

泰山大气棕色碳的光吸收特性、吸光贡献及影响因素

董书伟¹, 王新锋^{1*}, 张君¹, 李洪勇¹, 李卫军²,
李敏¹, 顾蓉蓉¹, 蒋莹¹, 单业¹, 高晓梅³,
刘恒德⁴, 国兆新⁴, 薛丽坤¹, 王文兴¹

(1. 山东大学 环境研究院, 山东 青岛 266237; 2. 浙江大学 地球科学学院, 浙江 杭州 310007; 3. 济南大学 水利与环境学院, 山东 济南 250022; 4. 山东省泰山气象站, 山东 泰安 271000)

摘要: 棕色碳是大气气溶胶中重要的吸光性物质, 会影响大气光化学过程、改变区域气候。本次研究于 2017 年冬季和 2018 年春季在泰山顶采集了大气细颗粒物(PM_{2.5})样品, 在实验室测定了样品中棕色碳和黑碳的光吸收系数, 并测定了棕色碳成分硝基苯酚类化合物的含量。测定结果表明, 泰山冬、春两季 PM_{2.5} 样品中棕色碳的平均吸收系数 Abs₃₆₅ 分别为(4.61±2.42) Mm⁻¹和(2.38±0.98) Mm⁻¹, 质量吸收效率 MAE₃₆₅ 分别为(0.72±0.12) m²/g 和(0.52±0.24) m²/g, 棕色碳在 365 nm 处的吸收系数分别占碳质气溶胶总吸收系数的(32±7)%和(20±9)%。通过对比与相关性分析, 发现泰山周边地区人为活动对泰山顶上棕色碳的光学特性有重要影响, 泰山冬季受邻近区域煤炭燃烧活动影响很大, 排放的大量一次有机物增强了棕色碳的吸光能力和吸收系数, 导致泰山冬季棕色碳的吸收系数与吸光贡献显著高于春季。根据测定结果, 泰山冬、春两季硝基苯酚类化合物在 365 nm 处对棕色碳吸收系数的贡献分别为(3.5±1.2)%和(2.5±1.0)%, 其中在紫外和紫光区域 4-硝基酚的吸光贡献最大, 而在 420~450 nm 的蓝光区域 4-甲基-2,6 二硝基酚的贡献最大。硝基苯酚类化合物的吸光贡献相对较小, 说明泰山棕色碳的吸光作用大部分来自于其他有机成分, 将来有待进一步的识别和评估。

关键词: 棕色碳; 吸收系数; 吸光贡献; 硝基苯酚类化合物; 泰山

中图分类号: P593; X513 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2020)03-0262-11

DOI: 10.19700/j.0379-1726.2020.01.011

Light absorption properties, absorption contributions, and the influencing factors of atmospheric brown carbon on Mount Tai

DONG Shu-wei¹, WANG Xin-feng^{1*}, ZHANG Jun¹, LI Hong-yong¹, LI Wei-jun²,
LI Min¹, GU Rong-rong¹, JIANG Ying¹, SHAN Ye¹, GAO Xiao-mei³,
LIU Heng-de⁴, GUO Zhao-xin⁴, XUE Li-kun¹ and WANG Wen-xing¹

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

2. School of Earth Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310007, China;

3. School of Water Conservancy and Environment, University of Jinan, Jinan 250022, China;

4. Taishan Meteorological Station of Shandong Province, Taian 271000, China

Abstract: Brown carbon (BrC) is a kind of important light-absorbing compounds in atmospheric aerosols. It has significant effects on atmospheric photochemical reactions and regional climate change. In this study, samples of fine particulate matters (PM_{2.5}) were collected in the winter of 2017 and the spring of 2018 at the summit of Mount Tai. The light absorption coefficients of brown carbon and black carbon in the samples were measured in a laboratory and the concentrations of nitrated phenols, a major component of brown carbon, were also determined. The measurement results show that the average values of light absorption coefficients at 365 nm for brown carbon in PM_{2.5} during winter and spring on Mount Tai were (4.61±2.42) Mm⁻¹ and (2.38±0.98) Mm⁻¹, respectively and

收稿日期(Received): 2019-10-07; 改回日期(Revised): 2019-10-28; 接受日期(Accepted): 2019-11-06

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC0200500); 国家自然科学基金项目(41775118, 21607054)

作者简介: 董书伟(1995-), 男, 硕士研究生, 环境科学与工程专业。E-mail: shuweidong@outlook.com

* 通讯作者(Corresponding author): WANG Xin-feng, E-mail: xinfengwang@sdu.edu.cn; Tel: +86-532-58631963

the mass absorption efficiencies at 365 nm were (0.72 ± 0.12) m^2/g and (0.52 ± 0.24) m^2/g , respectively. The contributions of the absorption coefficient of brown carbon at 365 nm to the total light absorption of carbonaceous aerosols in winter and spring reached $(32\pm 7)\%$ and $(20\pm 9)\%$, respectively. Based on comparison and correlation analyses, it was found that anthropogenic activities from the surrounding areas had considerable influences on the optical properties of brown carbon at the summit of Mount Tai. Particularly, coal combustion processes in adjacent regions strongly affected the brown carbon on Mount Tai in winter. A large amount of primary organic matters released from coal combustion enhanced the light absorption efficiency and the light absorption coefficient of brown carbon and led to substantially higher absorption coefficients and absorption contributions of brown carbon in winter than in spring on Mount Tai. According to the determination results, the contributions of nitrated phenols to the absorption coefficients of brown carbon at 365 nm in winter and spring were $(3.5\pm 1.2)\%$ and $(2.5\pm 1.0)\%$, respectively. Among the 12 nitrated phenolic compounds, 4-nitrophenol was identified as the largest contributor in the ultraviolet and violet regions, whereas 4-methyl-2,6-dinitrophenol had the largest contribution at a wavelength of 420-450 nm in the blue region. The contribution of nitrated phenols was relatively small, indicating that most brown carbon light absorption came from other organic components, which require further identification and evaluation in the future.

Key words: brown carbon; absorption coefficient; light absorption contribution; nitrated phenols; Mount Tai

0 引 言

大气气溶胶具有显著的光学效应,不仅能够减少到达地面的太阳辐射、降低大气能见度^[1-2],还会影响大气光化学过程、改变区域气候^[3]。一般而言,黑碳(black carbon, BC)是大气气溶胶中最主要的吸光物质,其光吸收能力仅次于温室气体 CO_2 且与 CH_4 相当^[4]。早期的全球辐射模型通常认为有机碳(organic carbon, OC)仅具有光散射作用^[5],但近二十年的大量研究表明,部分有机碳具有光吸收能力,因其颜色呈现棕色而被称为棕色碳(brown carbon, BrC)^[3]。棕色碳对太阳辐射的直接吸收可导致大气增温,而且随着海拔高度增加棕色碳相对于黑碳的增温效应变得更强,其光吸收作用可显著影响高海拔地区的大气光化学反应和成云降雨^[6-8]。大气棕色碳不仅来自于生物质与化石燃料燃烧的一次排放,还来源于有机物的二次生成与老化,由于棕色碳来源众多^[9-12]、化学成分复杂^[13-16],典型地区棕色碳的光学特性以及人为活动的影响已成为当前大气科学领域的研究热点之一。

质量吸收效率(mass absorption efficiency, MAE)和吸收系数(absorption coefficient, Abs)是用于评估棕色碳辐射强迫的两个重要光学参数。以往研究指出,棕色碳的质量吸收效率和吸收系数呈现显著的季节差异和区域特征,不同来源的棕色碳的光学性质有明显区别。例如,在美国和亚洲东部开展的观

测研究表明,气溶胶提取液中 365 nm 处棕色碳 MAE_{365} 的范围约为 $0.1\sim 2.6$ m^2/g ^[17-20],而实验室模拟研究指出,生物质以及煤炭燃烧产生的棕色碳 MAE_{365} 相对较高($0.9\sim 4.1$ m^2/g)^[21-22]。在许多地区(特别是东亚)的冬季,由于供暖导致煤炭和生物质燃料的消耗量大幅增加,因此冬季棕色碳的质量吸收效率往往最高^[15,23,24];而在夏季,光化学反应活性强,且挥发性有机物转化生成的二次棕色碳的吸光能力较弱^[23,25],因此夏季棕色碳的质量吸收效率一般较低。此外,由于化石燃料与生物质燃烧排放了大量的棕色碳物质,东亚、南亚地区棕色碳的质量吸收效率显著高于欧洲、北美地区,而且人口与工业密集城市地区的棕色碳的质量吸收效率往往高于农村和偏远山区^[19,20,26]。棕色碳吸收系数与质量吸收效率呈现相似的季节差异及区域特征,人为活动与气象条件对吸收系数有显著影响。大气棕色碳在 365 nm 处的吸收系数(Abs_{365})的范围约为 $0.5\sim 52$ Mm^{-1} ^[20,25,26],一般在冬季达到最高值^[24,27]。欧洲与北美地区受化石燃料燃烧污染物排放的影响相对较小、大气颗粒物排放强度较低,其棕色碳吸收系数显著低于东亚和南亚地区^[25,28]。此外,由于边界层高度的变化和逆温层的出现,在一些地区的冬季棕色碳的吸收系数呈现明显的昼低夜高的昼夜变化特征^[26]。

