气环境下 BrC 的演变规律与相关机制。现有针对 BrC 老化过程的研究主要集中于实验室模拟, 外场观测研究相对较少。然而, 实验室体系中反应物种类、反应物浓度以及反应条件等有别于真实复杂的大气环境; 针对实际大气中 BrC 化学组成与光学性质等随大气过程的演变规律及演变机制的认识仍十分有限。因此, 未来亟需开展实际大气环境中 BrC 老化过程及老化过程中吸光物质及吸光特性演变规律与演变机制的研究。

2) 已有研究表明, pH 条件变化会影响 BrC 的光吸收, 然而, 相关研究还相对较少, 作用机制尚不十分明确。关于并存金属离子影响的认识仍主要建立在水体有机物的相关研究基础上, 金属离子对大气环境中 BrC 吸光特性的影响与作用机制鲜有报道。已有研究表明, pH 值和金属离子浓度变化均会使一些有机物中发色团结构发生去质子化等变化。因此, 未来可针对 pH 条件、金属离子等对 BrC 吸光特性的影响及作用机制, 以及二者作用过程中可能存在的共性及相互影响开展深入探究。

3) 加强对 BrC 中特定吸光组分的识别研究。已有研究表明, 不同来源的 BrC 发色团存在差异; 同时, 无论是大气过程还是 pH 条件改变引起 BrC 光学特性的变化, 本质上均是由某一组分或某一类发色团结构的改变引起。然而, 目前已鉴定 BrC 组成对 BrC 总吸光的解释程度仍十分有限, BrC 发色团组分的鉴定技术仍有待发展与完善。因此, 加强 BrC 吸光组分的分析检测技术及发色团物质的识别程度, 是探究其光学特性及各影响因素作用机制的关键。

参考文献:

- [1] Andreae M O, Gelencsér A. Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006, 6(10): 3131-3148.
- [2] Laskin A, Laskin J, Nizkorodov S A. Chemistry of atmospheric brown carbon [J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(10): 4335-4382.

- [3] Huang R J, Yang L, Cao J J, *et al.* Brown carbon aerosol in urban Xi'an, northwest China: The composition and light absorption properties [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(12): 6825-6833.
- [4] Zhu C S, Qu Y, Zhou Y, *et al.* High light absorption and radiative forcing contributions of primary brown carbon and black carbon to urban aerosol [J]. *Gondwana Research*, 2021, 90: 159-164.
- [5] Lin G X, Penner J E, Flanner M G, *et al.* Radiative forcing of organic aerosol in the atmosphere and on snow: Effects of SOA and brown carbon [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2014, 119(12): 7453-7476.
- [6] Brown H, Liu X H, Feng Y, *et al.* Radiative effect and climate impacts of brown carbon with the community atmosphere model (CAM5) [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, 18(24): 17745-17768.
- [7] Du Z Y, He K B, Cheng Y, *et al.* A yearlong study of water-soluble organic carbon in Beijing II: Light absorption properties [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, 89: 235-241.
- [8] Hecobian A, Zhang X, Zheng M, *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.
- [9] Mo Y Z, Li J, Liu J W, *et al.* The influence of solvent and pH on determination of the light absorption properties of water-soluble brown carbon [J]. *Atmospheric Environment*, 2017, 161: 90-98.
- [10] Shen Z X, Zhang Q, Cao J J, *et al.* Optical properties and possible sources of brown carbon in PM_{2.5} over Xi'an, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2017, 150: 322-330.
- [11] Han H, Kim G, Seo H, *et al.* Significant seasonal changes in optical properties of brown carbon in the midlatitude atmosphere [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2020, 20(5): 2709-2718.
- [12] Choudhary V, Singh G K, Gupta T, *et al.* Absorption and radiative characteristics of brown carbon aerosols during crop residue burning in the source region of Indo-Gangetic Plain [J]. *Atmospheric Research*, 2021, 249: 105285.
- [13] Kasthuriarachchi N Y, Rivellini L H, Adam M G, *et al.* Light absorbing properties of primary and secondary brown carbon in a tropical urban environment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(17): 10808-10819.
- [14] Li M, Fan X J, Zhu M B, *et al.* Abundance and light absorption properties of brown carbon emitted from residential coal combustion in China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(2): 595-603.
- [15] Fan X J, Li M J, Cao T, *et al.* Optical properties and oxidative potential of water- and alkaline-soluble brown carbon in smoke particles emitted from laboratory simulated biomass burning [J]. *Atmospheric Environment*, 2018, 194: 48-57.
