

大气细粒子棕碳的检测与表征

邹紫妍¹, 盖鑫磊^{2*}, 汪俊峰¹, 张运江¹, 李海玮¹, 陈敏东¹

(1. 南京信息工程大学 环境科学与工程学院, 江苏 南京 210044; 2. 东南大学 能源与环境学院, 江苏 南京 211189)

摘要:“棕碳”(BrC)是在近紫外至可见光波段具有显著吸光性的有机化合物,其在大气细粒子中普遍存在,并被认为是除黑碳(BC)外,能显著影响大气辐射强迫、气候变化和人体健康的又一类关键组分。然而,BrC化学组成复杂,光学性质差异大,且检测方法多样、适用场景复杂,该文系统梳理了当前大气细粒子中BrC的检测方法和表征技术,主要包括BrC光学性质(吸光性和荧光性等)测定、物理化学性质(形貌、元素组成及分子组成等)表征以及来源(一次排放和二次生成)3个方面;尤其侧重不同质谱对BrC化学组成表征(如分子识别),并对化学组成与吸光性质的关联、来源解析定量等方面的研究进行了较为全面的阐述;最后,基于当前研究现状,指出了目前BrC检测表征存在的局限,给出未来研究建议,包括推进检测方法的标准化(萃取溶剂、标准参比物、统一光吸收的表示方式等)、建立多技术联用全方位检测体系、融入机器学习等智能分析技术等。该文梳理的大气BrC检测表征技术为学界提供了方法指导,也指出了后续分析测试技术的改进方向,为全面认识大气BrC的理化特性及其环境健康气候效应提供了科学支撑。

关键词: PM_{2.5}; 棕碳; 检测方法; 高分辨质谱; 源解析

中图分类号: O657.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(XXXX)XX-0001-16

Measurement and Characterization of Atmospheric Particulate Brown Carbon

ZOU Zi-yan¹, GE Xin-lei^{2*}, WANG Jun-feng¹, ZHANG Yun-jiang¹, LI Hai-wei¹, CHEN Min-dong¹

(1. School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China; 2. School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 211189, China)

Abstract: Brown carbon (BrC) refers to a class of organic compounds with strong light-absorbing capacity in the near-ultraviolet-to-visible wavelength range, which ubiquitously exist in atmospheric fine particulate matter (PM_{2.5}). Apart from black carbon, BrC is recognized as another vital light-absorbing constituent that significantly modulates atmospheric radiative forcing, drives climate change, and poses adverse threats to human health. Nevertheless, BrC possesses an extremely complex chemical composition and highly variable optical properties, resulting in a wide array of analytical techniques applicable under different conditions and in different scenarios. This review systematically summarizes currently available measurement and characterization technologies for BrC in atmospheric fine particles, covering three core research aspects: the measurement of BrC optical properties, including light absorbance and fluorescence; the physicochemical characterization of BrC, such as microscopic morphology, bulk elemental composition, and molecular composition; and source apportionment, involving primary emissions and secondary formation pathways. Particularly, we comprehensively summarize various mass spectrometry techniques, providing detailed discussions on their performance in chemical characterization and molecular identification of BrC, the correlation between chemical composition and light-absorbing traits, as well as source apportionment and quantification with mass spectrometry results. Furthermore, this work identifies prominent limitations in current BrC detection and characterization techniques and presents several recommendations for future BrC studies. The proposal covers the standardization of BrC analysis, in-

收稿日期: 2026-06-28; 修回日期: 2026-08-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22361162668)

* 通讯作者: 盖鑫磊, 博士, 教授, 研究方向: 大气污染物监测、污染机制及环境化学, E-mail: xinlei@seu.edu.cn

cluding unified extraction solvent protocols, the development of certified reference materials for BrC, the usage of consistent/identical light-absorption parameters across studies, the construction of integrated multi-technique analytical platforms, and the incorporation of artificial intelligence methods, such as machine learning algorithms, for BrC interpretation. The comprehensive overview of BrC measurement and characterization methodologies offers clear methodological guidance for the atmospheric chemistry community, explicitly pinpoints future directions for subsequent BrC studies, and provides solid scientific support for an in-depth, holistic understanding of the physico-chemical properties of atmospheric BrC as well as its corresponding environmental, climatic, and human health impacts.

Key words: PM_{2.5}; brown carbon; detection methods; high-resolution mass spectrometry; source apportionment

大气棕碳(BrC)通常是指在大气颗粒物中,在200~700 nm即近紫外至可见光波段具有较强吸光性的一类有机化合物。BrC的吸光度具有较强的光谱依赖性,随着波段从紫外到可见光,光吸收能力发生显著变化。BrC来源复杂多样,一次来源如生物质燃烧、化石燃料燃烧、机动车尾气排放等,也包括由光氧化、液相反应等过程的二次生成,是影响区域辐射强迫、气候变化和人体健康的关键组分^[1]。BrC化学组成极为复杂,涵盖硝基芳烃类、酚类、多环芳烃、含氮杂环化合物、类腐殖质(HULIS)等成千上万种有机化合物^[2]。由于来源的广泛性与化学组成的复杂性,使得大气BrC的精准检测与表征成为大气环境领域的研究难点。目前国内外研究通常根据实验室条件以及研究目的选择某一两种测定方法进行研究,比如其中光学测定法是量化BrC吸光特性,评估其气候效应的核心手段,而质谱技术则从化学组成层面进行定量分析,以期更好地分析结构组成并进行来源示踪。

目前关于大气BrC,针对光学性质、结构特征、来源和浓度分布等不同角度已有较多整体或单一方面的阐述^[2-3],对于测定方法也有针对性地如对光学法测定、高分辨率质谱技术等总结^[4],尽管有较为详细全面地对BrC测定方法的整理总结^[5],但由于时效性,以及较多研究虽细致阐述了HULIS如何利用不同化学法进行分离,以及光学法和热光法的机制原理等,但对于质谱法描述不足,因此本文结合最近研究进展系统梳理了BrC光学性质、物理化学性质的测定方法及常用仪器以及源解析的进展(图1),尤其是较为全面总结了高分辨率质谱技术在BrC研究的应用,同时提出了目前测定方法的局限性,以期为BrC的精准检测、污染防控与效应评估提供方法学参考。

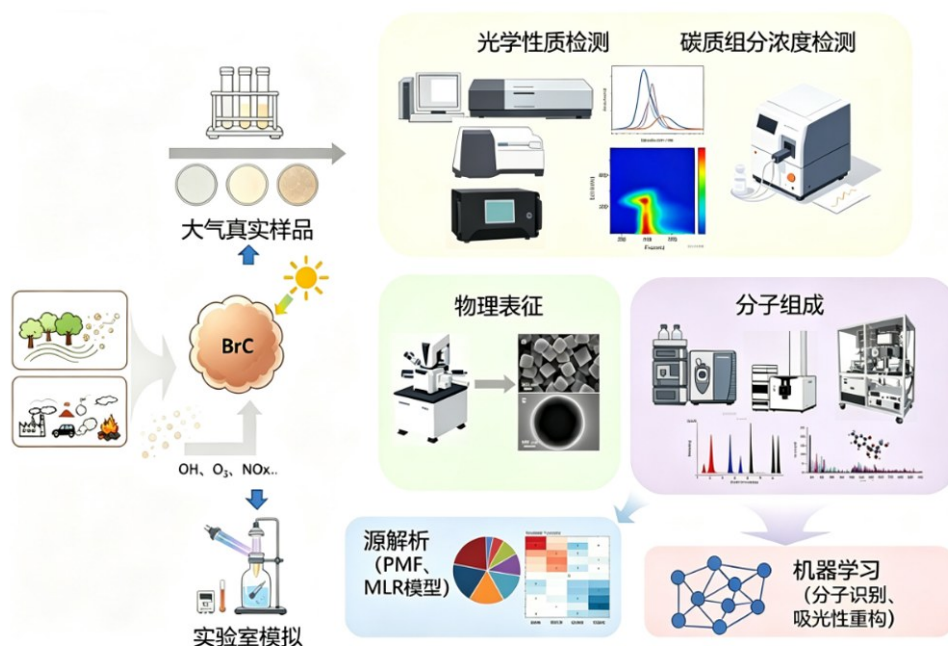


图1 大气细粒子棕碳检测表征技术

Fig. 1 Techniques for detection and characterization of brown carbon in atmospheric fine particles

1 大气棕碳的光学性质与碳质组分定量

由于BrC是一类复杂化合物的集合,且在大气颗粒相中会和其他一次、二次组分混合,因而难以精准分离提取。针对单一BrC成分的定量方法难以适用于全部BrC,国际上对BrC光学性质的测定也没有统一标准,因此通常将吸光性和荧光性作为表征BrC光学性质的主要指标。关于光学性质的测定方法分为在线和离线方式。离线测定主要获取吸光度、质量吸收系数等参数,在线检测可实时获取消光系数、散射系数等参数;此外还可借助热化学分析测定大气样品中碳质组分的浓度,并将吸光性与来源相关联。

1.1 离线测定光学性质

1.1.1 吸光性 吸光性最常用的离线测定方法为紫外可见光(UV-Vis)分光光度法,实验室常用的仪器包括安捷伦(Agilent) Cary系列、岛津UV-1800/2600系列、赛默飞(Thermo) GENESYS系列等;通过将大气颗粒物膜样品经不同溶剂(纯水、有机溶剂等)进行萃取得到有机组分,再将萃取液置于光路中,测量特定波长范围(通常为200~800 nm)内的光吸收强度。研究吸光性质的几个关键光学参数为光吸收系数(Abs_{λ} , $M m^{-1}$)、吸收Ångström指数(AAE)以及质量吸收系数(MAC)。将一定波长范围内的UV-Vis光吸收数据拟合为幂律函数,即可计算 Abs_{λ} ,如公式(1)所示。式中, λ 为波长(范围300~600 nm), k 为比例常数,指数Å即为Ångström吸收指数(AAE),表征溶液中BrC光吸收的光谱依赖性。

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

该方法是基于BC与BrC在紫外至可见光波段AAE的显著差异:BC的AAE恒等于1,而BrC通常大于4^[6]。但已有研究发现BC的AAE值并不恒等于1,这会导致所推算的BrC吸光度存在一定偏差。

$$Abs_{365} = (A_{\lambda} - A_{700}) \cdot \lambda \frac{V_l}{V_a \cdot L} \ln(10) \quad (2)$$