棕色碳的吸收系数呈现明显的波长依赖性,在紫光和近紫外区域吸收较强,对大气气溶胶的总吸收系数有显著贡献。以往研究发现,大气气溶胶提取液中棕色碳吸收埃指数(AAE)的数值范围一般为

3~7^[15,29,30], 不同来源棕色碳的吸收埃指数有显著差异, 其中生物质燃煤气溶胶的吸收埃指数较高(7~18)^[22,31], 而老化的二次有机气溶胶的吸收埃指数则较低(约为 4.7)^[32]。另外, 棕色碳吸收埃指数的高低还受测定方式和拟合波长范围的影响, 而且随着提取液 pH 值的降低而增大^[29,33,34]。近几年的相关研究表明, 人为活动排放或者形成的棕色碳在近紫外区域对大气气溶胶吸光作用的贡献尤为显著。英国德林、德国莱比锡、美国加州和中国西安等地区受生物质燃烧严重影响时段棕色碳在 400 nm 附近对气溶胶总吸收系数的贡献约为 27%~46%^[15,20,35,36], 亚特兰大地区交通繁忙区域棕色碳在 350 nm 处的吸光贡献高达 20%~40%^[37], 而我国北京冬季受燃煤影响时段棕色碳在 370 nm 处的吸光贡献高达 46%^[38]。此外, 喜马拉雅山脉地区污染时段棕色碳在 365 nm 处的吸收贡献达到了碳质气溶胶的 22%~35%, 整个紫外与可见光光谱范围内的贡献也高达 8~15%^[30], 而 Feng *et al.*^[39]利用全球辐射模型估算发现, 棕色碳使得气溶胶在 370 nm 处的光吸收厚度增加 56%。

目前, 关于棕色碳的研究多采用离线滤膜采样提取测定法^[19,29], 这种方法不仅能够获得广泛的光谱数据, 还可以消除黑碳对棕色碳测定结果的影响, 并对棕色碳主要成分的吸光贡献进行定量评估^[15,20,40]。另外, 已有的相关研究大多集中在欧洲和北美等发达地区, 而在我国大气气溶胶污染严重的华北地区还相对缺乏, 尤其缺少对棕色碳具体成分的测定以及吸光贡献的评估。泰山为华北地区最高点且地势突出, 研究泰山棕色碳的光学特性, 有助于明确城市人为活动对高山站点棕色碳的影响, 对理解整个华北地区棕色碳的光学效应及环境气候影响有重要意义。本次研究分别于 2017 年冬季和 2018 年春季在泰山山顶采集了大气 PM_{2.5} 样品, 测定了棕色碳的吸收系数、质量吸收效率等光学参数, 拟分析光学参数的季节和昼夜差异及其影响因素, 估算棕色碳在碳质气溶胶中的吸光贡献, 并探讨棕色碳成分硝基苯酚类化合物的吸光占比与变化特征。

1 实验方法

1.1 采样点、样品采集与在线测定

采样站点位于山东省泰安市泰山山顶日观峰(36.26°N, 117.11°E, 海拔高度 1520 m)。泰山坐落于泰安市区北部, 泰山北边与济南市相连。泰安、济

南的市区和郊区分布着火电厂、水泥厂和钢铁厂等燃煤工业, 因此泰山周边地区的工业锅炉燃煤、民用做饭和供暖燃煤、道路机动车尾气等排放的污染物, 可能会通过烟羽传输及山谷风等过程到达泰山采样点。

采用武汉天虹中流量采样器(TH-150A, 天虹, 中国武汉), 使用石英纤维滤膜采集大气 PM_{2.5} 样品, 采样流量为 100 L/min, 采样时间为 2017 年冬季的 11 月 28 日至 12 月 9 日以及 2018 年春季 3 月 22 日至 4 月 5 日。大气 PM_{2.5} 样品分昼夜进行采集, 每个样品采集 11.5 h (白天 07:30~19:00, 夜间 19:30~07:00), 共采集 PM_{2.5} 样品 44 个, 其中冬季 19 个, 春季 25 个。采样之前, 石英滤膜放入马弗炉中于 600 °C 高温下灼烧 2 h 以除去膜上可能吸附的有机物^[22]。采样之后的 PM_{2.5} 滤膜样品用膜盒及铝箔纸包好并用封口袋密封, 放置于 -20 °C 冰柜中保存, 等待后续的称重、预处理与化学成分分析。

采样期间泰山站点的风向风速等气象参数从泰山气象站获得, NO₂、NO、CO 和 SO₂ 浓度数据分别通过美国 API 和热电公司的痕量气体分析仪在线测得, PM_{2.5} 浓度使用颗粒物同步混合监测仪(SHARP 5030, 热电, 美国)实时在线测定。另外, 春季还使用多角度吸收光度计(Model 5012 MAAP, 热电, 美国)在线测定了黑碳浓度, 该数据用于和滤膜样品的黑碳吸收系数进行对比。

1.2 碳质气溶胶与硝基苯酚类化合物的测定

采集之后的 PM_{2.5} 滤膜样品使用穿孔器截取 2 cm² 的圆片, 放入 OCEC 分析仪(半连续性 OCEC 分析仪, Sunset Laboratory Inc., 美国)中, 采用光热法参照 NIOSH 5040 协议测定有机碳与元素碳(element carbon, EC)的含量, 测定过程中加入一定量的甲烷标准气体作为内标^[41]。每一批样品测定有机碳和元素碳前后, 均使用不同浓度的蔗糖溶液进行标定, 确保测定结果准确、可靠。本次研究利用元素碳示踪法来估算二次有机碳(SOC)与一次有机碳(POC)的浓度^[42], 用于后续污染物来源分析, 计算公式为:

$$\text{SOC} = \text{OC} - \text{EC} \times (\text{OC}/\text{EC})_{\min} \quad (1)$$

$$\text{POC} = \text{OC} - \text{SOC} \quad (2)$$

式中, (OC/EC)_{min} 为采样期间 OC/EC 比值的最小值。

截取半张 PM_{2.5} 滤膜样品, 剪碎后放入装有 15 ml 甲醇的玻璃瓶中, 使用恒温轨道摇床震荡提取, 重复提取 3 次, 将提取液旋蒸浓缩至约 1 mL, 过滤后氮吹至近干, 最后加入 300 μL 甲醇进行定容, 得到

PM_{2.5} 样品甲醇提取液。PM_{2.5} 样品提取液使用高效液相色谱-质谱联用仪(UHPLS-MS, 热电, 美国)对 12 种主要的硝基苯酚类化合物的含量进行测定, 包括: 4-硝基酚(4-nitrophenol, 4NP)、2-甲基-4-硝基酚(2-methyl-4-nitrophenol, 2M4NP)、3-甲基-4-硝基酚(3-methyl-4-nitrophenol, 3M4NP)、4-硝基儿茶酚(4-nitrocatechol, 4NC)、4-甲基-5-硝基儿茶酚(4-methyl-5-nitrocatechol, 4M5NC)、3-甲基-5-硝基儿茶酚(3-methyl-5-nitrocatechol, 3M5NC)、3-甲基-6-硝基儿茶酚(3-methyl-6-nitrocatechol, 3M6NC)、3-硝基水杨酸(3-nitro-salicylic acid, 3NSA)、5-硝基水杨酸(5-nitro-salicylic acid, 5NSA)、2,4-二硝基酚(2,4-dinitrophenol, 2,4DNP)、2,6-二甲基-4-硝基酚(2,6-dimethyl-4-nitrophenol, 2,6-DM-4NP)和 4-甲基-2,6-二硝基酚(4-methyl-2,6-dinitrophenol, 4M-2,6-DNP)。分析柱为 Atlantics T3 C18 柱(2.1mm×150 mm, 3 μm, 100 Å), 流动相为含有 11%乙腈的甲醇、含有 11%乙腈与 0.1%乙酸的超纯水, 使用负离子和选择离子监测模式, 根据内标(苦味酸)和标准曲线进行定量。关于样品预处理与硝基苯酚类化合物测定方法的更多详细信息可参见文献[43]。