- [16] Dasari S, Andersson A, Bikkina S, *et al.* Photochemical degradation affects the light absorption of water-soluble brown carbon in the south Asian outflow [J]. *Science Advances*, 2019, 5(1): eaau8066.
- [17] Wang X, Heald C L, Liu J M, *et al.* Exploring the observational constraints on the simulation of brown carbon [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, 18(2): 635-653.
- [18] Yan C Q, Zheng M, Zhang Y H. Research progress and direction of atmospheric brown carbon [J]. *Environmental Science*, 2014, 35(11): 4404-4414.
闫才青, 郑玫, 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.
- [19] Zhi G R, Cai J, Yang J C, *et al.* Origin, properties, measurement and emission estimation of brown carbon aerosols [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2015, 28(12): 1797-1814.
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.
- [20] Yan J P, Wang X P, Gong P, *et al.* Review of brown carbon aerosols: recent progress and perspectives [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 634: 1475-1485.
- [21] Guan D J, Shen Z X, Chen Q C. Formation and elimination of brown carbon aerosol: A review [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(10): 2812-2822.
关东杰, 沈振兴, 陈庆彩. 棕碳气溶胶的生成机制研究进展 [J]. *环境化学*, 2020, 39(10): 2812-2822.

- [22] Wang Y J, Hu M, Li X, *et al.* Chemical composition, sources and formation mechanisms of particulate brown carbon in the atmosphere [J]. *Progress in Chemistry*, 2020, 32(5): 627-641.
王玉珏, 胡敏, 李晓, 等. 大气颗粒物中棕色碳的化学组成、来源和生成机制 [J]. *化学进展*, 2020, 32(5): 627-641.
- [23] Liu D T, He C L, Schwarz J P, *et al.* Lifecycle of light-absorbing carbonaceous aerosols in the atmosphere [J]. *Npj Climate and Atmospheric Science*, 2020, 3: 40.
- [24] Jiang H X, Li J, Tang J, *et al.* Applications of high resolution mass spectrometry in the studies of brown carbon [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2018, 46(10): 1528-1538.
姜鸿兴, 李军, 唐娇, 等. 高分辨质谱技术在大气棕色碳研究中的应用 [J]. *分析化学*, 2018, 46(10): 1528-1538.
- [25] Wang L, Jin W J, Zhi G R, *et al.* Research progress of determination methods of atmospheric brown carbon [J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2020, 10(3): 346-361.
王镭, 靳文静, 支国瑞, 等. 大气棕色碳测定方法研究进展 [J]. *环境工程技术学报*, 2020, 10(3): 346-361.
- [26] Wang J P, Nie W, Cheng Y F, *et al.* Light absorption of brown carbon in Eastern China based on 3-year multi-wavelength aerosol optical property observations and an improved absorption Ångström exponent segregation method [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, 18(12): 9061-9074.
- [27] Chen Y J, Bond T C. Light absorption by organic carbon from wood combustion [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, 10(4): 1773-1787.
- [28] Yuan J F, Huang X F, Cao L M, *et al.* Light absorption of brown carbon aerosol in the PRD region of China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, 16(3): 1433-1443.
- [29] Cheng Z Z, Atwi K M, Yu Z H, *et al.* Evolution of the light-absorption properties of combustion brown carbon aerosols following reaction with nitrate radicals [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2020, 54(7): 849-863.
- [30] Olson M R, Victoria Garcia M, Robinson M A, *et al.* Investigation of black and brown carbon multiple-wavelength-dependent light absorption from biomass and fossil fuel combustion source emissions [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2015, 120(13): 6682-6697.
- [31] 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 α -pinene [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2010, 115(D24): D24204.
- [32] Bluvshstein N, Lin P, Flores J M, *et al.* Broadband optical properties of biomass-burning aerosol and identification of brown carbon chromophores [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2017, 122(10): 5441-5456.
- [33] Massabò D, Bernardoni V, Bove M C, *et al.* A multi-wavelength optical set-up for the characterization of carbonaceous particulate matter [J]. *Journal of Aerosol Science*, 2013, 60: 34-46.
- [34] Massabò D, Caponi L, Bernardoni V, *et al.* Multi-wavelength optical determination of black and brown carbon in atmospheric aerosols [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, 108: 1-12.