根据实验结果,可用公式(2)进行计算,由于一般情况下大气BrC在365 nm处具有显著光吸收,通常用 Abs_{365} 来表征大气BrC的光吸收特性,此处 A_{700} 指波长在700 nm处的水溶性有机物的光吸收系数即系统基线漂移, V_a 是采样空气的体积, V_l 是萃取时溶剂的体积, L 是紫外-可见分光光度计中石英比色皿的光程长度(一般为1 cm)。研究表明,BrC的光吸收特性总体呈季节性变化^[7], Abs_{365} 的平均值在冬季最高^[8],可能与冬季燃煤和生物质燃烧排放更多有关;冬季BrC较强的吸光性使其对气候和辐射强迫的影响更为显著。统计还发现,亚洲城市地区水溶性有机碳(WSOC)的 Abs_{365} 明显高于偏远地区和美国。近年来,多项研究开始采用甲醇等非水溶剂提取BrC,并发现不同溶剂的萃取能力及所得光学性质存在差异。例如,Alang等^[9]采用水、甲醇和正己烷3种溶剂进行提取,发现甲醇可溶性BrC的平均质量吸收系数比水溶性BrC高1.2~1.8倍,其在300~600 nm波段的吸光能力远强于水和正己烷提取物,表明甲醇提取组分能更好地估算BrC的吸光性。这与Paraskevopoulou等^[10]所发现的甲醇可溶性BrC的吸收率在冬季是水溶性BrC的1.6倍结果一致;此外,N,N-二甲基甲酰胺(DMF)对有机碳的溶解比例(最高约95%)高于其他溶剂^[11],其提取物的光吸收率也更高。未来BrC研究中需要更加注意不同溶剂效应,尝试使用具有更宽极性和更高提取效率的溶剂组合。

质量吸收系数MAC值能够表征BrC单位质量吸光能力,可通过式(3)进行计算, MAC_{365} 为波长365 nm处的质量吸收系数,单位是 m^2/g ; C_{TOC} 是通过总有机碳仪测得的总有机碳的浓度。

$$MAC_{365} = \frac{Abs_{365}}{C_{TOC}} \quad (3)$$

MAC与排放源密不可分,总体而言一次源BrC的MAC普遍比二次源BrC的MAC值更高^[12],例如Zhao等^[13]对西藏和广州市区进行BrC的光学性质研究,发现生物质燃烧产生的有机气溶胶(BBOA)和类烃有机气溶胶(HOA)是BrC吸收的主要贡献者,表明一次来源的重要性(占比超过75%)。其中,HOA和BBOA的MAC值相当,在西藏分别为 $2.08 m^2/g$ 和 $1.11 \sim 2.54 m^2/g$,在广州分别为 $2.57 m^2/g$ 和 $1.91 m^2/g$,这显示了由化石燃料生成的BrC具备极强的光吸收特性。

1.1.2 荧光性 除了研究吸光性,识别BrC的发色团对深入了解其物质特征、化学特性和分析来源也十分重要。激发发射矩阵(EEM)光谱法最初应用于水体环境领域研究发色溶解性有机物

(CDOM)^[14-15], 后发现大气中发色性水溶性有机碳 (WSOC) 的光学性质与 CDOM 高度相似, 因此现在广泛用于大气气溶胶领域比如对 BrC 进行化学性质、来源等研究, 岛津 (Shimadzu) RF-6000/RF-7000、赛默飞 (Thermo) Lumina、日立 (Hitachi) F-7000/F-7100 等仪器都能够进行高速扫描, 稳定性高, 此外还有搭配积分球的荧光光谱仪如爱丁堡 (Edinburgh) FLS1000/FS5, 能够额外计算量子产率。通过 EEM 可以得到荧光光谱并进行结构分析, 利用分子接收到发射的较高能量可导致光子中电子发生跃迁, 且当吸收达到一定能量后同时发射出荧光信号这一原理, 可以扫描直接获得荧光强度随发射波长和激发波长变化的二维信息, 并且可以构建出表征 BrC 样品中发色团分布的三维荧光光谱。为了从复杂的 EEM 光谱中解析出具有明确化学意义的荧光组分, 需要进一步使用平行因子 (PARAFAC) 分析模型, 可以利用 Matlab 的分解工具将重叠的荧光信号分解为独立的荧光组分及其相对贡献, 两者结合可以识别出不同类型气溶胶中多样的荧光发色团 (类腐殖质、类蛋白、酚类、芳香族类等)。例如在生物质燃烧、燃煤和机动车排放源中, 往往可以识别出 HULIS 和类蛋白质 (PLOM) 等荧光组分^[16], 其中 HULIS 常与高度共轭且氧化程度较高的发色团相关, 而不同排放源在特定荧光组分的丰度上展现出显著的指纹特征。Tang 等^[17] 通过 PARAFAC 分析及 EEM 谱图确定了 3 种来源 WSOC 中的 6 种荧光组分, 这些组分被归类为 2 种 HULIS-1 物质 (P1 和 P6)、3 种 PLOM 物质 (P2、P3 和 P5) 以及 1 种未定义 (P4) 物质, 其检测出的荧光组分相对强度与来源相关, 比如 P2 在生物质气溶胶中强度大, 而在车辆排放中未检出, P4 在煤燃烧气溶胶和车辆排放中强度高。除 WSOC 以外甲醇溶性有机碳 (MSOC) 的地位也很重要 (可占有有机碳 80~90%^[18]), 研究者针对 MSOC 的研究逐渐加深了对 BrC 的认识^[19]。

1.2 在线测定光学性质

传统的离线分析方法虽然能较为方便地提供详细的光学参数, 但也存在时间分辨率低、样品处理过程性质可能发生改变以及公式的不稳定适用性等局限。通过在线的测量技术能够研究 BrC 的大气动态演变过程。目前的在线光学性质检测基于光学法, 常用的仪器有多波段黑碳仪 (AE)、光声消光仪 (PAX)、光腔衰荡光谱仪 (CRDS)、单颗粒烟尘光度计 (PSAP)、浊度计 (Nephelometer) 等, 具体参数如表 1 所示。

七波段 (或多波段) 黑碳仪是目前应用最广泛的在线吸收测量设备, 维护简便, 人力需求低且拥有高时间分辨率和多波长测量能力。黑碳仪基于 BC 和 BrC 在不同波长处的吸光有所区别, 进而将两者吸光值区分开。传统研究默认将近红外区域 (880~950 nm) 处的光吸收视为由 BC 唯一贡献, 且假设 BC 为新鲜排放 (AAE=1), 进而计算 BrC 的吸光。但是 BC 的 AAE 值会受到粒径大小以及混合状态的影响, 正常外混型或者颗粒直径小于 50 nm 的 BC 的 AAE 约为 1^[6], 而内混型或者颗粒直径大于 50 nm 的 BC 的 AAE 范围更广 (0.8~1.1)^[20]。因此虽然普遍使用 BC 的 AAE 值为 1, 但依旧存在不确定性, 误差在 20%~40% 之间^[6]。

黑碳仪的操作过程为采集环境大气颗粒物并经滤头切割后沉积在滤纸袋上, 含有颗粒物的滤纸被多个波长 (如 370、470、520、590、660、880、950 nm) 的光透过后会有不同的衰减, 根据光衰减变化 (ATN) 可以计算得到不同波长下气溶胶的光吸收系数 ($b_{\text{abs}}(\lambda)$), 大气环境中的黑碳浓度 (等效黑碳浓度, eBC) 即 880 nm 处的光吸收系数换算而来的浓度。推算得到的该波段内的总吸光度 (紫外至可见光) 扣除 BC 的吸光度所得到的值即为 BrC 的吸光度。需要注意的是, 随着采样进行, 颗粒物在滤膜上不断堆积, 改变了滤膜介质本身的光学特性 (如散射能力), 使仪器测得的光衰减信号与气溶胶真实吸收系数之间呈现非线性关系, 即滤膜负载效应 (Filter loading effect)。这种情况通常采用物理模型进行校正, 根据式 (4)、(5) 分别可以获得不同波长下的 b_{ATN} 和修正后的 $b_{\text{abs}}(\lambda)$:

$$b_{\text{ATN}}(\lambda) = \frac{A \cdot \Delta \text{ATN}(\lambda)}{Q \cdot \Delta t} \quad (4)$$

$$b_{\text{abs}}(\lambda) = \frac{b_{\text{ATN}}}{(C_{\text{ref}} + C_{\text{scat}}) \cdot R} \quad (5)$$

式中 A 表示采样点面积, Q 为采样流量, $\Delta \text{ATN}(\lambda)$ 为步长为 t 下的衰减变化, R 为 Collaud Coen 校正算法^[21] 提出的滤膜载荷校正函数方程, 具体见式 (13), C_{scat} 利用 Schmid 等提出的散射校正^[22] 中的常数进行计算, C_{ref} 为多重散射校正因子, 据文献取 4.26^[21]。

⑧基于上述物理模型可将仪器检测的衰减系数校正为真实的气溶胶吸收系数，其中气溶胶类型、仪器和滤膜特性都会影响负载效应校正参数。而这一典型模型也为后续校正研究奠定了基础，基于光吸收双光路测量的实时载荷补偿算法^[23]采用“双点位采样”，通过两个并行的采样斑点，使大气颗粒物以不同的速度沉积在过滤带上，从而使负载不均匀可实时补偿滤膜负载效应，直接输出经初步校正的吸收系数，极大提高了数据质量和可靠性。

光声气溶胶消光仪（PAX）以其直接、原位、无滤膜干扰的测量能力，成为表征生物质燃烧及大气 BrC 吸光特性的核心仪器之一，基于光声光谱原理，实现了气溶胶吸收系数和散射系数的同步、实时测量。例如 Selimovic 等^[24]在 FIREX 实验室研究中利用两台 PAX（分别为 870 nm 和 401 nm）对 107 次模拟野火燃烧产生的烟雾进行了系统测量，利用 PAX 数据结合碳质量平衡法，首次系统报道了多种典型美国西部森林生态系统燃烧产生的吸收排放因子（ EF_{abs} ）和散射排放因子（ EFS_{cat} ），此外定量了 BrC 在短波段的吸收贡献，发现 BrC 吸收在 401 nm 处占总吸收的比例随燃烧状态变化显著，在腐殖质燃烧产生的烟雾中，BrC 贡献了近 100% 的短波吸收，其 AAE 高达 7.13，充分印证了 BrC 在特定燃烧条件下的主导地位。Tasoglou 等^[25]利用 PAX₄₀₅ 等仪器对地中海进行一个月的综合观测，将气溶胶吸收系数与单颗粒烟尘光度计（SP2）测得的平均难熔黑碳（rBC）质量浓度相结合，计算出气溶胶在 405 nm 处的平均质量吸收截面（MAC405）为 $(16 \pm 2.2) \text{ m}^2/\text{g}$ ；观测值与 Mie 理论预测值的差异可能源于极低挥发性组分对 BrC 吸光的贡献。