1.3 棕色碳与硝基苯酚类化合物光学参数的测定与计算

PM_{2.5} 样品甲醇提取液的吸光度 A_{λ} 使用紫外可见光谱仪(USB4000-UV-VIS, Ocean Optics, 美国)进行测定, 光谱范围为 178~887 nm, 测量光程为 1 cm。使用式(3)计算表征吸光物质浓度的吸收系数 Abs (Mm^{-1})^[19]:

$$\text{Abs} = (A_{\lambda} - A_{700}) \times \frac{V_l}{l \times V_a} \times \ln 10 \quad (3)$$

式中, V_l 是 PM_{2.5} 样品提取液的体积, V_a 是 PM_{2.5} 样品的大气采样体积, l 是测量光程, 减去 A_{700} 是为了减少基线漂移的影响。为方便与早期相关研究进行比较, 本次研究吸收系数的波长选为 365 nm, 即 Abs₃₆₅。

PM_{2.5} 样品经过甲醇提取后, 提取液中的有机物及其他成分相互分离, 其吸收系数显著降低。为与黑碳的吸收系数进行对比, 本次研究根据 MIE 理论将样品提取液中测得的棕色碳吸收系数乘以转换因子 2, 得到大气气溶胶中棕色碳的实际光吸收系数 $b_{\text{abs, BrC}}^{[37]}$ (b_{abs} 代表实际大气中气溶胶的吸收系数)。

质量吸收效率 MAE (m^2/g)由式(4)计算获得^[15]。

$$\text{MAE} = \frac{\text{Abs}}{C_{\text{MSOC}}} \quad (4)$$

式中, C_{MSOC} 为甲醇提取液中有机碳(OC)的浓度。本次研究未专门测定甲醇溶液中有机碳的浓度, 故采用 OCEC 分析仪测得的有机碳含量乘以系数 0.85^[44] 代替甲醇提取液中有机碳的质量(MSOC), 但由于不同样品的甲醇提取液中有机碳与样品中总有机碳的质量比值有较大差异, 因此本次研究计算所得的 MAE 值存在一定误差。本次研究中的 MAE 均为 365 nm 处的质量吸收效率。

吸收埃指数(AAE)用来表征棕色碳吸收系数随波长变化的趋势, 通过对 310~450 nm 波长范围内的 Abs 利用式(5)进行线性拟合得出^[44]:

$$\text{Abs} = K \times \lambda^{\text{AAE}} \quad (5)$$

式中, K 是与颗粒物质量浓度相关的不定常数。基于硝基苯酚类化合物标准溶液的吸光度, 计算得出每种硝基苯酚类化合物的单位质量吸收效率, 根据样品提取液中硝基苯酚类化合物的浓度, 进一步得到 12 种硝基苯酚类化合物的吸收系数, 并与棕色碳的吸收系数进行对比^[45]。

1.4 黑碳吸收系数的估算

由于缺少夏季大气黑碳浓度的在线测定数据, 考虑到有机碳在大于 660 nm 波长的吸收很小(<10%)^[36,46], 本文中黑碳的吸收系数根据 OCEC 分析仪测得的 660 nm 处 PM_{2.5} 滤膜样品上气溶胶的光衰减程度通过式(6)进行估算^[47-48]。

$$(b_{\text{abs}})_{660, \text{BC}^*} = \frac{\text{ATN}}{C_{\text{Sca}} \times R} \times \frac{A_s}{V_a} \quad (6)$$

式中, $(b_{\text{abs}})_{660, \text{BC}^*}$ 为根据元素碳(EC)估算的黑碳的吸收系数, 光衰减系数(attenuation, ATN) = $\ln(I_0/I) \times 100$ (I_0 和 I 分别为入射光和透射光强度), C_{Sca} 和 R 是两个为了避免多重散射和遮蔽效应的经验参数, A_s 和 V_a 分别为滤膜面积以及大气采样体积。估算得到的黑碳吸收系数利用春季多角度分光光度计测定的黑碳浓度进行验证, 二者呈现很好的一致性。假设黑碳的吸收埃指数为 1, 进一步估算 365 nm 处黑碳的吸收系数。

2 结果与讨论

2.1 泰山棕色碳的吸收系数

图 1 展示了泰山冬、春两季大气 PM_{2.5} 样品甲醇提取液中棕色碳的吸收系数 Abs₃₆₅ 以及相关污染物浓度的变化情况。如图所示, 泰山大气棕色碳在

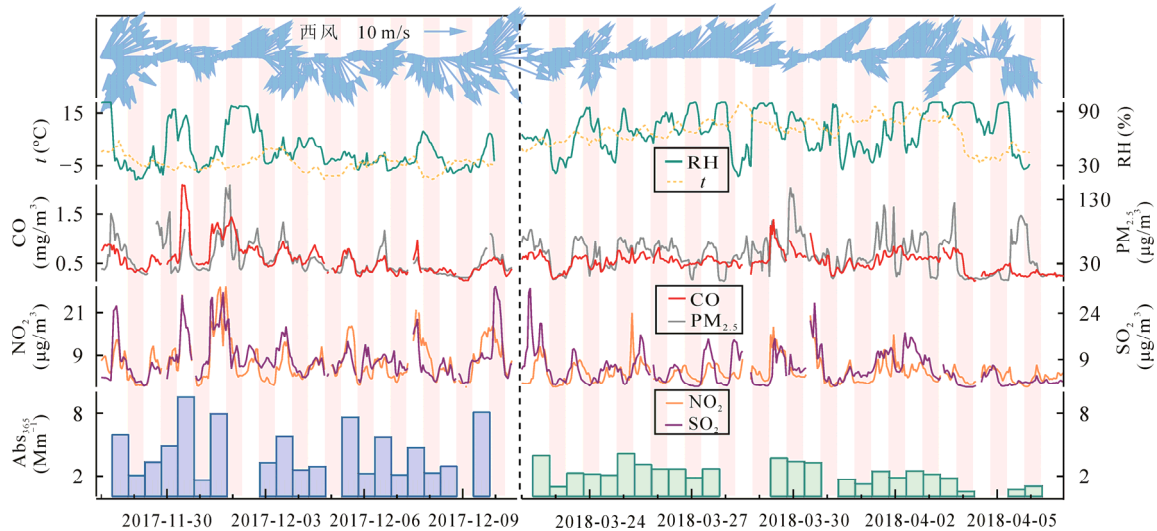


图1 泰山冬、春两季气溶胶吸收系数 Abs_{365} 、 NO_2 、 SO_2 、 CO 、 $PM_{2.5}$ 浓度以及气象参数(温度和相对湿度)的时间序列

Fig. 1 Time series of Abs_{365} , NO_2 , SO_2 , CO , $PM_{2.5}$, and meteorological parameters (temperature and relative humidity) in winter and spring on Mount Tai
RH 为相对湿度; 横坐标每个刻度代表 24 小时

RH represents relative humidity; Each tick on abscissa represents 24 hours

365 nm 处的吸收系数变化幅度较大, 冬、春两季棕色碳吸收系数的范围分别为 $1.8\sim 9.6\text{ Mm}^{-1}$ 和 $0.7\sim 4.3\text{ Mm}^{-1}$ 。吸收系数均值分别为 $(4.61\pm 2.42)\text{ Mm}^{-1}$ 和 $(2.38\pm 0.98)\text{ Mm}^{-1}$ (平均值 \pm 标准差), 冬季棕色碳的吸收系数显著高于春季。冬季部分时段棕色碳的吸收系数很高, 其中 11 月 30 日、12 月 1 日和 9 日白天的吸收系数均高于 8 Mm^{-1} 。对比两个季节的气象条件与相关污染物浓度发现, 泰山冬季棕色碳吸收系数较高的时段盛行西北风, 且伴随着较低的大气温度和较高的相对湿度, SO_2 、 NO_2 以及 $PM_{2.5}$ 浓度大幅度升高, 特别是 11 月 30 日和 12 月 1 日, SO_2 和 $PM_{2.5}$ 的浓度均值达到了观测期间的最大值, 说明泰山的棕色碳吸收系数高值明显受到燃煤烟羽及其他人为活动的影响, 尤其是来自北边济南市的燃煤排放影响很大。

与国内外其他站点在 365 nm 处的观测数据相比, 泰山棕色碳的吸收系数高于其他高山或背景地区, 但低于城市和工业区域。例如, 我国西藏鲁朗镇(海拔高度 3326 m)冬季甲醇提取液中棕色碳吸收系数 Abs_{365} 均值为 $(1.47\pm 0.51)\text{ Mm}^{-1}$ ^[17], 喜马拉雅山脉地区棕色碳吸收系数均值范围在 $0.04\sim 2.86\text{ Mm}^{-1}$ 之间^[30], 美国北卡三角研究园夏季棕色碳吸收系数均值为 $(0.52\pm 0.23)\text{ Mm}^{-1}$ ^[49], 而西安市区冬季棕色碳吸收系数的均值则高达 $(46.3\pm 20.3)\text{ Mm}^{-1}$ ^[15], 北京市区^[44] 冬季棕色碳吸收系数均值为 $(26.20\pm 18.81)\text{ Mm}^{-1}$, 德国工业城市莱比锡冬季棕色碳吸收系数均值也达到了 $(6.80\pm 3.94)\text{ Mm}^{-1}$ ^[20]。总体而言, 泰山高山站点大