- [35] Sun J Z, Zhi G R, Hitzenberger R, *et al.* Emission factors and light absorption properties of brown carbon from household coal combustion in China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, 17(7): 4769-4780.
- [36] Sun J Z, Zhang Y Z, Zhi G R, *et al.* Brown carbon's emission factors and optical characteristics in household biomass burning: Developing a novel algorithm for estimating the contribution of brown carbon [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2021, 21(4): 2329-2341.
- [37] Li S, Zhu M, Yang W Q, *et al.* Filter-based measurement of light absorption by brown carbon in PM_{2.5} in a megacity in south China [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 633: 1360-1369.
- [38] Zhang X L, Lin Y H, Surratt 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.

- [39] Satish R, Shamjad P, Thamban N, *et al.* Temporal characteristics of brown carbon over the central Indo-Gangetic Plain [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(12): 6765-6772.
- [40] Washenfelder R A, Attwood A R, Brock C A, *et al.* Biomass burning dominates brown carbon absorption in the rural south-eastern United States [J]. *Geophysical Research Letters*, 2015, 42(2): 653-664.
- [41] 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.
- [42] Rana A, Dey S, Rawat P, *et al.* Optical properties of aerosol brown carbon (BrC) in the eastern Indo-Gangetic Plain [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 716: 137102.
- [43] Kim H, Kim J Y, Jin H C, *et al.* Seasonal variations in the light-absorbing properties of water-soluble and insoluble organic aerosols in Seoul, Korea [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, 129: 234-242.
- [44] Du Z Y, He K B, Cheng Y, *et al.* A yearlong study of water-soluble organic carbon in Beijing I: Sources and its primary vs. secondary nature [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, 92: 514-521.
- [45] Liu J W, Mo Y Z, Ding P, *et al.* Dual carbon isotopes (^{14}C and ^{13}C) and optical properties of WSOC and HULIS-C during winter in Guangzhou, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 633: 1571-1578.
- [46] Li J J, Zhang Q, Wang G H, *et al.* Optical properties and molecular compositions of water-soluble and water-insoluble brown carbon (BrC) aerosols in northwest China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2020, 20(8): 4889-4904.
- [47] Yuan W, Huang R J, Yang L, *et al.* Characterization of the light-absorbing properties, chromophore composition and sources of brown carbon aerosol in Xi'an, northwestern China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2020, 20(8): 5129-5144.
- [48] Chen Y F, Xie X C, Shi Z, *et al.* Brown carbon in atmospheric fine particles in Yangzhou, China: Light absorption properties and source apportionment [J]. *Atmospheric Research*, 2020, 244: 105028.
- [49] Chen Y F, Ge X L, Chen H, *et al.* Seasonal light absorption properties of water-soluble brown carbon in atmospheric fine particles in Nanjing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2018, 187: 230-240.
- [50] Xie X C, Chen Y F, Nie D Y, *et al.* Light-absorbing and fluorescent properties of atmospheric brown carbon: A case study in Nanjing, China [J]. *Chemosphere*, 2020, 251: 126350.
- [51] Wen H, Zhou Y, Xu X Y, *et al.* Water-soluble brown carbon in atmospheric aerosols along the transport pathway of Asian dust: Optical properties, chemical compositions, and potential sources [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 789: 147971.
- [52] Park S, Yu G H, and Lee S. Optical absorption characteristics of brown carbon aerosols during the KORUS-AQ campaign at an urban site [J]. *Atmospheric Research*, 2018, 203: 16-27.
- [53] Soleimanian E, Mousavi A, Taghvaei S, *et al.* Impact of secondary and primary particulate matter (PM) sources on the enhanced light absorption by brown carbon (BrC) particles in central Los Angeles [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 705: 135902.
- [54] Liu J, Bergin M H., Guo H Y, *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(24): 12389-12404.
- [55] Cheng Y, He K B, Zheng M, *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.
- [56] Yan C Q, Zheng M, Sullivan A P, *et al.* Chemical characteristics and light-absorbing property of water-soluble organic carbon in Beijing: Biomass burning contributions [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, 121: 4-12.
- [57] Lei Y L, Shen Z X, Zhang T, *et al.* High time resolution observation of $\text{PM}_{2.5}$ brown carbon over Xi'an in northwestern China: Seasonal variation and source apportionment [J]. *Chemosphere*, 2019, 237: 124530.