光腔衰荡光谱仪（CRDS）是近二十年来发展迅速的光谱检测技术，其灵敏度高、检测限低，最初应用于气体吸收检测，后逐渐拓展用于在线气溶胶如 BrC 的光学性质研究。利用激光光源在高反射率光学谐振腔内的衰荡时间以及探测器测得的光强随时间的变化，基于比尔定律可精确反演气溶胶的消光系数。例如 Kwon 等^[26]利用校准的 CRDS 在 403 nm 波长下研究了由甲基乙二醛（MG）与硫酸铵（AS）液相二次反应生成的吸光 BrC 产物及其老化过程的光学性质。该途径生成的 BrC 在 403 nm 处的实折射率（ $n=1.558 \pm 0.021$ ）和较小的虚部折射率（ $k=0.002 \pm 0.004$ ）表明该过程形成的 BrC 可能对辐射强迫的贡献有限。此外随着技术的迭代单颗粒光腔衰荡光谱（SP-CRDS）是对 CRDS 的更新突破，其将光腔衰荡光谱与线性电动力学四极阱（LEQ）技术相结合，可对悬浮的单个吸光颗粒进行连续、非破坏性的光学表征，有利于揭示 BrC 关键发色团的光学性质。正如 Knight 等^[27]利用 SP-CRDS 在 405 nm 波长下测定了大气中重要 BrC 组分——4-硝基邻苯二酚液相颗粒的复折射率，并系统研究了酸度对其光学性质的影响。研究结合紫外可见光光谱和 Kramers-Kronig 变换，获得了从 200~800 nm 宽波段的复折射率光谱，为评估含硝基芳香族化合物的 BrC 在气溶胶和云水中的辐射效应提供了关键参数。

单颗粒烟尘光度计（PSAP）具备单颗粒测量能力，可区分碳质气溶胶种类，能够提供难熔黑碳（rBC）质量浓度的基准测量，为其他光学仪器数据的对比与校正提供参考^[28]；此外，通过分析散射信号与白炽信号的异常比值，还可实现焦油棕碳（tar BrC）的识别与潜在定量^[29]。此外浊度计作为基础仪器用于散射系数测量，可以用于验证其他光学仪器的可靠性，但由于其存在角度截断误差和非朗伯体光源误差，观测值会较真实值偏小，需要进一步矫正。

单一的光学测量技术往往只能获取气溶胶某些单独的光学参数，难以获得全面的信息，不能直接表征辐射特性。因此多技术联用已成为 BrC 光学性质研究的重要趋势，其通过将不同原理的在线仪器相结合，实现对气溶胶吸收、散射、消光及化学组成的同步测量，从而获取全面多角度的光学参数，为定量解析 BrC 的吸光贡献及其气候效应提供坚实基础。

1.3 碳质组分质量浓度测定

热光法（TOA）通过设定特定程序对样品进行升温热解并结合光学测量实现有机碳（OC）与元素碳（EC）的质量分离，是过去测定大气颗粒物 OC 与 EC 质量浓度的标准方法，也是 BrC 相关研究中碳质组分的碳含量定量以及明确 OC 亚组分吸光贡献与来源之间关联的重要辅助手段^[32]。其原理为：OC 在惰性气体（通常为氮气）中经程序升温挥发或热解，随后切换至含氧条件，将剩余碳质燃烧分离为 EC 组分；在此过程中，通过激光反射或透射信号实时监测滤膜吸光变化，校正 OC 热解生成的、具有类 EC 吸光特性的热解碳（OP），从而实现 OC/EC 分离测定，并据此分为热光反射法（TOR）和热光透射法（TOT）。根据升温程序不同，目前常用的分析协议包括 IMPROVE_A、NIOSH TOT/TOR、

EUSAAR 等。现有 TOA 分析主要依托 Sunset Laboratory (美国) 和沙漠研究所 (DRI) 两大系列仪器实现, 其中 IMPROVE_A 协议已被美国化学物种监测网络 (CSN)、IMPROVE 网络等长期大气监测体系广泛采用, 升温程序如图 2 所示。Zhang 等^[33]在统一分析协议与光学校正模式的前提下对比研究发现, 不同型号碳分析仪对总碳 (TC)、OC、EC 的检测一致性良好: TC 与 OC 的平均偏差可控制在 5% 以内, EC 平均偏差低于 12%。但 OC1-OC4、EC1-EC3 等热分级亚组分在不同仪器间存在显著的系统差异, 相对偏差可达 140%, 即所谓的“碳迁移”现象, 其成因包括仪器温度校准方式、激光光源配置和升温程序控制参数等方面的差异。

表 1 部分在线光学仪器的性能参数和使用场景对比

Table 1 Comparison of performance parameters and usage scenarios of selected online optical instruments

Instrument Name	Wavelength	Uncertainty	Limitation	Application scenarios
Aethalometer (多波段黑碳仪)	多波长: 7 波段 (370–950 nm)、9 波段 (340–950 nm)	准确度: $\pm 20\%$ 精密度: 约 $\pm 30\%$ ^[22]	滤膜负载效应; 颗粒物散射引起的测量偏差	长期定点监测; 源解析研究; BrC 光学特性研究。
PAX (光声消光仪)	单波长: 870 nm、 405 nm、532 nm 等	$\sim 4\text{--}11\%$ ^[30]	单波长光谱信息有限; 维护要求高	精确量化特定波长下 BrC 的吸收系数; 获得单次散射反照率
CRDS (光腔衰荡光谱仪)	单/多波长 常见 532 nm 等, 新型 6 波长系统	复折射率的统计误差 (± 1 SD) ^[26]	仪器复杂昂贵, 维护要求高; 无法直接分离散射吸收	高精度气溶胶消光系数测量; 标定和比对其他仪器
PSAP (单颗粒烟尘光度计)	三波长: 467、530、660 nm	校准精度 $\sim 15\%$ ^[29]	负载效应; 颗粒物散射引起的测量偏差; 时间分辨率较低	长期定点监测; 与浊度计联用, 间接计算吸收系数; 用于比对参考
Nephelometer (浊度计)	多波长	常见亚微米颗粒: $< 10\%$ ^[31]	仅测量散射; 存在角度截断误差和非朗伯体光源误差	测量散射; 与其他仪器联用

此外, BrC 本身具有吸光性, 使热光法的 OC/EC 分离更加复杂, 使 EC 产生正误差, 并直接干扰别光学校正信号^[34]。针对 OC/EC 分离点偏差, 有专家将碳分析仪进行改造, 通过集成七波段激光传感器, 能够进行七个波长下的 OC/EC 进行测定^[35], 并利用二元模型计算 BC 或 BrC 的吸光贡献。Chow 等^[36]利用多波段碳分析仪发现通过多波长光衰减值可将 BC 和 BrC 分离, 从而可以分别分析 BC 和 BrC 来源。未来这种多波长热光分析技术不断完善更新有望更精细地解析 BrC 与 EC 的贡献, 提升 OC/EC 分离的准确性。

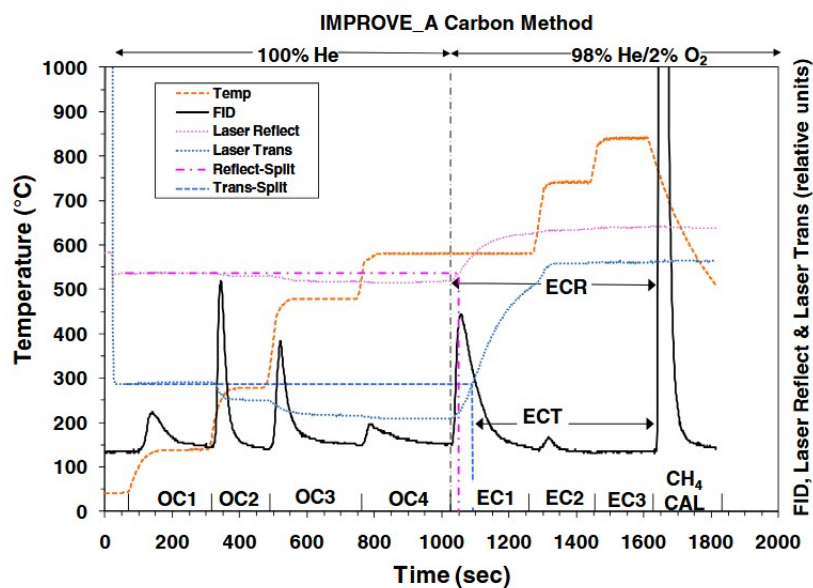


图 2 IMPROVE_A 协议下热光学反射率 (TOR) 透射率 (TOT) 热图示例^[37]

Fig. 2 Example of thermal optical reflectance (TOR) and transmittance (TOT) thermal maps under IMPROVE_A protocol^[37]

2 大气棕碳的物理化学性质表征方法

光学参数研究主要服务于 BrC 辐射强迫效应的评估。为深入理解 BrC 的来源、生成机制、老化过程及其与其他气溶胶组分的相互作用，还必须借助物理化学性质表征方法，从微观形貌、混合状态和分子组成等方面对 BrC 进行多维度分析。这类方法通常以滤膜采样为基础，利用显微成像及质谱鉴定等技术，在离线条件下实现对 BrC 及其共存组分的精细化表征。

2.1 离线物理形貌表征

电镜法从微观角度对单个气溶胶颗粒的形貌特征、粒径分布、元素组成及内部混合状态进行研究，常用仪器为扫描电镜 (SEM) 和透射电镜 (TEM)，SEM 利用聚成的电子束扫描样品表面，激发二次电子、背散射电子等信号成像，可以获得颗粒的表面形貌信息，TEM 的电子束可以穿透薄片样品成像，因此其空间分辨率更高。例如 Alexander 等^[38] 通过 TEM 利用高空间分辨率的电子能量损失谱 (EELS) 确定了外部混合气溶胶中单个亚毫米级球体的光学特性，提出将 BrC 的散射和吸收作用纳入辐射强迫效应模型。Hossen 等^[39] 为加深对 BrC 组成和形成机制的认识，利用场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 结合能量色散 X 射线光谱 (EDX)，对酚类等 BrC 前体物进行了形貌分类，并分析了气溶胶的表面形态和元素组成。研究发现，不规则形貌、聚集态和链状结构对 BrC 的形成和光学性质具有重要作用；表面元素分析表明，其来源可能包括化石燃料燃烧和生物质燃烧。