气棕色碳的吸收系数处于较高水平, 说明泰山 $PM_{2.5}$ 中含有较高浓度的吸光性有机物。

2.2 棕色碳的光学特性及其季节与昼夜差异

泰山冬、春两季棕色碳的吸收系数有较大区别, 其他光学参数也呈现出明显的季节差异。如表 1 所示, 冬、春两季 $PM_{2.5}$ 甲醇提取液中棕色碳在 365 nm 处质量吸收效率(MAE)的均值分别为 $(0.72\pm 0.12)\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $(0.52\pm 0.24)\text{ m}^2/\text{g}$, 呈现冬高春低的变化特征, 这与

表 1 泰山冬、春两季观测期间棕色碳光学参数与相关污染物浓度的平均值

Table 1 Mean values of brown carbon optical parameters and related pollutant concentrations during observation periods in winter and spring on Mount Tai

化学组成及光学参数	冬季(N=19) 平均值 \pm 标准偏差	春季(N=25) 平均值 \pm 标准偏差
Abs_{365} (Mm^{-1})	4.61 ± 2.42	2.38 ± 0.98
MAE (m^2/g)	0.72 ± 0.12	0.52 ± 0.24
AAE	6.22 ± 0.35	6.29 ± 0.35
$b_{\text{abs, BC, 365}}$ (Mm^{-1})	22.2 ± 13.9	24.4 ± 13.5
OC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	7.54 ± 3.87	5.49 ± 2.01
EC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1.35 ± 0.59	1.34 ± 0.61
POC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	5.31 ± 2.31	3.16 ± 1.44
SOC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	2.23 ± 2.12	2.33 ± 1.81
$PM_{2.5}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	37.4 ± 16.7	48.2 ± 18.7
SO_2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	9.3 ± 5.1	6.1 ± 4.1
CO (mg/m^3)	0.59 ± 0.27	0.56 ± 0.16
NO_2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	7.5 ± 5.0	4.4 ± 2.6
NO ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1.5 ± 2.3	0.3 ± 0.3
O_3 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	98.6 ± 19.3	156.1 ± 19.9

其他地区的季节变化规律一致^[15,23,50]。冬、春两季棕色碳在 310~450 nm 波长范围的吸收埃指数(AAE)分别为(6.22±0.35)以及(6.29±0.35), 季节差异不明显。此外, 冬季的有机碳以及一次有机碳浓度均明显高于春季, 特别是冬季的一次有机碳浓度均值约为春季的 1.7 倍, 而且冬季一次有机碳占有有机碳的比例为 73%显著高于春季的 57% ($p<0.05$), 说明泰山山顶冬季更多受到一次排放源的影响。考虑到北方冬季供暖导致煤炭消耗量与燃煤污染物的排放量大幅增加, 且冬季 SO₂ 浓度约为春季的 1.6 倍, 因此, 我们认为泰山周边地区冬季煤炭燃烧排放的大量一次有机碳显著增加了棕色碳的光吸收能力与吸收系数。

我们进一步将泰山棕色碳的质量吸收效率(MAE)与全球其他地区测定的 365 nm 处的数据进行比较, 发现泰山高山站棕色碳的质量吸收效率明显低于我国北方其他城市及乡村站点(如北京市区冬季(1.45±0.26) m²/g、河北香河乡村夏季(0.59±0.14) m²/g、河北望都乡村夏季(0.81±0.21) m²/g)^[20,44], 推测可能是由于城市排放源棕色碳经过传输和老化到达泰山顶时光吸收能力减弱所致。另外, 泰山高山站冬春季棕色碳的吸收埃指数与北方城市站点接近(西安四季均值范围为 6.0~6.3、北京冬季均值为 7.1)^[15], 但明显高于南方城市站点及高海拔地区(广州秋、冬季均值约为 3.7~3.9、尼泊尔喜马拉雅山脉季节均值范围为 3.3~4.4)^[51]。鉴于煤炭燃烧排放的细颗粒物的棕色碳吸收埃指数较高(其中民用煤炭燃烧高达 7.5~12)^[18,22], 且老化程度越高的棕色碳吸收埃指数越低^[32], 因此推测我国北方地区较高的棕色碳吸收埃指数可能与煤炭的大量燃烧密切相关, 而南方地区则由于受煤炭燃烧影响较少、二次气溶胶的生成和老化导致棕色碳的吸收埃指数较低。

尽管泰山冬、春两季的棕色碳的吸收埃指数非常接近, 但冬季棕色碳在近紫外与紫光区域的吸收系数显著高于春季。如图 2 所示, 棕色碳在 250 nm 处的光吸收能力最强, 泰山冬季 250 nm 处的平均吸收系数为 23.0 Mm⁻¹, 约为春季(15.0 Mm⁻¹)的 1.5 倍; 吸收系数随波长增大而迅速减弱, 冬季 375 nm 处的平均吸收系数为 3.9 Mm⁻¹, 达到春季(2.0 Mm⁻¹)的 2.0 倍; 冬季 500 nm 处的平均吸收系数降低至 0.36 Mm⁻¹, 与春季(0.31 Mm⁻¹)非常接近。由于泰山冬季的一次有机碳浓度与 SO₂ 浓度明显高于春季, 而二次有机碳浓度非常接近(见表 1), 因此认为泰山冬季近紫外与紫光区域较高的吸收系数与煤炭燃烧排放的大量一次有机物有关。

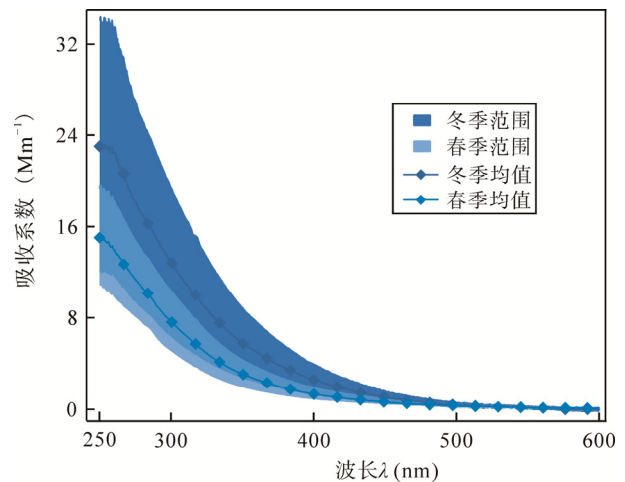


图 2 泰山冬、春两季棕色碳的吸收系数随波长的变化趋势

Fig. 2 Variation trends of the absorption coefficient of brown carbon with wavelength in winter and spring on Mount Tai

另外, 泰山站点棕色碳的光学特性还呈现出显著的昼夜差异。如图 3 所示, 泰山冬季白天棕色碳的 Abs₃₆₅ 均值为(6.0±2.2) Mm⁻¹, 约为夜间((2.7±1.0) Mm⁻¹)的 2.2 倍, 而春季昼夜差异较小, 白天和夜间均值分别为(2.66±0.87) Mm⁻¹和(2.08±1.05) Mm⁻¹。冬季白天棕色碳质量吸收效率均值为(0.69±0.13) m²/g, 略低于夜间((0.74±0.09) m²/g), 而春季昼夜均值则分别为(0.56±0.17) m²/g和(0.53±0.28) m²/g, 昼夜差异很小, 表明同一季节昼夜之间棕色碳的成分和来源并无明显区别。检查相关污染物的浓度发现, 泰山冬季有机碳和一次有机碳的浓度均有显著的昼夜差异, 特别是白天有机碳的浓度为(10.1±3.4) μg/m³, 达到了夜间((4.3±1.3) μg/m³)的 2.3 倍, 说明有机气溶胶浓度的大幅升高造成泰山冬季白天吸收系数显著高于夜间的昼夜变化特征, 这主要是由于泰山冬季白天的山谷风与边界层的抬升作用将山下的大量污染物输送到了山顶。另外, 尽管泰山冬季夜间的有机碳浓度(4.3 μg/m³)与春季夜间(5.0 μg/m³)基本相同, 但冬季夜间的质量吸收效率和吸收系数(0.74 m²/g和 2.7 Mm⁻¹)明显高于春季夜间(0.53 m²/g和 2.1 Mm⁻¹), 对比一次有机碳占有有机碳的比例发现冬季夜间一次有机碳的占比(84%)显著高于春季夜间(57%), 说明泰山周边地区冬季燃煤等人为活动直接排放的一次有机物增强了棕色碳的光吸收能力和吸收系数。OC/EC 比值可一定程度上反映气溶胶的老化程度^[52], 泰山冬、春两季棕色碳的质量吸收效率与 OC/EC 比值均呈现一定的负相关关系, 相关系数(r)分别为-0.40 ($p<0.01$)和-0.70 ($p<0.01$), 表明一次源排放产生的新鲜棕色