- [58] Chen D, Zhao Y, Lyu R T, *et al.* Seasonal and spatial variations of optical properties of light absorbing carbon and its influencing factors in a typical polluted city in Yangtze River Delta, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2019, 199: 45-54.

- [59] Srinivas B, Rastogi N, Sarin M M, *et al.* Mass absorption efficiency of light absorbing organic aerosols from source region of paddy-residue burning emissions in the Indo-Gangetic Plain [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, 125: 360-370.
- [60] Li X R, Yang Y, Liu S Q, *et al.* Light absorption properties of brown carbon (BrC) in autumn and winter in Beijing: Composition, formation and contribution of nitrated aromatic compounds [J]. *Atmospheric Environment*, 2020, 223: 117289.
- [61] Cheng Y, He K B, Du Z Y, *et al.* The characteristics of brown carbon aerosol during winter in Beijing [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, 127: 355-364.
- [62] Dey S, Mukherjee A, Polana A J, *et al.* Brown carbon aerosols in the Indo-Gangetic Plain outflow: Insights from excitation emission matrix (EEM) fluorescence spectroscopy [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2021, 23(5): 745-755.
- [63] Huang R J, Yang L, Shen J C, *et al.* Water-insoluble organics dominate brown carbon in wintertime urban aerosol of China: Chemical characteristics and optical properties [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(13): 7836-7847.
- [64] Wu G, Ram K, Fu P Q, *et al.* Water-soluble brown carbon in atmospheric aerosols from Godavari (Nepal), a regional representative of south Asia [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(7): 3471-3479.
- [65] 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.
- [66] Zhang T, Shen Z X, Zeng Y L, *et al.* Light absorption properties and molecular profiles of HULIS in PM_{2.5} emitted from biomass burning in traditional "Heated Kang" in northwest China [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 776: 146014.
- [67] Huo Y Q, Li M, Jiang M H, *et al.* Light absorption properties of HULIS in primary particulate matter produced by crop straw combustion under different moisture contents and stacking modes [J]. *Atmospheric Environment*, 2018, 191: 490-499.
- [68] Song J Z, Li M J, Jiang B, *et al.* Molecular characterization of water-soluble humic like substances in smoke particles emitted from combustion of biomass materials and coal using ultrahigh-resolution electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(5): 2575-2585.
- [69] Xie M, Chen X, Hays M D, *et al.* Light absorption of secondary organic aerosol: Composition and contribution of nitroaromatic compounds [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(20): 11607-11616.
- [70] Zhong M, Jang M. Light absorption coefficient measurement of SOA using a UV-Visible spectrometer connected with an integrating sphere [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, 45(25): 4263-4271.
- [71] Li C, He Q, Hettiyadura A P S, *et al.* Formation of secondary brown carbon in biomass burning aerosol proxies through NO₃ radical reactions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(3): 1395-1405.
- [72] Zhang Q, Shen Z, Zhang L, *et al.* Investigation of primary and secondary particulate brown carbon in two Chinese cities of Xi'an and Hong Kong in wintertime [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(7): 3803-3813.
- [73] Xie M J, Hays M D, Holder A L. Light-absorbing organic carbon from prescribed and laboratory biomass burning and gasoline vehicle emissions [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 7318.
- [74] Hu Z F, Kang S C, Li C L, *et al.* Light absorption of biomass burning and vehicle emission-sourced carbonaceous aerosols of the Tibetan Plateau [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(18): 15369-15378.
- [75] Yan C Q, Zheng M, Bosch C, *et al.* Important fossil source contribution to brown carbon in Beijing during winter [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 43182.
- [76] Xie M J, Chen X, Hays M D, *et al.* Composition and light absorption of N-containing aromatic compounds in organic aerosols from laboratory biomass burning [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, 19(5): 2899-2915.
- [77] Fan X J, Wei S Y, Zhu M B, *et al.* Comprehensive characterization of humic-like substances in smoke PM_{2.5} emitted from the combustion of biomass materials and fossil fuels [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, 16(20): 13321-13340.
- [78] Park S S, Yu J. Chemical and light absorption properties of humic-like substances from biomass burning emissions under controlled combustion experiments [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, 136: 114-122.

- [79] Ray D, Singh S, Ghosh S K, *et al.* Dynamic response of light absorption by PM_{2.5} bound water-soluble organic carbon to heterogeneous oxidation [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2019, 53(12): 1404-1414.