2.2 棕碳分子组成表征

随着高分辨率质谱技术 (HR-MS) 的研发及应用，传统质谱 (MS) 难以鉴别的复杂多样的 BrC 分子，如今也能实现分子水平的鉴别。基于质谱技术进行分子组成解析这一核心，与其他技术辅助联用可提高分辨率，进而适配不同形态不同浓度范围的 BrC 样品。现有研究往往通过离线手段进行分析鉴定，涵盖高分辨率质谱、色谱-质谱联用、光谱辅助及其他化学衍生化以及气溶胶质谱等主要技术，具体仪器参数见表 2。

2.2.1 离线色谱-质谱联用分析

色谱-质谱联用技术包括气相色谱-质谱 (GC-MS)、液相色谱-质谱 (LC-MS) 等。GC-MS^[40] 基于经萃取、浓缩和衍生化后的 BrC 样品在气相色谱中因沸点和极性不同实现高效分离，各组分再经质谱不同方式电离为碎片离子后分离检测，适用于挥发或半挥发、热稳定性的组分^[41-42]；而热解-气相色谱-质谱 (Py-GC/MS)^[43] 首先通过瞬时高温热解将 BrC 裂解为容易检测的小分子碎片，再经 GC-MS 定性测量。LC-MS 基本原理为可溶性的 BrC 通过溶液萃取，经液相色谱根据极性的差异进行分离，再由质谱进行测定，目前一些主流联用技术，如将高分辨率质谱与高效液相色谱以及光电二极管 (PDA) 结合 (HPLC-PDA-HRMS 系统^[44-45])，能够同步实现组分分离、紫外可见光光谱采集以及质谱定性，其他联用技术还有 HPLC-DAD-Q-TOF-MS^[46-47]、UPLC-ESI-TOF-MS^[48] 等。此外进行离线分析时还可借助光谱辅助鉴定技术，包括核磁共振 (NMR)、X 射线光电子能谱 (XPS)、红外光谱 (FT-IR) 等，常通过 FT-IR 得到官能团信息，如 Hossen 等^[39] 通过衰减全反射傅里叶变换红外光谱 (ATR-FTIR) 对 7 个酚类 BrC 前体物进行检测，发现主要的官能团为羰基、芳香族共轭双键和硝基，该方法由于使用了 ATR 探头，无需样品制备，降低了样品损失。

这种色谱-质谱联用的局限性在于色谱柱对极性和挥发性具有选择性，单一色谱条件不能完整扫描出 BrC 的全极性谱图，并且依赖于标准品，因此大量色谱峰无法进行确证和定量，且前处理时的萃取浓缩等步骤可能会造成重要成分损失。因此，LC-MS 或 GC-MS 适用于研究特定类别的已知 BrC 化合物、需要进行准确定量或异构体区分时的方法选择，但不适用于对未知 BrC 组分的全面测定。

2.2.2 离线高分辨质谱分析

高分辨率质谱包括傅里叶变换离子回旋共振质谱 (FT-ICR MS) 和线性离子阱/轨道阱质谱 (LTQ/Orbitrap MS) 以及飞行时间质谱 (TOF MS) 等，广泛应用于环境监测、医药分析、微生物鉴定等领域，也可应用于大气化学相关测定，如通过滤膜采集大气样品离线进样至质谱得到有机气溶胶分子谱图，然后通过 PMF 等方法进行源解析判断来源，或者结合色谱展示的光吸收特性识别出具有吸光性的 BrC。不同质谱之间的主要区别为质量选择器不同，其中 FT-ICR MS 以离子回旋共振离子阱作为质量

选择器, 相比其他两者具有更高的分辨率, 且凭借高灵敏度被广泛用于分子层面较为复杂的 BrC 检测分析, 分子质量检测精度达 1 ppm 以内^[49], 便于识别和确定分子式。Orbitrap MS 基于静电场轨道阱根据振荡频率确定质荷比, TOF MS 基于离子漂移管利用离子飞行时间差异实现分离, 这两种质谱通常与高效液相色谱 (HPLC) 联用^[50], 以便更好地测定有机气溶胶 (OA) 或识别 BrC。

FT-ICR MS 通常与电喷雾电离源 (ESI) 联用, 样品经离子源离子化后进入质量选择器并接收宽频域射频信号, 信号覆盖所有离子回旋频率从而激发离子进行回旋运动, 产生对应的电信号进而得到不同离子的质谱图。该方法已成功用于雨水^[51-52]、大气气溶胶^[53-54]、云水水溶性有机物和 HULIS^[55-56] 等的表征。例如 Lei 等^[57] 将 BrC 样品经固相萃取 (SPE) 并用甲醇提取浓缩后, 在负离子模式下通过 FT-ICR MS 进行质谱解析, 结合瞬态吸收光谱研究了不同来源下 BrC 经 $\text{NO}_3 \cdot$ 液相氧化时的分子转化与光学性质变化, 发现生物质燃烧来源的 BrC 会产生吸光性物质 (如硝基化合物), 而城市 $\text{PM}_{2.5}$ 和腐殖质类物质中的电荷转移复合物 (CTC) 可能被破坏从而导致吸光度降低。Han 等^[58] 发表的关于碳质气溶胶形成途径的研究以及 Song 等^[54] 在分子层面对煤烟颗粒中类腐殖质进行的详细研究均使用了配备有 9.4T 超导磁体和离子源的 Solarix XR FT-ICR MS (Bruker Daltonics GmbH, Bremen, Germany), 由于结合了最新磁共振质谱、离子轨迹控制技术, 因而具有超高分辨率, 在 m/z 319 处的绝对质量误差小于 0.2 ppm, 质量分辨率大于 450 000。

但由于 ESI 主要针对极性化合物进行离子化, 可能遗漏非极性或者弱极性化合物。使用大气压化学电离 (APCI) 和大气压光电离 (APPI) 技术, 能有效电离多环芳烃或烯烃等有机物, 但是这两种方法需要大流量进样且低极性分子的离子化过程容易被抑制, 因此需要考虑将不同离子源进行结合, 如 Liu 等^[59] 结合了 6 种电离模式以便检测不同极性的化合物。此外为了降低萃取溶剂可能产生的干扰信号及“基质效应”, 使用改进的电喷雾离子化技术—电喷雾解析电离 (DESI)^[60] 或纳流—电喷雾解析电离 (nano-DESI)^[61], 通过雾化器的溶剂直接对样品膜进行喷射萃取, 使带电液滴在高纯氮气的干燥作用下去除溶剂从而降低“基质效应”。该类技术主要在生物或蛋白组分分析中广泛使用, 也用于大气气溶胶的研究^[62], 但相较于 ESI 其应用较少。基于以上 ESI 的离子抑制效应以及高分辨质谱的一级质谱在结构鉴定方面难以区分同分异构体不足, 高分辨质谱更适用于未知 BrC 组分的发现、样品完整分子指纹的获取, 且不要求对特定化合物进行准确定量时的场景。

2.2.3 气溶胶质谱分析

2.2.3.1 在线模式检测 除了上述应用范围广泛的高分辨率质谱以外, 一类专门设计用于气溶胶检测的气溶胶质谱 (AMS) 也被广泛用于大气颗粒物检测, 其配备有完整的气溶胶进样、捕集、气化、电离系统, 因此通常进行大气在线观测。基于对 OA 质谱研究的分析^[63-64], 目前最为常用且分辨率高的为美国 Aerodyne 公司的高分辨率飞行时间气溶胶质谱仪 (HR-TOF-AMS) 和黑碳气溶胶质谱仪 (SP-AMS), 此外还有四极杆气溶胶质谱仪 (Q-AMS) 以及紧凑型飞行时间气溶胶质谱仪 (C-TOF-AMS) 等, 相较而言后两者的分辨率较低。AMS 可以分别用于在线和离线检测, 在线检测^[65] 可直接获得大气气溶胶的质谱信息, 时间分辨率每秒可达 10 个质谱, 通常用于测量亚微米级气溶胶, 部署维护和人力成本较高。但目前利用在线 AMS 分析技术对 BrC 性质的表征研究较少。崔等^[66] 结合三波长光声黑碳光度计 (PASS-3) 和 AMS 对金华和望都大气颗粒物在线观测并对 BrC 进行估算, 结果显示 BrC 在 405 nm 下的吸光贡献分别为 9.8% 和 22.3%, 而其在 532 nm 下的吸光贡献分别为 5.9% 和 15.2%, 进一步说明我国棕色碳气溶胶在短波长下的吸光贡献影响至关重要。

2.2.3.2 离线模式检测 为了得到更多关于 BrC 的信息, 学者们选择利用 AMS 离线模式^[64] 通过每隔几小时或几天进行膜样品收集, 该方法时间分辨率较低但可进行较长时间的气溶胶特性检测。将 AMS 与紫外-可见光谱光度法或其他光学仪器结合是一种特别有效的方法, 可用于分析 PM 提取物并提供 BrC 的来源和过程信息。将紫外-可见光谱数据嵌入 AMS 质谱数据并使用 PMF 源解析技术, 可以确定主要水溶性棕碳 (WS-BrC) 组分的整体成分和质量吸收系数 (MAC) 谱^[67]。如 Moschos 等^[68] 结合 UV-Vis 以及离线 AMS 分析, 研究了苏黎世大气样品中 WS-BrC 的吸光特性以及不同来源的吸光贡献占比情况; Jiang 等^[67] 利用 AMS 结合 UV-Vis 对加利福尼亚州 BrC 进行研究, 发现生物质燃烧活动如住宅木材燃烧和野火是加州北部 BrC 的重要来源, 新鲜生物质燃烧水溶性有机气溶胶 (WSOA) 对 WS-BrC

的吸光贡献显著，含氧物种质量占比较高但其光吸收贡献甚微。即使在气溶胶质量浓度低的青藏高原地区，BrC 依然是气溶胶吸光的重要组成部分，新研究还指出化石燃料燃烧来源被低估，其产生的 BrC 吸光能力与生物质燃烧来源相当甚至更高^[13]。Chen 等^[69]利用 AMS 结合其他仪器进行光学性质研究，并利用高效液相色谱（HPLC）将萃取的样品进行分离，再经光学仪器检测吸光信号，结合质谱的分子组成数据，对 BrC 发色团进行了选择分析^[70]。