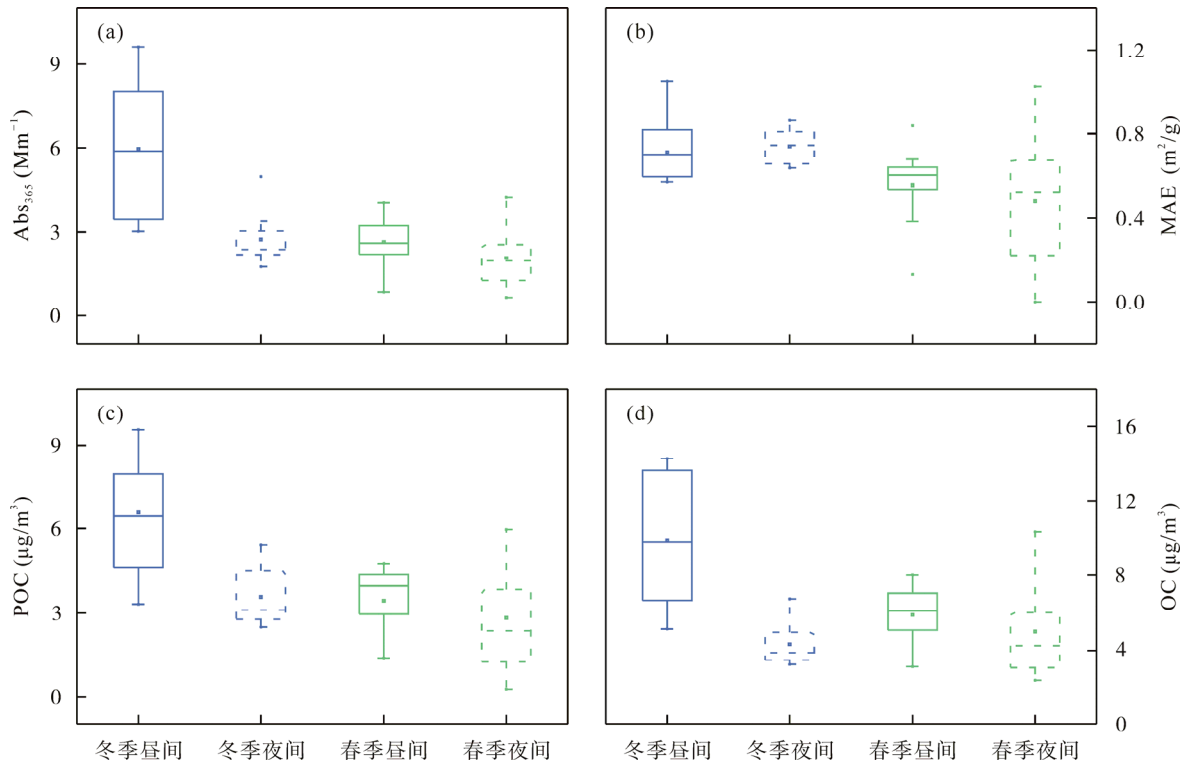


图3 泰山冬、春两季白天与夜间 Abs_{365} (a)、MAE (b)以及 POC (c)和 OC (d)浓度的箱形图

Fig. 3 Box plots of Abs_{365} (a), MAE (b), POC (c), and OC (d) concentrations during daytime and nighttime in winter and spring on Mount Tai
 Abs_{365} —365 nm 处的吸收系数; MAE—质量吸收效率; POC—一次有机碳; OC—有机碳

Abs_{365} —absorption coefficient at 365 nm; MAE—mass absorption efficient; POC—primary organic carbon; OC—organic carbon

碳的质量吸收效率一般大于老化或者二次生成的棕色碳,这与 Chen *et al.*^[23]的研究结果一致。

2.3 棕色碳的吸光贡献

泰山大气棕色碳对气溶胶的光吸收作用有较大贡献,冬季尤为显著。图 4 给出了泰山冬、春两季采样期间大气棕色碳与黑碳在 365 nm 处的吸收系数以及棕色碳占碳质气溶胶总吸收系数比例的时间序列,总体来看,棕色碳的吸收系数越高黑碳的吸收系数往往也越高(线性相关系数 $r=0.58$, $p<0.01$),不过虽然冬季棕色碳的吸收系数显著高于春季,但两个季节黑碳的吸收系数却非常接近。泰山冬季棕色碳的吸光贡献的范围为 25%~52%,平均值为(32±7)%;春季棕色碳的吸光贡献的范围为 7%~43%,平均值为(20±9)%,冬季明显高于春季。泰山冬、春两季大气黑碳的吸收系数相近,但冬季棕色碳的吸收系数与吸光贡献却显著高于春季,主要归因于冬、春两季碳质气溶胶的来源有较大区别。冬季受到燃煤排放影响较大,特别是集中供暖锅炉燃煤和民用散煤燃烧排放了大量的棕色碳,而泰山春季受煤炭燃烧的影响减弱,而其他人为活动如机动车尾气(春季景区旅游人数大幅增加)等排放的污染物显著增多。泰

山冬季棕色碳对气溶胶的吸光作用贡献很大,这与国内外其他站点的相关研究结果一致,如北京^[44]、西安^[15]和德国莱比锡^[20]冬季棕色碳的吸光贡献达到了碳质气溶胶的 39%~43%。泰山高山站点棕色碳在近紫外和紫光区域较高的吸光贡献,进一步证实大气棕色碳已经成为影响光化学反应和区域气候的重要因素,在大气化学与区域气候模型模拟当中应当充分考虑棕色碳的吸光作用及其对气溶胶辐射强迫的影响。

2.4 棕色碳成分硝基苯酚类化合物的吸光占比

棕色碳的化学成分非常复杂,硝基苯酚类化合物是棕色碳的主要成分之一,但截至目前关于硝基苯酚类化合物对棕色碳吸光贡献的相关研究还非常缺乏,因此本次研究测定了泰山冬、春两季 $PM_{2.5}$ 样品甲醇提取液中主要硝基苯酚类化合物在不同波长的吸收系数,分析了硝基苯酚类化合物的吸光贡献。图 5 给出了 12 种硝基苯酚类化合物的吸收系数在 250~450 nm 波长范围内占棕色碳吸收系数的比例,结果显示,硝基苯酚类化合物在 325 nm、399 nm 和 410 nm 附近的吸光贡献最大,冬、春两季最大贡献的平均值分别为(4.5±1.8)%和(3.3±1.7)%,其他波长的

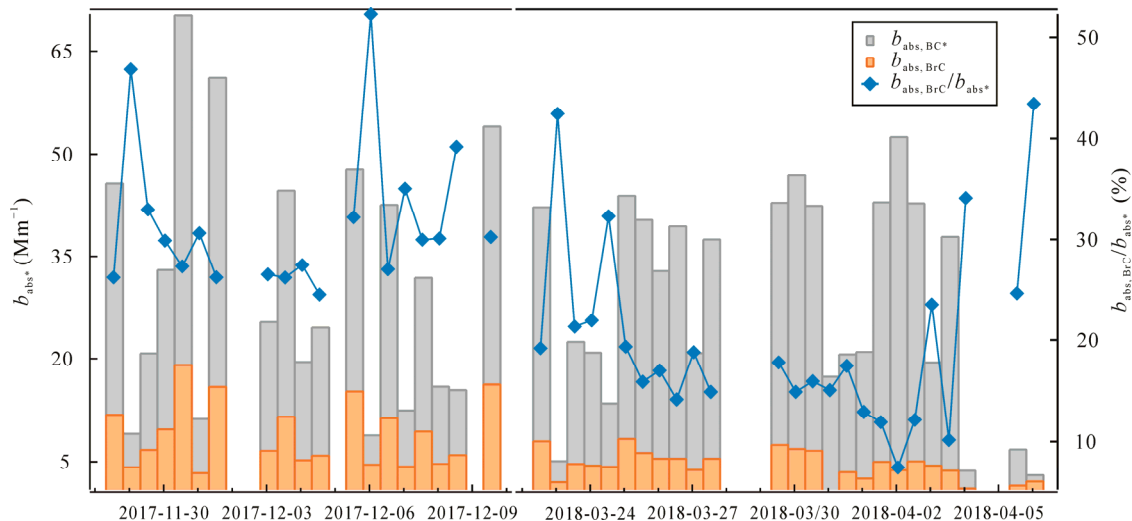


图 4 泰山冬、春两季棕色碳和黑碳在 365 nm 处的吸收系数以及棕色碳在碳质气溶胶中吸光贡献的时间序列

Fig. 4 Time series of light absorption coefficient of brown carbon and black carbon at 365 nm and the absorption contribution of brown carbon in carbonaceous aerosols in winter and spring on Mount Tai