- [80] Tang J, Li J, Su T, *et al.* Molecular compositions and optical properties of dissolved brown carbon in biomass burning, coal combustion, and vehicle emission aerosols illuminated by excitation emission matrix spectroscopy and Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry analysis [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2020, 20(4): 2513-2532.
- [81] Lei Y L, Shen Z X, Zhang T, *et al.* Optical source profiles of brown carbon in size-resolved particulate matter from typical domestic biofuel burning over Guanzhong Plain, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 622/623: 244-251.
- [82] Ni H, Huang R J, Pieber S M, *et al.* Brown carbon in primary and aged coal combustion emission [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(9): 5701-5710.
- [83] Jiang H H, Frie A L, Lavi A, *et al.* Brown carbon formation from nighttime chemistry of unsaturated heterocyclic volatile organic compounds [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2019, 6(3): 184-190.
- [84] Vidović K, Kroflič A, Šala M, *et al.* Aqueous-phase brown carbon formation from aromatic precursors under sunlight conditions [J]. *Atmosphere*, 2020, 11(2): 131.
- [85] Mayorga R J, Zhao Z X, Zhang H F. Formation of secondary organic aerosol from nitrate radical oxidation of phenolic VOCs: Implications for nitration mechanisms and brown carbon formation [J]. *Atmospheric Environment*, 2021, 244: 117910.
- [86] Phillips S M, Smith G D. Light absorption by charge transfer complexes in brown carbon aerosols [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2014, 1(10): 382-386.
- [87] Kiss G, Varga B, Galambos I, *et al.* Characterization of water-soluble organic matter isolated from atmospheric fine aerosol [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2002, 107(D21): 8339.
- [88] Mayol-Bracero O L, Guyon P, Graham B, *et al.* Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia 2. Apportionment of the chemical composition and importance of the polyacidic fraction [J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 2002, 107(D20): 8091.
- [89] Mo Y Z, Li J, Jiang B, *et al.* Sources, compositions, and optical properties of humic-like substances in Beijing during the 2014 APEC summit: Results from dual carbon isotope and Fourier-transform ion cyclotron resonance mass spectrometry analyses [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 239: 322-331.
- [90] Wu G M, Wan X, Gao S P, *et al.* Humic-like substances (HULIS) in aerosols of central Tibetan Plateau (Nam Co, 4730 m asl): Abundance, light absorption properties, and sources [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(13): 7203-7211.
- [91] Wang Y, Hu M, Lin P, *et al.* Enhancement in particulate organic nitrogen and light absorption of humic-like substances over Tibetan Plateau due to long-range transported biomass burning emissions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(24): 14222-14232.
- [92] Lin P, Aiona P K, Li Y, *et al.* Molecular characterization of brown carbon in biomass burning aerosol particles [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(21): 11815-11824.
- [93] Lin P, Bluvshstein N, Rudich Y, *et al.* Molecular chemistry of atmospheric brown carbon inferred from a nationwide biomass burning event [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(20): 11561-11570.
- [94] Wu G M, Fu P Q, Ram K, *et al.* Fluorescence characteristics of water-soluble organic carbon in atmospheric aerosol [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 268: 115906.
- [95] Fleming L T, Lin P, Laskin A, *et al.* Molecular composition of particulate matter emissions from dung and brushwood burning household cookstoves in Haryana, India [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, 18(4): 2461-2480.
- [96] Desyaterik Y, Sun Y L, Shen X H, *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.
- [97] Chen J Y, Rodriguez E, Jiang H H, *et al.* Time-dependent density functional theory investigation of the UV-vis spectra of organonitrogen chromophores in brown carbon [J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2020, 4(2): 311-320.

- [98] Kuang Y, Shang J, Chen Q C. Effect of ozone aging on light absorption and fluorescence of brown carbon in soot particles: The important role of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 413: 125406.
- [99] Hettiyadura A P S, Garcia V, Li C L, *et al.* Chemical composition and molecular-specific optical properties of atmospheric brown carbon associated with biomass burning [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(4): 2511-2521.
- [100] Bai Z, Zhang L Y, Cheng Y, *et al.* Water/methanol-insoluble brown carbon can dominate aerosol-enhanced light absorption in port cities [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(23): 14889-14898.
- [101] Fleming L T, Lin P, Roberts J M, *et al.* Molecular composition and photochemical lifetimes of brown carbon chromophores in biomass burning organic aerosol [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2020, 20(2): 1105-1129.