然而，离线 AMS 主要侧重于水溶性颗粒物分析，对部分可溶或不溶性物质存在局限。针对这一局限，已有研究者使用超高纯度甲醇、高纯度丙酮等有机溶剂进行萃取^[71]，提取物气化后进入 AMS 检测，结果表明有机溶剂提取的 OC 比例明显更高，质谱碎片信号也明显增强；前文提到的 DMF^[11]也可能是未来研究低挥发性有机碳的重要溶剂。该方法最大的难点在于如何有效消除有机溶剂及其杂质背景对气溶胶有机物检测的严重干扰。除 AMS 外，当今研究中热脱附气相色谱结合高分辨率质谱法（TD-GC-Orbitrap MS）^[72]提供了另一种替代方案。该方法避免了溶剂提取的选择性问题，利用程序升温获得不同挥发性组分的化学信息，在原有靶向分析的热脱附 GC-MS 方法基础上拓展了研究范围，可同时进行非靶向筛选与定向测定。因此，未来离线 AMS 检测可结合热脱附（TD）技术，以更好地检测 BrC。非水溶性 OA 的重要性已被证实。Afsana 等^[73]利用 AMS 结合其他仪器，对日本北海道森林气溶胶中不同极性 OA 的研究发现，不同极性（包括非水溶性）OA 的 AMS 质谱组成存在显著差异，且非水溶性有机物对吸光有显著贡献。同样，应用离线 AMS 技术在北京^[74-75]和日本名古屋^[76-77]开展的研究也发现，非水溶性有机物与水溶性有机物的质谱组成存在显著差异，表明两者具有不同的理化性质和来源。此外，姜等^[78]也发现了类似结果：WSOA、MSOA 及非甲醇溶性 OA 的 AMS 质谱存在显著差异，三者的光学性质特征也各不相同。以上结果表明，未来应重点利用离线 AMS 研究非水溶性、非甲醇溶性或其他有机溶剂不可溶的棕碳。

AMS 中最为先进、独特的黑碳气溶胶质谱仪（SP-AMS）最初是为测定含 rBC 颗粒而开发的高分辨质谱^[79]，现也被用于 BrC 分子层面的研究。它兼具 HR-TOF-AMS 与单颗粒烟尘光度计（SP2）的功能，既能检测易挥发组分，也能检测难熔组分的化学成分。其简要原理如图 3 所示：采集的大气气溶胶颗粒经空气动力学透镜汇聚成细小的粒子束，经斩波器进入真空粒子飞行室。颗粒物因重力作用差异呈现不同飞行速度，可依据其在飞行室内的时间计算得出粒径分布。在颗粒物穿过飞行室的过程中，非难熔组分可被钨蒸发器在 600 °C 条件下热分解，随后经 70 eV 电子轰击电离后送入飞行时间质谱仪（TOF）系统检测。而 rBC 及其包覆物等难熔组分，则由 SP-AMS 额外配置的红外激光蒸发器（加热至约 4000 K）气化，气相分子经电离后进行检测。虽然无法测得颗粒物具体的化学成分及结构式，但 SP-AMS 仍然能够获得颗粒物粒径分布，并经过受体分析模型进一步得到丰富的来源信息和特定来源因子。如 Xie 等^[80]利用 SP-AMS 并结合多种仪器观测发现，北京冬季气溶胶的光学特性在垂直方向上存在显著差异，并受气象条件和混合层高度的动态调控；BC 的吸光增强主要由二次光化学过程驱动，BrC 在紫外波段的吸光贡献也不容忽视，其中煤炭燃烧来源的贡献达 48%~55%。然而，AMS 的局限同样存在，如热分解时分子结构信息完全丧失，无法区分同分异构体，并且常规 AMS 以水溶性组分分析为主，对 MSOA 或其他非水溶性 OA 的分析非常容易受溶剂背景干扰。

近年来，研究者利用质谱从大气样品中鉴定出大量具有吸光性的有机物，丰富了 BrC 的分子组成，包括酚类、芳香族化合物、多环芳烃及其衍生物、醌类和其他含氮杂环化合物等^[1-2]。除生物质燃烧、燃煤、化石燃料燃烧等一次源颗粒物外，各类二次过程也能生成或消耗 BrC，如有机前体物的气相氧化^[82-83]、大气液相反应^[84-85]，含羰基氨基酸或氨的反应^[85-86]等，这些过程可能显著影响颗粒物的光学性质。为深入了解 BrC 组分在大气中可能经历的生成、转化与老化过程，开展实验室模拟研究具有重要意义。实验室研究通常将选定的前体物（如生物质燃烧产生的典型污染物 4-硝基邻苯二酚^[87]、4-乙基愈创木酚^[88]等）与氧化剂（如 OH 自由基或有机三重态 3C*等）引入反应腔室，在设定的初始浓度、光照条件（日光或暗反应）及 pH 值下开展光化学或暗反应氧化实验，并按反应时间采集反应溶液，通过 UV-Vis 或荧光光谱进行光学性质检测。不同反应时间的溶液可利用 SP-AMS 等质谱技术，经气化检测组分信号，获取液相二次有机气溶胶（aqSOA）的化学元素组成及其演变；也可用 LC-MS 进行分子层面检测（如愈创木基丙酮^[89]、苯酚^[90]、愈创木酚^[90]等的氧化产物）。这些研究为深入认识 BrC 的形

成与转化提供了有效途径；此外，许多研究将 SP-AMS 与 GC-MS 联用，可更有效地获取化学元素组成信息、SOA 演变趋势及反应路径。

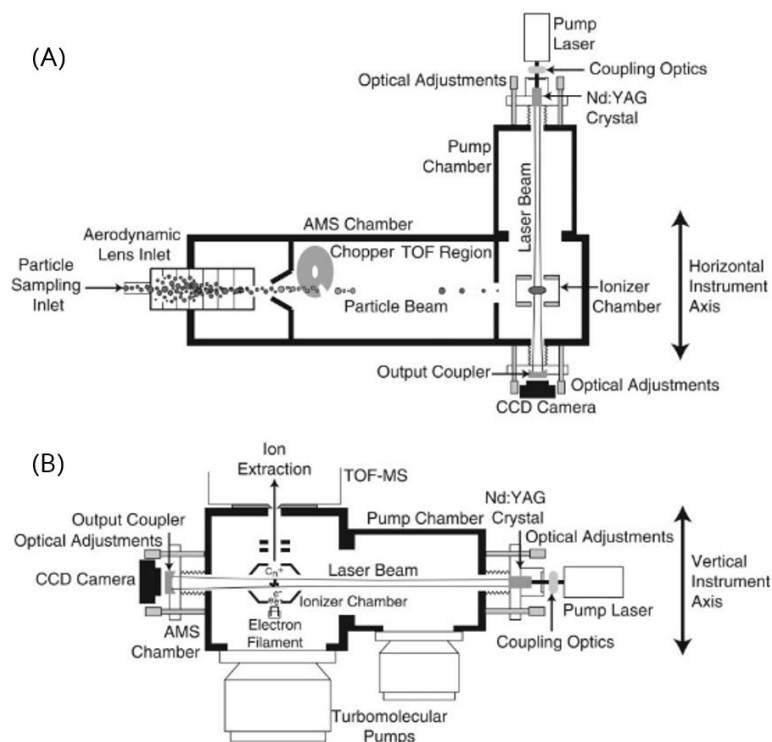


图3 SP-AMS 仪器原理图自上向下视图 (A)；查看粒子束轴线的截面视图 (B) [81]

Fig. 3 Schematic of the SP-AMS instrument, viewed from top to bottom (A); cross-sectional view along the particle beam axis (B) [81]

质谱法为深入认识 BrC 提供了优越的检测手段，便于从分子层面分析其生成转化过程。然而，要从繁杂的质谱峰中识别出真正具有代表性吸光性质的发色团分子，并建立分子结构与光吸收性质间的定量关系，仅靠传统仪器与方法较为困难，因此近年来逐渐发展出基于机器学习 (ML) 的 BrC 分子识别与吸光性重构方法。Hong 等 [91] 曾利用 FT-ICR MS 检测南京 PM_{2.5} 样品中的水溶性类腐殖质 (HULIS-WS)，采用机器学习结合 SMOTE 技术，将 HULIS-WS 混合物的吸收率 (Abs) 分配到单个分子，筛选出主导吸光的关键分子；随后结合 Reaxys 数据库中的分子吸光数据集与 RF_Mol 模型，将分子吸光贡献进一步分解至官能团层级，实现了从分子到结构单元的定量归因。此外，有研究者将机器学习模型与 Shapley 解释方法 (SHAP) 相结合进行吸光性重构 [92]，成功捕捉到发色团浓度、分子结构特征与光吸收系数之间的复杂映射关系，实现了对不同波长下 BrC 吸光度的预测。近期，Huang 等 [93] 对南京大气 PM_{2.5} 样品进行了系统分析，采用机器学习-随机森林 (ML-RF) 模型筛选关键吸光物种，利用随机森林的两个重要性指标 (IncNodePurity 和 IncMSE) 评估每个分子对光吸收的贡献，识别出 31 种关键 BrC 分子，并揭示了这些分子在不同季节的分布特征。机器学习在发现新的关键 BrC 分子、验证已知 BrC 重要性方面展现出广阔前景，为后续研究提供了有力支撑。但不同算法各具特点，其优缺点对结果的影响程度不一；同时，机器学习高度依赖训练数据的质量与覆盖范围，而现有 BrC 数据尚不充分，模型在不同场景下的适用性也有待检验，这些都是未来需要考虑的问题。

3 大气棕碳来源解析方法

随着技术发展，源解析技术已从定性半定量分析发展为多种定量方法，可获取来源信息并量化贡献程度。基于质谱获得的化学信息，可通过各种受体模型对 BrC 进行来源解析，包括正定矩阵因子分析 (PMF)、多元线性回归 (MLR) 模型 [104-105]、碳同位素法 (14C 和 13C) [105-106] 等；此外，也可利用源清单法或扩散模型法 (化学传输模型法) 进行源解析。源清单法主要适用于一次源排放估算，但高度依赖排放因子和排放活动数据，易引入较大不确定性。扩散模型法需输入排放数据，并结合气象

数据（风速、气温、湿度、边界层高度等）和动力学参数，基于化学反应机理模拟BrC的生成与演化，从而定量不同来源的BrC质量浓度和吸光贡献；但目前关于BrC化学和光学性质演变的参数尚不完善。受体模型无需源排放清单和气象资料即可解析来源，已成为我国BrC源解析研究的主流方法。

表2 部分高分辨率质谱的性能参数及检测模式
Table 2 Performance parameters and detection modes of selected high-resolution mass spectrometers