横坐标每个刻度代表 24 小时

Each tick on abscissa represents 24 hours

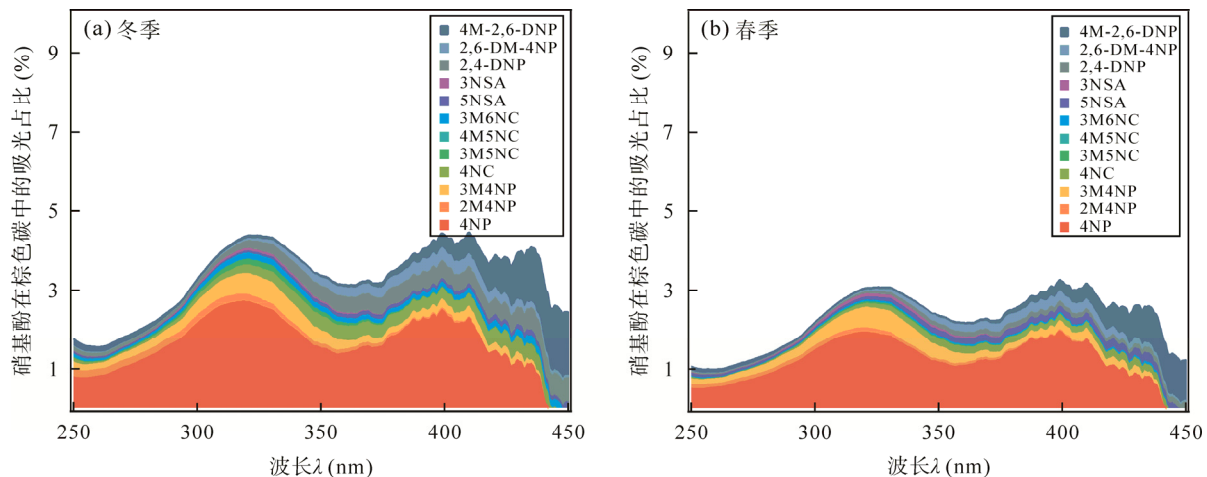


图 5 泰山冬季(a)和春季(b)硝基苯酚类化合物吸收系数在波长 250~450 nm 之间占棕色碳的贡献

Fig. 5 Contribution of the absorption coefficient from nitrated phenols compounds in brown carbon between 250 and 450 nm in winter (a) and spring (b) on Mount Tai

吸光贡献略小。在 12 种检测到的硝基苯酚类化合物中, 4-硝基酚和 4-甲基-2, 6 二硝基酚的吸光贡献最大, 其中在 250~420 nm 的紫外光和紫光区域, 两个季节 4-硝基酚的吸光贡献均超过一半, 而在 420~450 nm 的蓝光区域, 4-甲基-2, 6 二硝基酚的贡献平均值则超过了 37%。考虑到煤炭(尤其是无烟煤)燃烧排放大量的 4-硝基酚^[53], 因此泰山站点 4-硝基酚在此类物质的吸光贡献中占主导, 进一步说明泰山周边地区的燃煤活动对棕色碳的重要影响。硝基苯酚类化合物对棕色碳的吸光贡献仅略低于 5%, 说明其他棕色碳成分, 如硝基芳香烃类化合物、类腐殖酸和苯甲酸等^[45], 对棕色碳的吸收作用有重要贡献, 在未来的研究当中需要进一步测定、评估。特

别需要说明, 虽然硝基苯酚类化合物在棕色碳中的吸光贡献较低, 但其在有机物中仅仅占有极少的比例, 泰山夏季只有 0.17%^[40], 鉴于硝基苯酚类化合物很高的质量吸收效率(2.2~37.9 m²/g), 因此认为, 在近紫外与紫光区域硝基苯酚类化合物是重要的棕色碳成分之一。

本次研究进一步分析了硝基苯酚类化合物在 365 nm 处的吸光贡献并探讨了主要的影响因素。如图 6 所示, 冬、春两季硝基苯酚类化合物在棕色碳中的吸光贡献分别为(3.5±1.2)% (范围为 2.3%~6.4%) 和(2.5±1.0)% (范围为 0.9%~5.4%), 冬季明显高于春季, 与英国冬季的研究结果((4±2)%)接近^[35]。检查相关污染物的浓度发现, 硝基苯酚类化合物的吸收

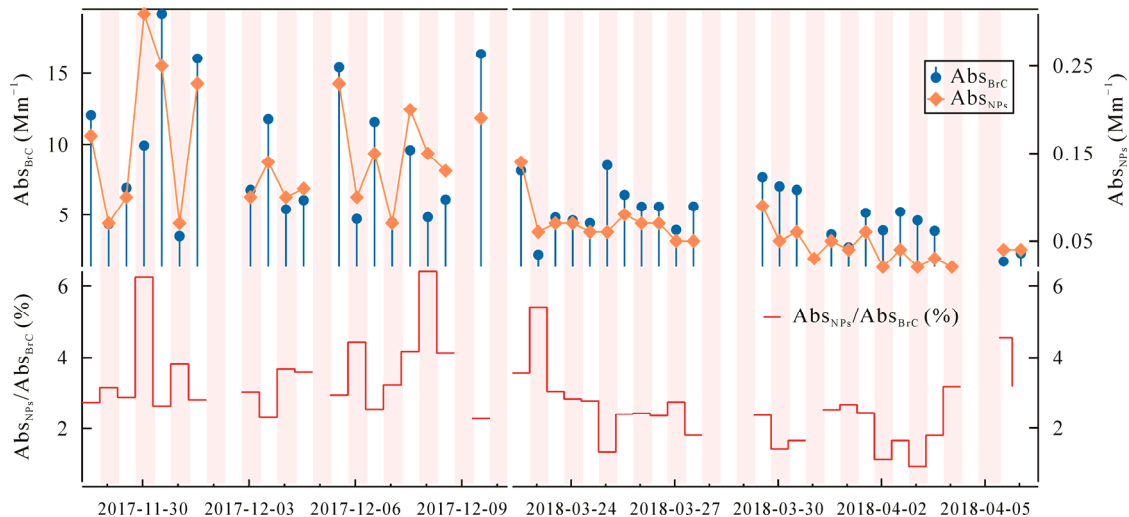


图6 棕色碳与硝基苯酚类化合物在365 nm处的吸收系数以及硝基苯酚类化合物吸光贡献的时间序列

Fig. 6 Time series of absorption coefficient of brown carbon and nitrated phenols at 365 nm and the contribution from nitrated phenols
Abs_{BrC}-棕色碳吸收系数; Abs_{NPs}-硝基苯酚类化合物吸收系数。横坐标每个刻度代表24小时

Abs_{BrC}-absorption coefficient of brown carbon; Abs_{NPs}-absorption coefficient of nitrated phenols. Each tick on abscissa represents 24 hours

系数(Abs_{NPs})高值通常伴随着较高浓度的SO₂和NO_x,因此推测泰山冬、春季节硝基苯酚类化合物的吸收系数明显受到人为活动的影响。相关性分析结果表明,泰山冬季硝基苯酚类化合物的吸收系数与SO₂、NO₂以及元素碳的相关系数分别为0.58 ($p < 0.01$)、0.73 ($p < 0.01$)和0.65 ($p < 0.01$),冬季相关性均强于春季,说明冬季煤炭燃烧对泰山硝基苯酚类化合物的吸光作用有重要影响。而春季硝基苯酚类化合物的吸收系数与NO有较好相关性,春季的相关系数 $r = 0.64$ ($p < 0.01$),强于冬季的相关系数 $r = 0.57$ ($p < 0.05$),因此推断春季机动车尾气对泰山硝基苯酚类化合物的吸光作用影响更大。此外,考虑到泰山周边一些农村地区仍然使用木材与秸秆取暖、做饭,因此生物质燃烧也可能是硝基苯酚类化合物吸收系数的影响因素之一。值得注意的是,泰山硝基苯酚类化合物的吸光贡献在夜间有升高趋势(见图6),这种现象在冬季尤为明显,可能是由于夜间较高湿度条件下有部分硝基酚类化合物通过液相反应二次生成^[14],导致其浓度升高、吸光贡献增大。