- [102] Mohr C, Lopez-Hilfiker F D, Zotter P, *et al.* Contribution of nitrated phenols to wood burning brown carbon light absorption in Detling, United Kingdom during winter time [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(12): 6316-6324.
- [103] Lin P, Laskin J, Nizkorodov S A, *et al.* Revealing brown carbon chromophores produced in reactions of methylglyoxal with ammonium sulfate [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(24): 14257-14266.
- [104] Lin P, Liu J, Shilling J E, *et al.* Molecular characterization of brown carbon (BrC) chromophores in secondary organic aerosol generated from photo-oxidation of toluene [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(36): 23312-23325.
- [105] Teich M, Pinxteren D, Wang M, *et al.* Contributions of nitrated aromatic compounds to the light absorption of water-soluble and particulate brown carbon in different atmospheric environments in Germany and China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, 17(3): 1653-1672.
- [106] Wang Y, Hu M, Lin P, *et al.* Molecular characterization of nitrogen-containing organic compounds in humic-like substances emitted from straw residue burning [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(11): 5951-5961.
- [107] Yan C Q, Zheng M, Desyaterik Y, *et al.* Molecular characterization of water-soluble brown carbon chromophores in Beijing, China [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2020, 125(15): e2019JD032018.
- [108] Li X, Hu M, Wang Y J, *et al.* Links between the optical properties and chemical compositions of brown carbon chromophores in different environments: Contributions and formation of functionalized aromatic compounds [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 786: 147418.
- [109] Yang J W, Au W C, Law H, *et al.* Formation and evolution of brown carbon during aqueous-phase nitrate-mediated photooxidation of guaiacol and 5-nitroguaiacol [J]. *Atmospheric Environment*, 2021, 254: 118401.
- [110] Yuan W, Huang R J, Yang L, *et al.* Measurement report: PM_{2.5}-bound nitrated aromatic compounds in Xi'an, Northwest China—seasonal variations and contributions to optical properties of brown carbon [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2021, 21(5): 3685-3697.
- [111] Zhong M, Jang M. Dynamic light absorption of biomass-burning organic carbon photochemically aged under natural sunlight [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, 14(3): 1517-1525.
- [112] Wong J P S, Nenes A, Weber R J. Changes in light absorptivity of molecular weight separated brown carbon due to photolytic aging [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(15): 8414-8421.
- [113] Zhao R, Lee A K Y, Huang L, *et al.* Photochemical processing of aqueous atmospheric brown carbon [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, 15(11): 6087-6100.
- [114] Hems R F, Abbatt J P D. Aqueous phase photo-oxidation of brown carbon nitrophenols: Reaction kinetics, mechanism, and evolution of light absorption [J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2018, 2(3): 225-234.
- [115] Schnitzler E G, Abbatt J P D. Heterogeneous OH oxidation of secondary brown carbon aerosol [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, 18(19): 14539-14553.
- [116] Li C L, He Q F, Schade J, *et al.* Dynamic changes in optical and chemical properties of tar ball aerosols by atmospheric photochemical aging [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, 19(1): 139-163.

- [117] Fan X J, Cao T, Yu X F, *et al.* The evolutionary behavior of chromophoric brown carbon during ozone aging of fine particles from biomass burning [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2020, 20(8): 4593-4605.
- [118] Fan X J, Yu X F, Wang Y, *et al.* The aging behaviors of chromophoric biomass burning brown carbon during dark aqueous hydroxyl radical oxidation processes in laboratory studies [J]. *Atmospheric Environment*, 2019, 205: 9-18.
- [119] Hems R F, Schnitzler E G, Bastawrous M, *et al.* Aqueous photoreactions of wood smoke brown carbon [J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2020, 4(7): 1149-1160.
- [120] Saleh R, Hennigan C J, McMeeking G R, *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.
- [121] Forrister H, Liu J M, Scheuer E, *et al.* Evolution of brown carbon in wildfire plumes [J]. *Geophysical Research Letters*, 2015, 42(11): 4623-4630.
- [122] Sumlin B J, Pandey A, Walker M J, *et al.* Atmospheric photooxidation diminishes light absorption by primary brown carbon aerosol from biomass burning [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2017, 4(12): 540-545.
- [123] Harrison A W, Waterson A M, de Bruyn W J. Spectroscopic and photochemical properties of secondary brown carbon from aqueous reactions of methylglyoxal [J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2020, 4(5): 762-773.