HR-MS	Mass resolution	Sensitivity	Detection mode	Reference
SP-AMS	V 模式：~4300	ng m ⁻³	在线/离线检测，	[64, 94]
	W 模式：8000~12000	(检测颗粒态)	在线无需样品前处理	
HR-TOF-AMS	5000~6000	1min 检出限< 0.04 μg m ⁻³	在线检测，	[95-98]
		(检测颗粒态)	无需样品前处理	
FT-ICR MS	450000	ppt-ppb	离线检测，	[54, 58]
		(气态前体物)	需萃取分离前处理	
TAG-TOF-MS	3000~6000	ng m ⁻³ -μg m ⁻³	在线/半在线检测，	[99]
		(检测颗粒态)	需热解析前处理	
PTR-TOF-MS	4000~7000	10~50 cps/ppbv	在线检测，	[100-101]
		(气态前体物)	无需样品前处理	
LC-Orbitrap MS	24000	ng m ⁻³	离线检测，	[102]
			部分实现半在线检测	
GC-Orbitrap MS	24000	0.05~2.5 pg m ⁻³	离线检测，	[103]
			需萃取分离前处理	

其中，正定矩阵因子分析（PMF）^[107]能够更好地处理长期观测获得的时间分辨率较低的气溶胶数据，在质谱源解析中应用普遍，尤其适合BrC研究，可用于分析各类来源对BrC吸光的贡献。该模型基于受体模型原理，假设环境样品（如大气颗粒物）的化学组成是若干稳定源成分谱的线性组合，并通过迭代计算寻找最优解。将质谱有机碎片、吸光特性（如babs（365 nm）、MAC值等）与化学组分数据一同输入模型，PMF即可解析出具有不同光学特性和化学特征的因子，这些因子可被辨识为特定的BrC来源，如生物质燃烧、燃煤、机动车排放及二次有机气溶胶形成等。模型运行中需经多次测试以保证解的稳定性，通过合适的因子旋转（如FPEAK参数）寻找最优解，并根据经验为数学因子赋予明确的物理来源含义^[108]。此外还需进行不确定性分析，通常采用Bootstrap（BS）、DISP位移检验或BS-DISP结合的方法来评估因子贡献的误差范围以及因子谱的重现率和稳定性，从而确认解析结果的可靠性。利用PMF源解析，Kuang等^[109]利用PMF对广州及南沙地区HULIS的来源进行了研究，首次发现航运燃油燃烧是HULIS的重要来源（夏季贡献达44%）；此外，生物质燃烧在冬季贡献较大（平均季节贡献8%~28%）。Bao等^[110]也对南京的HULIS进行了源解析，定量了人为源及生物源产生的次级HULIS，发现化石燃料燃烧排放呈显著贡献，生物质燃烧和生物源贡献分别在冬季和夏季最强。国内多个城市的研究发现，冬季燃煤或生物质燃烧是BrC的主要来源，非供暖季节则以交通排放等一次来源为主^[111-112]。此外，有研究引入了以光吸收和BrC标记碎片为约束的新型PMF方法，结合多线性引擎ME-2，以高时间分辨率和粒径分辨率推导出BrC的数浓度粒径分布，为粒径500 nm以下的BrC提供了数浓度和光吸收的新参考^[113]。

此外，主成分分析（PCA）也能识别BrC的主要影响因子^[105, 114]，可为PMF分析提供因子参考；若研究区域源谱数据库完整，还可利用MLR对已知来源进行贡献分析^[104]。

4 结论与展望

目前BrC测定方法体系已较为完整，但测定过程仍存在问题：首先，样品的萃取、浓缩等步骤受溶剂选择影响极大，难以完全分离吸光与非吸光有机组分，也容易造成目标物损失；其次，由于缺乏统一标准，不同研究的前处理流程不一致，可能导致结果难以直接、公平地比较。为此，提出以下建议：

（1）推进BrC测定方法的标准化与统一化。建议根据不同来源（如生物质燃烧、化石燃料燃烧、二次生成）或不同极性（水溶性、甲醇溶性、不溶性等）设置BrC标准参考物质和方法流程；前处理中建议建立统一、分类的溶剂萃取标准操作流程：大气样品统一采用甲醇或DMF等有机溶剂萃取，水溶性OA统一采用超纯水萃取，并在文献中明确标注萃取溶剂及操作条件；还可开展国际性的BrC测定

方法比对实验,对同一批样品采用不同仪器进行光学、物理和化学性质检测,以筛选最合适的检测方法;

(2) 建议统一AAE的计算方法和波长范围,统一采用365 nm处的MAC值,避免因参数选择不同导致结果难以对比;建立经过验证的、开放的BrC分子组成与吸光光谱数据库,为研究提供标准数据,增强不同研究间的可比性,推动BrC检测从探索性分析向标准化、精准化升级。

(3) 推进多技术联用取代单一检测手段以同步获取BrC的光学特性和分子组成信息。例如相对成熟的HPLC-PDA-HRMS联用平台: HPLC分离BrC复杂组分, PDA在线记录各组分的紫外-可见吸收光谱, HRMS测定分子式,从而实现光学信号与分子结构的同步解析;未来还应进一步推进在线固相萃取-液相色谱-光学检测-高分辨质谱一体化分析平台的建设,实现从样品前处理到光学、化学性质的自动同步测定;同时推进小型化、便携式仪器的研发,以适配外场观测与污染源监测等复杂场景。

(4) 推进机器学习在BrC分子识别和吸光性重构方面的应用。机器学习在BrC研究中展现出巨大潜力,但也面临诸多挑战。如训练数据集不足且质量参差不齐,不同实验室的前处理方法和仪器参数各异,降低了数据的可比性和通用性;深度学习模型可解释性不足,模型基于某一地区的数据进行训练,但难以直接推广到其他区域。未来应着力构建高质量的BrC标准化数据集,增强机器学习模型的可解释性,并通过验证与优化提高模型泛化能力,使机器学习成为BrC检测方法体系中准确、有效的工具。

总体而言,未来BrC检测需要构建更加统一的方法体系并推进技术融合,朝着"标准化方法体系构建-多技术联用平台整合-机器学习辅助数据解析"三位一体的方向发展,实现从探索性分析向精准化、系统化表征的跨越。

参考文献:

- [1] Laskin A, West C P, Hettiyadura A P S. *Chem. Soc. Rev.*, **2025**, 54 (3): 1583-1612.
- [2] Laskin A, Laskin J, Nizkorodov S A. *Chem. Rev.*, **2015**, 115 (10): 4335-4382.
- [3] Yan C Q, Zheng M, Zhang Y H. *Environ. Sci.* (闫才青, 郑玫, 张远航. 环境科学), **2014**, 35 (11): 4404-4414.
- [4] Jiang H X, Li J, Tang J, Mo Y Z, Zhang G. *Chin. J. Anal. Chem.* (姜鸿兴, 李军, 唐娇, 莫扬之, 张干. 分析化学), **2018**, 46 (10): 1528-1538.
- [5] Wang L, Jin W J, Zhi G R, Zhang Y Z, Guo S C, Sun J Z. *J. Environ. Eng. Technol.* (王镭, 靳文静, 支国瑞, 张宇哲, 郭思聪, 孙建中. 环境工程技术学报), **2020**, 10 (3): 346-361.
- [6] Lack D A, Langridge J M. *Atmos. Chem. Phys.*, **2013**, 13 (20): 10535-10543.
- [7] Yuan W, Huang R J, Yang L, Guo J, Chen Z Y, Duan J, Wang T, Ni H Y, Han Y M, Li Y J, Chen Q, Chen Y, Hoffmann T, O' Dowd C. *Atmos. Chem. Phys.*, **2020**, 20 (8): 5129-5144.
- [8] Washenfelder R A, Attwood A R, Brock C A, Guo H, Xu L, Weber R J, Ng N L, Allen H M, Ayres B R, Baumann K, Cohen R C, Draper D C, Duffey K C, Edgerton E, Fry J L, Hu W W, Jimenez J L, Palm B B, Romer P, Stone E A, Wooldridge P J, Brown S S. *Geophys. Res. Lett.*, **2015**, 42 (2): 653-664.
- [9] Alang A K, Aggarwal S G, Singh K, Soni D, Hegde P. *Atmos. Res.*, **2023**, 296: 107073.
- [10] Paraskevopoulou D, Kaskaoutis D G, Grivas G, Bikkina S, Tsagkaraki M, Vrettou I M, Tavernaraki K, Papoutsidakis K, Stavroulas I, Liakakou E, Bougiatioti A, Oikonomou K, Gerasopoulos E, Mihalopoulos N. *Sci. Total Environ.*, **2023**, 860: 160434.
- [11] Xu Z Q, Feng W, Wang Y C, Ye H R, Wang Y H, Liao H, Xie M J. *Atmos. Chem. Phys.*, **2022**, 22 (20): 13739-13752.
- [12] Zhai J H, Zhang Y, Liu P F, Zhang Y J, Zhang A T, Zeng Y L, Cai B H, Zhang J Y, Xing C B, Yang H L, Wang X F, Ye J H, Wang C, Fu T M, Zhu L, Shen H Z, Tao S, Yang X. *Atmos. Chem. Phys.*, **2025**, 25 (14): 7959-7972.
- [13] Zhao W H, Hu W W, Liu Z C, Pan T L, Feng T T, Wang J, Cai Y Y, Liang L, Huang S, Yuan B, Ma N, Shao M, Zhang G H, Bi X H, Wang X M, Yu P F. *Atmos. Chem. Phys.*, **2026**, 26 (1): 135-154.
- [14] Coble P G. *Mar. Chem.*, **1996**, 51 (4): 325-346.
- [15] Wells M J M, Mullins G A, Bell K Y, Da Silva A K, Navarrete E M. *Environ. Sci. Technol.*, **2017**, 51 (23): 13592-13602.
- [16] Chen Q C, Miyazaki Y, Kawamura K, Matsumoto K, Coburn S, Volkamer R, Iwamoto Y, Kagami S, Deng Y G, Ogawa S, Ramasamy S, Kato S, Ida A, Kajii Y, Mochida M. *Environ. Sci. Technol.*, **2016**, 50 (19): 10351-10360.