3 结论

(1) 本次研究测定和分析了泰山顶上2017年冬季和2018年春季大气PM_{2.5}样品的光学特性,结果表明冬、春两季甲醇提取液中棕色碳的吸收系数Abs₃₆₅分别为(4.61±2.42) Mm⁻¹和(2.38±0.98) Mm⁻¹,棕色碳的质量吸收效率MAE分别为(0.72±0.12) m²/g和

(0.52±0.24) m²/g。泰山棕色碳的吸收系数高于欧美和我国的偏远地带和背景地区,说明泰山受周边地区人为活动影响较大、有机气溶胶污染较为严重。

(2) 泰山冬季棕色碳的Abs₃₆₅与MAE明显高于春季,结合相关污染物与碳质气溶胶浓度分析发现,冬季集中供暖燃煤、民用散煤燃烧等燃煤活动排放的大量一次有机物,显著增强了棕色碳的吸光能力和吸收系数。另外,泰山棕色碳的Abs₃₆₅呈现昼高夜低的变化特征,冬季白天显著升高的吸收系数主要归因于山谷风与边界层抬升导致的污染物的输送。

(3) 泰山冬、春两季棕色碳在365 nm处的吸收系数分别贡献了碳质气溶胶的(32±7)%和(20±9)%,冬季明显高于春季,主要原因是冬季主要受到煤炭燃烧排放的影响而春季受机动车尾气影响更大。棕色碳成分硝基苯酚类化合物的吸光贡献的最大值出现在325 nm、399 nm和410 nm处,冬、春两季检测到的12种硝基苯酚类化合物在365 nm处的吸光贡献分别为(3.5±1.2)%和(2.5±1.0)%,其中在近紫外和紫光区域4-硝基酚贡献最大,而在420~450 nm的蓝光区域4-甲基-2,6-二硝基酚的贡献最大。硝基苯酚类化合物对棕色碳的吸光贡献相对较小,说明其他棕色碳成分的吸光贡献很大,未来需要进行测定、评估。

本次研究得到国家重点研发计划(2016YFC0200500)和国家自然科学基金(41775118, 21607054)的支持。野外采样和观测实验期间还得到山东省泰

山气象站赵勇、尹祥坤、毕于健、吴迪等其他工作人员的支持和帮助, 在此一并致谢。另外, 特别感谢两位匿名审稿专家认真、中肯的评审意见。

参考文献(References):

- [1] Bellouin N, Boucher O, Haywood J, Shekar Reddy M. Global estimate of aerosol direct radiative forcing from satellite measurements[J]. *Nature*, 2005, 438(7071): 1138–1141.
- [2] Park R J, Jacob D J, Chin M, Martin R V. Sources of carbonaceous aerosols over the United States and implications for natural visibility[J]. *J Geophys Res Atmos*, 2003, 108(D12): 4355.
- [3] Hallquist M, Wenger J C, Baltensperger U, Rudich Y, Simpson D, Claeys M, Dommen J, Donahue N M, George C, Goldstein A H, Hamilton J F, Herrmann H, Hoffmann T, Iinuma Y, Jang M, Jenkin M E, Jimenez J L, Kiendler-Scharr A, Maenhaut W, Mcfiggans G, Mentel T F, Monod A, Prévôt A S H, Seinfeld J H, Surratt J D, Szmigielski R, Wildt J. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: Current and emerging issues[J]. *Atmos Chem Phys*, 2009, 9(14): 5155–5236.
- [4] Chung C E, Ramanathan V, Decremier D. Observationally constrained estimates of carbonaceous aerosol radiative forcing[J]. *Proc Nat Acad Sci*, 2012, 109(29): 11624–11629.
- [5] Jacobson M Z. Global direct radiative forcing due to multicomponent anthropogenic and natural aerosols[J]. *J Geophys Res Atmos*, 2001, 106(D2): 1551–1568.
- [6] Zhang Y Z, Forrister H, Liu J M, Dibb J, Anderson B, Schwarz J P, Perring A E, Jimenez J L, Campuzano-Jost P, Wang Y H, Nenes A, Weber R J. Top-of-atmosphere radiative forcing affected by brown carbon in the upper troposphere[J]. *Nat Geosci*, 2017, 10(7): 486–489.
- [7] Laskin A, Laskin J, Nizkorodov S A. Chemistry of atmospheric brown carbon[J]. *Chem Rev*, 2015, 115(10): 4335–4382.
- [8] Kirchstetter T W, Novakov T, Hobbs P V. Evidence that the spectral dependence of light absorption by aerosols is affected by organic carbon[J]. *J Geophys Res Atmos*, 2004, 109(D21): D21208.
- [9] Fan X J, Wei S Y, Zhu M B, Song J Z, Peng P A. Comprehensive characterization of humic-like substances in smoke PM_{2.5} emitted from the combustion of biomass materials and fossil fuels[J]. *Atmos Chem Phys*, 2016, 16(20): 13321–13340.
- [10] Sun J Z, Zhi G R, Hitzenberger R, Chen Y J, Tian C G, Zhang Y Y, Feng Y L, Cheng M M, Zhang Y Z, Cai J, Chen F, Qiu Y, Jiang Z, Li J, Zhang G, Mo Y. Emission factors and light absorption properties of brown carbon from household coal combustion in China[J]. *Atmos Chem Phys*, 2017, 17(7): 4769–4780.
- [11] Xie M, Hays M D, Holder A L. Light-absorbing organic carbon from prescribed and laboratory biomass burning and gasoline vehicle emissions[J]. *Sci Rep*, 2017, 7(1): 7318.
- [12] 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 Space Chem*, 2018, 2(3): 225–234.
- [13] Voliotis A, Prokeš R, Lammel G, Samara C. New insights on humic-like substances associated with wintertime urban aerosols from central and southern Europe: Size-resolved chemical characterization and optical properties[J]. *Atmos Environ*, 2017, 166: 286–299.
- [14] Desyaterik Y, Sun Y, Shen X, Lee T, Wang X, Wang T, Collett J L. Speciation of “brown” carbon in cloud water impacted by agricultural biomass burning in eastern China[J]. *J Geophys Res-Atmos*, 2013, 118(13): 7389–7399.
- [15] Huang R J, Yang L, Cao J J, Chen Y, Chen Q, Li Y J, Duan J, Zhu C S, Dai W T, Wang K, Lin C S, Ni H Y, Corbin J C, Wu Y F, Zhang R J, Tie X X, Hoffmann T, O’Dowd C, Dusek U. Brown carbon aerosol in urban Xi’an, Northwest China: The composition and light absorption properties[J]. *Environ Sci Technol*, 2018, 52(12): 6825–6833.
- [16] Hoffer A, Toth A, Posfai M, Chung C E, Gelencser A. Brown carbon absorption in the red and near-infrared spectral region[J]. *Atmos Meas Tech*, 2017, 10(6): 2353–2359.
- [17] Zhu C S, Cao J J, Huang R J, Shen Z X, Wang Q Y, Zhang N N. Light absorption properties of brown carbon over the southeastern Tibetan Plateau[J]. *Sci Total Environ*, 2018, 625(2018): 246–251.
- [18] Yan C Q, Zheng M, Bosch C, Andersson A, Desyaterik Y, Sullivan A P, Collett J L, Zhao B, Wang S X, He K, Gustafsson Ö. Important fossil source contribution to brown carbon in Beijing during winter[J]. *Sci Rep*, 2017, 7(2017): 43182.
- [19] Hecobian A, Zhang X, Zheng M, Frank N, Edgerton E S, Weber R J. Water-soluble organic aerosol material and the light-absorption characteristics of aqueous extracts measured over the Southeastern United States[J]. *Atmos Chem Phys*, 2010, 10(13): 5965–5977.
- [20] Teich M, Van Pinxteren D, Wang M, Kecorius S, Wang Z B, Müller T, Močnik G, Herrmann H. Contributions of nitrated aromatic compounds to the light absorption of water-soluble and particulate brown carbon in different atmospheric environments in Germany and China[J]. *Atmos Chem Phys*, 2017, 17(3): 1653–1672.
- [21] Xie M, Chen X, Hays M D, Holder A L. Composition and light absorption of N-containing aromatic compounds in organic aerosols from laboratory biomass burning[J]. *Atmos Chem Phys*, 2019, 19(5): 2899–2915.
- [22] Li M, Fan X J, Zhu M B, Zou C L, Song J Z, Wei S Y, Jia W L, Peng P A. Abundance and light absorption properties of brown carbon emitted from residential coal combustion in China[J]. *Environ Sci Technol*, 2019, 53(2): 595–603.
- [23] Chen D, Zhao Y, Lyu R T, Wu R R, Dai L, Zhao Y, Chen F, Zhang J, Yu H, Guan M. 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]. *Atmos Environ*, 2019, 199: 45–54.
- [24] Du Z Y, He K B, Cheng Y, Duan F K, Ma Y L, Liu J M, Zhang X L, Zheng M, Weber R. A yearlong study of water-soluble organic carbon in Beijing II: Light absorption properties[J]. *Atmos Environ*, 2014, 89(2): 235–241.
- [25] Zhang X L, Lin Y H, Surratt J D, Zotter P, Prevot A S H, Weber R J. Light-absorbing soluble organic aerosol in Los Angeles and Atlanta: A contrast in secondary organic aerosol[J]. *Geophys Res Lett*, 2011, 38(21): 759–775.
- [26] Srinivas B, Rastogi N, Sarin M M, Singh A, Singh D. Mass absorption efficiency of light absorbing organic aerosols from source region of paddy-residue burning emissions in the Indo-Gangetic Plain[J]. *Atmos Environ*, 2016, 125(6): 360–370.
- [27] Lei Y L, Shen Z X, Zhang T, Lu D, Zeng Y L, Zhang Q, Xu H M, Bei N F, Wang X, Cao J J. High time resolution observation of PM_{2.5} Brown carbon over Xi’an in northwestern China: Seasonal variation and source apportionment[J].