- [124] Baboomian V J, Gu Y R, Nizkorodov S A. Photodegradation of secondary organic aerosols by long-term exposure to solar actinic radiation [J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2020, 4(7): 1078-1089.
- [125] Lee H J, Aiona P K, Laskin A, *et al.* Effect of solar radiation on the optical properties and molecular composition of laboratory proxies of atmospheric brown carbon [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(17): 10217-10226.
- [126] Aiona P K, Lee H J, Leslie R, *et al.* Photochemistry of products of the aqueous reaction of methylglyoxal with ammonium sulfate [J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2017, 1(8): 522-532.
- [127] Sareen N, Moussa S G, McNeill V F. Photochemical aging of light-absorbing secondary organic aerosol material [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2013, 117(14): 2987-2996.
- [128] Kuang Y, Shang J. Changes in light absorption by brown carbon in soot particles due to heterogeneous ozone aging in a smog chamber [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 266: 115273.
- [129] Wong J P S, Tsagkaraki M, Tsiodra I, *et al.* Atmospheric evolution of molecular-weight-separated brown carbon from biomass burning [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, 19(11): 7319-7334.
- [130] Ray D, Ghosh S K, Raha S. Impacts of some co-dissolved inorganics on in-cloud photochemistry of aqueous brown carbon [J]. *Atmospheric Environment*, 2020, 223: 117250.
- [131] Dryer D J, Korshin G V, Fabbicino M. In situ examination of the protonation behavior of fulvic acids using differential absorbance spectroscopy [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(17): 6644-6649.
- [132] Pace M L, Reche I, Cole J J, *et al.* pH change induces shifts in the size and light absorption of dissolved organic matter [J]. *Biogeochemistry*, 2011, 108(1/2/3): 109-118.
- [133] Heighton L P, Schmidt W F. Probing the pH dependent optical properties of aquatic, terrestrial and microbial humic substances by sodium borohydride reduction [J]. *Journal of Geography and Geology*, 2014, 6(3): 214-227.
- [134] Phillips S M, Bellcross A D, Smith G D. Light absorption by brown carbon in the southeastern United States is pH-dependent [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(12): 6782-6790.
- [135] Hinrichs R Z, Buczek P, Trivedi J J. Solar absorption by aerosol-bound nitrophenols compared to aqueous and gaseous nitrophenols [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(11): 5661-5667.
- [136] Yan M Q, Dryer D, Korshin G V, *et al.* In situ study of binding of copper by fulvic acid: Comparison of differential absorbance data and model predictions [J]. *Water Research*, 2013, 47(2): 588-596.

- [137] Yan M Q, Benedetti M F, Korshin G V. Study of iron and aluminum binding to Suwannee River fulvic acid using absorbance and fluorescence spectroscopy: Comparison of data interpretation based on NICA-Donnan and Stockholm humic models [J]. *Water Research*, 2013, 47(14): 5439-5446.
- [138] Gao Y, Yan M Q, Korshin G. Effects of calcium on the chromophores of dissolved organic matter and their interactions with copper [J]. *Water Research*, 2015, 81: 47-53.
- [139] Gao Y, Yan M Q, and Korshin G V. Effects of ionic strength on the chromophores of dissolved organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(10): 5905-5912.
- [140] Yan M Q, Lu Y J, Gao Y, *et al.* In-situ investigation of interactions between magnesium ion and natural organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(14): 8323-8329.
- [141] Yan M Q, Luo T T, Li N, *et al.* Monitoring the kinetics of reactions between natural organic matter and Al(III) ions using differential absorbance spectra [J]. *Chemosphere*, 2019, 235: 220-226.
- [142] Yan M Q, Han X Z, and Zhang C Y. Investigating the features in differential absorbance spectra of NOM associated with metal ion binding: A comparison of experimental data and TD-DFT calculations for model compounds [J]. *Water Research*, 2017, 124: 496-503.
- [143] Wang X B, Qin Y Y, Qin J J, *et al.* The interaction laws of atmospheric heavy metal ions and water-soluble organic compounds in PM_{2.5} based on the excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 402: 123497.
- [144] Fan X J, Liu C, Yu X F, *et al.* Insight into binding characteristics of copper(II) with water-soluble organic matter emitted from biomass burning at various pH values using EEM-PARAFAC and two-dimensional correlation spectroscopy analysis [J]. *Chemosphere*, 2021, 278: 130439.