- [17] Tang J, Li J, Su T, Han Y, Mo Y Z, Jiang H X, Cui M, Jiang B, Chen Y J, Tang J H, Song J Z, Peng P A, Zhang G. *Atmos. Chem. Phys.*, **2020**, 20 (4): 2513–2532.
- [18] Cheng Y, He K B, Du Z Y, Engling G, Liu J M, Ma Y L, Zheng M, Weber R J. *Atmos. Environ.*, **2016**, 127: 355–364.
- [19] Ting Y C, Ko Y R, Hung Y L, Ma C H, Hsu C C, Cheng Y H. *Sci. Total Environ.*, **2025**, 994: 180054. [LinkOut]
- [20] Gyawali M, Arnott W P, Lewis K, Moosmüller H. *Atmos. Chem. Phys.*, **2009**, 9 (20): 8007–8015.
- [21] Coen M C, Weingartner E, Apituley A, Ceburnis D, Fierz-Schmidhauser R, Flentje H, Henzing J S, Jennings S G, Moerman M, Petzold A, Schmid O, Baltensperger U. *Atmos. Meas. Tech.*, **2010**, 3 (2): 457–474.
- [22] Schmid O, Artaxo P, Arnott W P, Chand D, Gatti L V, Frank G P, Hoffer A, Schnaiter M, Andreae M O. *Atmos. Chem. Phys.*, **2006**, 6 (11): 3443–3462.
- [23] Drinovec L, Močnik G, Zotter P, Prévôt A S H, Ruckstuhl C, Coz E, Rupakheti M, Sciare J, Müller T, Wiedensohler A, Hansen A D A. *Atmos. Meas. Tech.*, **2015**, 8 (5): 1965–1979.
- [24] Selimovic V, Yokelson R J, Warneke C, Roberts J M, de Gouw J, Reardon J, Griffith D W T. *Atmos. Chem. Phys.*, **2018**, 18 (4): 2929–2948.
- [25] Tasoglou A, Louvaris E, Florou K, Liangou A, Karnezi E, Kaltsonoudis C, Wang N X, Pandis S N. *Atmos. Chem. Phys.*, **2020**, 20 (19): 11625–11637.
- [26] Kwon D, Or V W, Sovers M J, Tang M J, Kleiber P D, Grassian V H, Young M A. *ACS Earth Space Chem.*, **2018**, 2 (4): 356–365.
- [27] Knight J W, Forsythe J E M, Zhang X, Rafferty A, Orr-Ewing A J, Cotterell M I. *ACS Earth Space Chem.*, **2024**, 8 (11): 2198–2208.
- [28] Mikhnev V B, Ivanov A, Lucas E A, South P L, Colijn H O, Clark P I. *Aerosol Sci. Technol.*, **2018**, 52 (11): 1233–1248.
- [29] Corbin J C, Gysel-Beer M. *Atmos. Chem. Phys.*, **2019**, 19 (24): 15673–15690.
- [30] Nakayama T, Suzuki H, Kagamitani S, Ikeda Y, Uchiyama A, Matsumi Y. *J. Meteor. Soc. Jpn. Ser II*, **2015**, 93 (2): 285–308.
- [31] Anderson T L, Covert D S, Marshall S F, Laucks M L, Charlson R J, Waggoner A P, Ogren J A, Caldow R, Holm R L, Quant F R, Sem G J, Wiedensohler A, Ahlquist N A, Bates T S. *J. Atmos. Oceanic. Technol.*, **1996**, 13 (5): 967–986.
- [32] Mo Y Z, Li J, Zhong G C, Zhu S Y, Zhao S Z, Tang J, Jiang H X, Cheng Z N, Tian C G, Chen Y J, Zhang G. *Atmos. Chem. Phys.*, **2024**, 24 (13): 7755–7772.
- [33] Zhang X L, Trzepla K, White W, Raffuse S, Hyslop N P. *Atmos. Meas. Tech.*, **2021**, 14 (5): 3217–3231.
- [34] Reisinger P, Wonauschütz A, Hitzengerger R, Petzold A, Bauer H, Jankowski N, Puxbaum H, Chi X, Maenhaut W. *Environ. Sci. Technol.*, **2008**, 42 (3): 884–889.
- [35] Chen L A, Chow J C, Wang X L, Robles J A, Sumlin B J, Lowenthal D H, Zimmermann R, Watson J G. *Atmos. Meas. Tech.*, **2015**, 8 (1): 451–461.
- [36] Chow J C, Watson J G, Green M C, Wang X L, Chen L A, Trimble D L, Cropper P M, Kohl S D, Gronstal S B. *J. Air Waste Manag. Assoc.*, **2018**, 68 (5): 494–510.
- [37] Chow J C, Watson J G, Robles J, Wang X L, Chen L A, Trimble D L, Kohl S D, Tropp R J, Fung K K. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2011**, 401 (10): 3141–3152.
- [38] Alexander D T L, Crozier P A, Anderson J R. *Science*, **2008**, 321 (5890): 833–836.
- [39] Hossen M A, Hasan Shakil M, Ehasan M F, Mohammad Tareq A R, Salam A. *Atmos. Chem. Phys.*, **2025**, 25 (21): 14629–14642.
- [40] Khalifea H, Ali N. *Phys. Sci. Life Sci. Eng.*, **2025**, 2 (3): 10.
- [41] Zeng L W, Zheng X, He X, Zhong C Z, Wang F B, Xie Q Y, Guo S W, Liang Y Y, Ding Y H, Zhang Z, Xiang S, You Y, Zhao B, Zhang S J, Jiang J K, Wang S X, Wu Y. *Environ. Sci. Technol.*, **2025**, 59 (42): 22759–22771.
- [42] Zheng H J, Wan X, Kang S C, Chen P F, Li Q L, Maharjan L, Guo J M. *Environ. Pollut.*, **2024**, 340: 122832.
- [43] Tóth Á, Hoffer A, Pósfai M, Ajtai T, Kónya Z, Blazsó M, Czégény Z, Kiss G, Bozóki Z, Gelencsér A. *Atmos. Chem. Phys.*, **2018**, 18 (14): 10407–10418.
- [44] Lin P, Bluvshstein N, Rudich Y, Nizkorodov S A, Laskin J, Laskin A. *Environ. Sci. Technol.*, **2017**, 51 (20): 11561–11570.
- [45] Wang T, Duan J, Zhou L Y, Yang L, Shen J C, Yuan W, Guo J, Xu W, Huang R J, University X J. *Environ. Sci. Technol. Lett.*, **2026**, 13 (3): 373–379.
- [46] Bai Z, Wen W, Zhang W, Li L, Wang L N, Chen J M. *Environ. Pollut.*, **2023**, 318: 120874.
- [47] Zhang S, Li K, Xu L, Du L. *Environ. Sci.: Nano*, **2026**, 13 (1): 257–267.
- [48] Nguyen V, Witkowski B, Gierczak T. *Atmos. Chem. Phys.*, **2025**, 25 (18): 10965–10986.

- [49] Zhang H F, Zhang Y H, Shi Q, Hu J Y, Chu M Q, Yu J W, Yang M. *Environ. Sci. Technol.*, **2012**, 46 (8): 4396–4402.
- [50] Talebian S, Guo X Y, Zhao R. *J. Geophys. Res.: Atmos.*, **2026**, 131 (2): e2025JD044871.
- [51] Altieri K E, Turpin B J, Seitzinger S P. *Atmos. Chem. Phys.*, **2009**, 9 (7): 2533–2542.
- [52] Feng S, Zhang L, Wang S R, Nadykto A B, Xu Y S, Shi Q, Jiang B, Qian W B. *Chemosphere*, **2016**, 156: 438–445.
- [53] Zhang C, Guo Z Y, Hu Q Y, Qi L, Chen Y, Zhao Y F, Pei N, Sun W, Hu X D, Yang Y X, Liu F X, Mu L, Du X L, Zhang G H, Wang J C, Bi X H. *Fuel*, **2026**, 407: 137528.
- [54] Song J Z, Li M J, Jiang B, Wei S Y, Fan X J, Peng P A. *Environ. Sci. Technol.*, **2018**, 52 (5): 2575–2585.
- [55] Zhao Y, Hallar A G, Mazzoleni L R. *Atmos. Chem. Phys.*, **2013**, 13 (24): 12343–12362.
- [56] Sun H, Wu Z L, Kang X Y, Zhu C, Yu L M, Li R, Lin Z S, Chen J M. *Atmos. Environ.*, **2023**, 294: 119523.
- [57] Lei Y, Lei X, Tian G, Yang J, Huang D, Yang X, Chen C C, Zhao J C. *Environ. Sci. Technol.*, **2024**: acs.est.3c08726.
- [58] Han Y, University F, Cai J J, University F, Chen Y J, University F, Zhang Y S, University F, Jin L N, , Chen T, Li J, Zhang G, Chen J M, University F. *Environ. Sci. Technol.*, **2025**, 59 (24): 12083–12095.
- [59] Liu J, Liu R, Ma C, Feng S H, Yang N, Wu L B, Deng J J, Hu W, Xu W Q, Sun Y L, Fu P Q. *Environ. Sci. Technol. Lett.*, **2025**, 12 (7): 804–812.
- [60] Takáts Z, Wiseman J M, Cooks R G. *J. Mass Spectrom.*, **2005**, 40 (10): 1261–1275.
- [61] Roach P J, Laskin J, Laskin A. *Analyst*, **2010**, 135 (9): 2233.
- [62] Roach P J, Laskin J, Laskin A. *Anal. Chem.*, **2010**, 82 (19): 7979–7986.
- [63] Jiang H X, Deng Y, Huo Y X, Wang F W, Chen Y J, Guo H. *Atmos. Chem. Phys.*, **2025**, 25 (20): 13711–13727.
- [64] Ge X L, Li L, Chen Y F, Chen H, Wu D, Wang J F, Xie X C, Ge S, Ye Z L, Xu J Z, Chen M D. *Environ. Pollut.*, **2017**, 225: 74–85.
- [65] Huang X F, He L Y, Hu M, Canagaratna M R, Sun Y, Zhang Q, Zhu T, Xue L, Zeng L W, Liu X G, Zhang Y H, Jayne J T, Ng N L, Worsnop D R. *Atmos. Chem. Phys.*, **2010**, 10 (18): 8933–8945.
- [66] Cui J, Huang X F, Yuan J F, Cao L M, Wang C, Lan Z J, He L Y. *China Environ. Sci.* (崔杰, 黄晓锋, 袁金凤, 曹礼明, 王川, 兰紫娟, 何凌燕. 中国环境科学), **2017**, 37 (2): 401–406.
- [67] Jiang W Q, Ma L, Niedek C, Anastasio C, Zhang Q. *ACS Earth Space Chem.*, **2023**, 7 (5): 1107–1119.
- [68] Moschos V, Kumar N K, Daellenbach K R, Baltensperger U, Prévôt A S H, El Haddad I. *Environ. Sci. Technol. Lett.*, **2018**, 5 (6): 302–308.
- [69] Chen Q C, Ikemori F, Nakamura Y, Vodicka P, Kawamura K, Mochida M. *Environ. Sci. Technol.*, **2017**, 51 (15): 8293–8303.
- [70] Desyaterik Y, Sun Y L, Shen X H, Lee T, Wang X F, Wang T, Collett J L Jr. *J. Geophys. Res. Atmos.*, **2013**, 118 (13): 7389–7399.
- [71] Khare P, Institute P S, Kurdieh A A, Institute P S, Hao Y F, Institute P S, Manousakas M I, Institute P S, En-ract, Dada L, Institute P S, Tobler A, Institute P S, Schneider–Beltran K, Institute P S, Diapouli E, Skiba A, Styszko K, Slowik J G, Institute P S, Prévôt A S H, Institute P S, Daellenbach K R, Institute P S. *Environ. Sci. Technol.*, **2025**, 59 (34): 18236–18248.
- [72] Shavrina I S, Sukhanov K O, Ul' yanovskii N V, Kosyakov D S, Lebedev A T. *Molecules*, **2026**, 31 (10): 1636.
- [73] Afsana S, Zhou R C, Miyazaki Y, Tachibana E, Deshmukh D K, Kawamura K, Mochida M. *Sci. Rep.*, **2022**, 12: 14379.
- [74] Zhou R C, Chen Q C, Chen J, Ren L J, Deng Y G, Vodicka P, Deshmukh D K, Kawamura K, Fu P Q, Mochida M. *Environ. Sci. Technol.*, **2021**, 55 (8): 4494–4503.
- [75] Zhang Z Q, Sun Y L, Chen C, You B, Du A D, Xu W Q, Li Y, Li Z J, Lei L, Zhou W, Sun J X, Qiu Y M, Wei L F, Fu P Q, Wang Z F. *Atmos. Chem. Phys.*, **2022**, 22 (15): 10409–10423.
- [76] Chen Q C, Ikemori F, Higo H, Asakawa D, Mochida M. *Environ. Sci. Technol.*, **2016**, 50 (4): 1721–1730.
- [77] Chen Q C, Ikemori F, Mochida M. *Environ. Sci. Technol.*, **2016**, 50 (20): 10859–10868.
- [78] Jiang X T, Liu D T, Li Q, Tian P, Wu Y Z, Li S Y, Hu K, Ding S, Bi K, Li R J, Huang M Y, Ding D P, Chen Q C, Kong S F, Li W J, Pang Y, He D. *Environ. Sci. Technol.*, **2022**, 56 (18): 12873–12885.
- [79] Ma M T, Rivellini L H, Zong Y C, Kraft M, Yu L E, Lee A K Y. *Atmos. Chem. Phys.*, **2025**, 25 (14): 8185–8211.
- [80] 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. *Atmos. Chem. Phys.*, **2019**, 19 (1): 165–179.
- [81] Onasch T B, Trimborn A, Fortner E C, Jayne J T, Kok G L, Williams L R, Davidovits P, Worsnop D R. *Aerosol*