- Chemosphere, 2019, 237(2019): 124530.
- [28] Kim H, Kim J Y, Jin H C, Lee J Y, Lee S P. Seasonal variations in the light-absorbing properties of water-soluble and insoluble organic aerosols in Seoul, Korea[J]. Atmos Environ, 2016, 129(4): 234–242.
- [29] Zhang X, Lin Y H, Surratt J D, Weber R J. Sources, composition and absorption Angstrom exponent of light-absorbing organic components in aerosol extracts from the Los Angeles Basin[J]. Environ Sci Technol, 2013, 47(8): 3685–3693.
- [30] Kirillova E N, Marinoni A, Bonasoni P, Vuillermoz E, Facchini M C, Fuzzi S, Decesari S. Light absorption properties of brown carbon in the high Himalayas[J]. J Geophys Res-Atmos, 2016, 121(16): 9621–9639.
- [31] Chen Y, Bond T C. Light absorption by organic carbon from wood combustion[J]. Atmos Chem Phys, 2010, 10(4): 1773–1787.
- [32] Bones D L, Henricksen D K, Mang S A, Gonsior M, Bateman A P, Nguyen T B, Cooper W J, Nizkorodov S A. Appearance of strong absorbers and fluorophores in limonene-O₃ secondary organic aerosol due to NH₄⁺-mediated chemical aging over long time scales[J]. J Geophys Res, 2010, 115(D5): D05203.
- [33] Phillips S M, Bellcross A D, Smith G D. Light absorption by brown carbon in the southeastern United States is pH-dependent[J]. Environ Sci Technol, 2017, 51(12): 6782–6790.
- [34] Mo Y Z, Li J, Liu J W, Zhong G C, Cheng Z N, Tian C G, Chen Y J, Zhang G. The influence of solvent and pH on determination of the light absorption properties of water-soluble brown carbon[J]. Atmos Environ, 2017, 161: 90–98.
- [35] Mohr C, Lopez-Hilfiker F D, Zotter P, Prevot A S, Xu L, Ng N L, Herndon S C, Williams L R, Franklin J P, Zahniser M S, Worsnop D R, Knighton W B, Aiken A C, Gorkowski K J, Dubey M K, Allan J D, Thornton J A. Contribution of nitrated phenols to wood burning brown carbon light absorption in Detling, United Kingdom during winter time[J]. Environ Sci Technol, 2013, 47(12): 6316–6324.
- [36] Bahadur R, Praveen P S, Xu Y, Ramanathan V. Solar absorption by elemental and brown carbon determined from spectral observations[J]. Proc Nat Acad Sci, 2012, 109(43): 17366–17371.
- [37] Liu J M, Bergin M, Guo H Y, King L E, Kotra N, Edgerton E, Weber R J. Size-resolved measurements of brown carbon in water and methanol extracts and estimates of their contribution to ambient fine-particle light absorption[J]. Atmos Chem Phys, 2013, 13(24): 12389–12404.
- [38] Xie C H, Xu W Q, Wang J F, Wang Q Q, Liu D T, Tang G Q, Chen P, Du W, Zhao J, Zhang Y J, Zhou W, Han T T, Bian Q Y, Li J, Fu P Q, Wang Z F, Ge X L, Allan J, Coe H, Sun Y L. Vertical characterization of aerosol optical properties and brown carbon in winter in urban Beijing, China[J]. Atmos Chem Phys, 2019, 19(1): 165–179.
- [39] Feng Y, Ramanathan V, Kotamarthi V R. Brown carbon: A significant atmospheric absorber of solar radiation?[J]. Atmos Chem Phys, 2013, 13(17): 8607–8621.
- [40] Xie M J, Chen X, Hays M D, Lewandowski M, Offenberg J, Kleindienst T E, Holder A L. Light absorption of secondary organic aerosol: Composition and contribution of nitroaromatic compounds[J]. Environ Sci Technol, 2017, 51(20): 11607–11616.
- [41] Birch M E, Cary R A. Elemental carbon-based method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust[J]. Aerosol Sci Technol, 1996, 25(3): 221–241.
- [42] Turpin B J, Huntzicker J J. Identification of secondary organic aerosol episodes and quantitation of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS[J]. Atmos Environ, 1995, 29(23): 3527–3544.
- [43] Wang L, Wang X, Gu R, Wang H, Yao L, Wen L, Zhu F, Wang W, Xue L, Yang L, Lu K, Chen J, Wang T, Zhang Y, Wang W. Observations of fine particulate nitrated phenols in four sites in northern China: Concentrations, source apportionment, and secondary formation[J]. Atmos Chem Phys, 2018, 18(6): 4349–4359.
- [44] Cheng Y, He K B, Du Z Y, Engling G, Liu J M, Ma Y L, Zheng M, Weber R J. The characteristics of brown carbon aerosol during winter in Beijing[J]. Atmos Environ, 2016, 127: 355–364.
- [45] Jacobson M Z. Isolating nitrated and aromatic aerosols and nitrated aromatic gases as sources of ultraviolet light absorption[J]. J Geophys Res Atmos, 1999, 104(D3): 3527–3542.
- [46] Yang M, Howell S G, Zhuang J, Huebert B J. Attribution of aerosol light absorption to black carbon, brown carbon, and dust in China – interpretations of atmospheric measurements during EAST-AIRE[J]. Atmos Chem Phys, 2009, 9(6): 2035–2050.
- [47] Weingartner E, Saathoff H, Schnaiter M, Streit N, Bitnar B, Baltensperger U. Absorption of light by soot particles: Determination of the absorption coefficient by means of aethalometers[J]. J Aerosol Sci, 2003, 34(10): 1445–1463.
- [48] Ram K, Sarin M M. Absorption coefficient and site-specific mass absorption efficiency of elemental carbon in aerosols over urban, rural, and high-altitude sites in India[J]. Environ Sci Technol, 2009, 43(21): 8233–8239.
- [49] Xie M J, Chen X, Holder A L, Hays M D, Lewandowski M, Offenberg J H, Kleindienst T E, Jaoui M, Hannigan M P. Light absorption of organic carbon and its sources at a southeastern U.S. location in summer[J]. Environ Pollut, 2019, 244: 38–46.
- [50] Cheng Y, He K B, Zheng M, Duan F K, Du Z Y, Ma Y L, Tan J H, Yang F M, Liu J M, Zhang X L, Weber R J, Bergin M H, Russell A G. Mass absorption efficiency of elemental carbon and water-soluble organic carbon in Beijing, China[J]. Atmos Chem Phys, 2011, 11(22): 11497–11510.
- [51] 黄欢, 毕新慧, 彭龙, 王新明, 盛国英, 傅家谟. 广州城区秋冬季大气颗粒物中 WSOC 吸光性研究[J]. 环境科学, 2016, 37(1): 16–21.
Huang Huan, Bi Xin-hui, Peng Long, Wang Xin-ming, Sheng Guo-ying, Fu Jia-mo. Light absorption properties of water-soluble organic carbon (WSOC) associated with particles in autumn and winter in the urban area of Guangzhou [J]. Environ Sci, 2016, 37(1): 16–21 (in Chinese with English abstract).
- [52] Cabada J C, Pandis S N, Subramanian R, Robinson A L, Polidori A, Turpin B. Estimating the secondary organic aerosol contribution to PM_{2.5} using the EC tracer method special issue of aerosol science and technology on findings from the fine particulate matter supersites program[J]. Aerosol Sci Technol, 2004, 38(S1): 140–155.
- [53] Lu C Y, Wang X F, Li R, Gu R R, Zhang Y X, Li W J, Gao R, Chen B, Xue L K, Wang W X. Emissions of fine particulate nitrated phenols from residential coal combustion of aerosol optical properties and on in China[J]. Atmos Environ, 2019, 203: 10–17.