- Sci. Technol.*, **2012**, 46 (7): 804–817.
- [82] He Q F, Tomaz S, Li C L, Zhu M, Meidan D, Riva M, Laskin A, Brown S S, George C, Wang X M, Rudich Y. *Environ. Sci. Technol.*, **2021**, 55 (5): 2878–2889.
- [83] Ren Y Q, Wu Z H, Ji Y Y, Bi F, Li J L, Zhang H J, Zhang H, Li H, Wang G H. *Atmos. Chem. Phys.*, **2024**, 24 (11): 6525–6538.
- [84] Li F H, Zhou S Z, Du L, Zhao J, Hang J, Wang X M. *Sci. Total Environ.*, **2023**, 856: 158895.
- [85] Zhang G H, Li T F, Sun W, Huang X Y, Wang T, Wang X, Ma N, Hu W W, Tang M J, Shi Z B, Wang X M, Peng P A, Bi X H. *J. Geophys. Res. Atmos.*, **2026**, 131: e2025JD045757.
- [86] Liu X D, Wang H Y, Wang F L, Lv S J, Wu C, Zhao Y, Zhang S, Liu S J, Xu X B, Lei Y L, Wang G H. *Environ. Sci. Technol.*, **2023**, 57 (30): 11163–11172.
- [87] Lei R Y, Sha Y Y, Meng H F, Huang Y, Ye J H, Huang D D, Zhang Y J, Wu Y, Li Y J, Ge X L. *Atmos. Environ.*, **2025**, 343: 120981.
- [88] Chen Y T, Li N W, Li X D, Tao Y, Luo S P, Zhao Z Z, Ma S S, Huang H Y, Chen Y F, Ye Z L, Ge X L. *Sci. Total Environ.*, **2020**, 723: 137953.
- [89] Jiang W Q, Misovich M V, Hettiyadura A P S, Laskin A, McFall A S, Anastasio C, Zhang Q. *Environ. Sci. Technol.*, **2021**, 55 (8): 5199–5211.
- [90] Yu L, Smith J, Laskin A, Anastasio C, Laskin J, Zhang Q. *Atmos. Chem. Phys.*, **2014**, 14 (24): 13801–13816.
- [91] Hong Y H, Zhang Y L, Bao M Y, Fan M Y, Lin Y C, Xu R S, Shu Z Y, Wu J Y, Cao F, Jiang H X, Cheng Z N, Li J, Zhang G. *J. Geophys. Res. Atmos.*, **2023**, 128 (24): e2023JD039459.
- [92] Wang Y, Huang R J, Zhong H B, Wang T, Yang L, Yuan W, Xu W, An Z S. *Environ. Sci. Technol.*, **2024**, 58 (46): 20588–20597.
- [93] Huang Y, Li X R, Huang D D, Lei R Y, Zhou B H, Zhang Y J, Ge X L. *Atmos. Chem. Phys.*, **2025**, 25 (14): 7619–7645.
- [94] Chang D, Wang Z, Guo J, Li T, Liang Y H, Kang L Y, Xia M, Wang Y R, Yu C, Yun H, Yue D L, Wang T. *Sci. Total Environ.*, **2019**, 691: 101–111.
- [95] Jimenez J L, Jayne J T, Shi Q, Kolb C E, Worsnop D R, Yourshaw I, Seinfeld J H, Flagan R C, Zhang X F, Smith K A, Morris J W, Davidovits P. *J. Geophys. Res.*, **2003**, 108 (D7): 2001JD001213.
- [96] Aiken A C, DeCarlo P F, Kroll J H, Worsnop D R, Huffman J A, Docherty K S, Ulbrich I M, Mohr C, Kimmel J R, Sueper D, Sun Y L, Zhang Q, Trimborn A, Northway M, Ziemann P J, Canagaratna M R, Onasch T B, Alfarra M R, Prevot A S H, Dommen J, Duplissy J, Metzger A, Baltensperger U, Jimenez J L. *Environ. Sci. Technol.*, **2008**, 42 (12): 4478–4485.
- [97] Sun Y L, Zhang Q, Anastasio C, Sun J. *Atmos. Chem. Phys.*, **2010**, 10 (10): 4809–4822.
- [98] Sun Y L, Zhang Q, Zheng M, Ding X, Edgerton E S, Wang X M. *Environ. Sci. Technol.*, **2011**, 45 (11): 4854–4861.
- [99] Lyu X P, Guo H, Yao D W, Lu H X, Huo Y X, Xu W, Kreisberg N, Goldstein A H, Jayne J, Worsnop D, Tan Y, Lee S C, Wang T. *Environ. Sci. Technol.*, **2020**, 54 (18): 11058–11069.
- [100] Jordan A, Haidacher S, Hanel G, Hartungen E, Märk L, Seehauser H, Schottkowsky R, Sulzer P, Märk T D. *Int. J. Mass Spectrom.*, **2009**, 286 (2/3): 122–128.
- [101] Yuan B, Koss A R, Warneke C, Coggon M, Sekimoto K, de Gouw J A. *Chem. Rev.*, **2017**, 117 (21): 13187–13229.
- [102] Zubarev R A, Makarov A. *Anal. Chem.*, **2013**, 85 (11): 5288–5296.
- [103] Wang T, Huang R J, Jing M, Che J S, Xing J T, Yang L, Yuan W, Wang Y, Guo J, Zhong H B, Huang D D, Huang C, Xu W. *Environ. Sci. Technol.*, **2024**, 58 (41): 18264–18272.
- [104] López-Caravaca A, Crespo J, Galindo N, Yubero E, Clemente A, Castañer R, Nicolás J F. *Atmos. Environ.*, **2024**, 324: 120435.
- [105] Soleimanian E, Mousavi A, Taghvaei S, Shafer M M, Sioutas C. *Sci. Total Environ.*, **2020**, 705: 135902.
- [106] Devaprasad M, Rastogi N, Satish R, Patel A, Dabhi A, Shivam A, Bhushan R, Meena R. *Sci. Total Environ.*, **2024**, 912: 169451.
- [107] Paatero P, Tapper U. *Environmetrics*, **1994**, 5 (2): 111–126.
- [108] Ulbrich I M, Canagaratna M R, Zhang Q, Worsnop D R, Jimenez J L. *Atmos. Chem. Phys.*, **2009**, 9 (9): 2891–2918.
- [109] Kuang B Y, Lin P, Huang X H H, Yu J Z. *Atmos. Chem. Phys.*, **2015**, 15 (4): 1995–2008.
- [110] Bao M Y, Zhang Y L, Cao F, Lin Y C, Hong Y H, Fan M Y, Zhang Y X, Yang X Y, Xie F. *Environ. Res.*, **2022**, 206: 112554.
- [111] Qiao R, Su K S, Zhang J W, Wang B L, Zhan Z W, Zhang J Q, Wu J H. *Air Qual. Atmos. Heal.*, **2026**, 19 (3): 54.
- [112] Li D P, Wu C, Zhang S, Lei Y L, Lv S J, Du W, Liu S J, Zhang F, Liu X D, Liu L, Meng J J, Wang Y

- S, Gao J, Wang G H. *J. Environ. Sci.*, **2023**, 124: 892–900.
- [113] Zhong H B, Xu W, Huang R J, Lin C S, Yang L, Zhan Y N, Huang W, Ovadnevaite J, Ceburnis D, O'Dowd C. *NPJ Clim. Atmos. Sci.*, **2025**, 8 (1): 238.
- [114] He T, Wu Y, Wang D, Cai J, Song J Z, Yu Z Q, Zeng X Y, Peng P A. *Atmos. Environ.*, **2023**, 296: 119573.

(责任编辑: 盛文彦)