谭探探,强凯龙,刘思睿,等.城市隧道内棕碳气溶胶的吸光效应与分子组成特征 [J]. 中国环境科学, 2026,46(1):109-119.
Tan T T, Qiang K L, Liu S R, et al. Light-absorbing and molecular composition characteristics of brown carbon in urbantunnel [J]. China Environmental Science, 2026,46(1):109-119.

城市隧道内棕碳气溶胶的吸光效应与分子组成特征

谭探探[1],强凯龙[1],刘思睿[1],黄雨秋[1],李彦鹏[1,2*] (1.长安大学水利与环境学院,陕西 西安 710054；2.长安大学旱区水文与生态效应教育部重点实验室,陕西 西安 710054)

摘要：以西安市典型城市隧道(金花隧道)为研究对象,通过气溶胶粒径谱观测、$PM_{2.5}$化学组分分析,结合紫外-可见分光光度计与傅里叶变换离子回旋共振质谱,探究机动车排放 BrC 的光吸收特性、分子组成特征及其对能见度的影响.研究发现,金花隧道内气溶胶以超细颗粒(0.3~0.6μm)为主,中间段尤为突出(数浓度达 2.38×10^5#/cm^3),并且与车流量变化一致.$PM_{2.5}$中 OC(31.11μg/m^3)和 EC(7.97μg/m^3)浓度显著高于开放环境,且 SO_4^{2-}与 Ca^{2+}占比突出,表明机动车一次排放与二次气溶胶生成的协同作用.光学层面,BrC 在紫外波段(200nm)吸光系数高达 329.2Mm^{-1}(休息日).而在可见光波段(550nm)吸光贡献占总消光 0.32%,但由于未考虑可见光全波段及粒径差异的影响,其贡献可能被低估.分子层面,共鉴定出 12548 个分子式,以 CHO(57.7%)、CHOS(19.6%)、CHON(17.3%)类化合物为主,其中 CHON 呈现强吸光性(34.5% DBE/C>0.5),而 CHONS 因极低挥发性(ELVOC 占比 91.3%)更易在颗粒相累积.研究揭示隧道内 BrC 分子共轭性、杂原子协同作用与吸光能力的关联性,量化其能见度效应,为交通源 BrC 的精细化管控与隧道空气质量的改善和通风照明条件的优化提供数据基础.

关键词：隧道；棕色碳；光吸收；分子组成；能见度
中图分类号：X513 **文献标识码**：A 文章编号：1000-6923(2026)01-0109-11

Light-absorbing and molecular composition characteristics of brown carbon in urbantunnel. TAN Tan-tan[1], QIANG Kai-long[1], LIU Si-rui[1], HUANG Yu-qiu[1], LI Yan-peng[1,2*] (1.School of Water and Environment, Chang'an University, Xi'an 710054, China；2.Key Laboratory of Subsurface Hydrology and Ecological Effect in Arid Region of the Ministry of Education, Chang'an University, Xi'an 710054, China). *China Environmental Science*, 2026,46(1)：109~119

Abstract：Taking the typical urban tunnel (Jinhua Tunnel) in Xi'an as the research object, the light-absorption characteristics, molecular composition, and impact on visibility of brown carbon (BrC)from vehicle emissionswere investigatedby employing aerosol size distribution measurements, $PM_{2.5}$ chemical speciation, combined withUV-vis spectrophotometry, and Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR MS). The results showed that aerosols within the tunnel were predominantly ultrafine particles (0.3~0.6μm), with the highest number concentration (2.38×10^5#/cm^3) observed in the internal section, consistent with traffic flow patterns.OC (31.11μg/m^3) and EC (7.97μg/m^3)concentrations in $PM_{2.5}$ were significantly higher than those in the open atmosphere.Elevated levelsof SO_4^{2-} and Ca^{2+} indicated the synergistic effect of primary vehicle emissions and secondary aerosol formation. Optical analysis revealed a high BrC absorption coefficient of 329.2Mm^{-1} in the UV region (200nm) during weekends. At 550nm, the absorption contribution to total extinction was 0.32%. However, this contribution might be underestimated because the full visible spectrum and particle size effects were not considered. At the molecular level, 12548 molecular formulas were identified, primarily categorized as CHO (57.7%), CHOS (19.6%), and CHON (17.3%) compounds. CHON compounds exhibited strong light absorption (34.5% with DBE/C>0.5), while CHONS compounds, characterized by extremely low volatility (91.3% identified as ELVOCs), were more likely to accumulate in the particle phase. This study elucidated the relationships between molecular conjugation, heteroatom interactions, and the light-absorbing capacity of BrC within the tunnel. The visibility effects were quantified, providing a data basis for the refined management of traffic-related BrC, and for improving tunnel air quality and optimizing ventilation and lighting conditions.

Key word：tunnel；brown carbon；lightabsorbing；molecular composition；visibility

隧道作为现代交通基础设施的重要组成部分,在缓解交通拥堵,优化路网布局及促进区域经济一体化方面发挥着不可替代的作用[1-2].我国是世界上隧道系统数量最多、结构最复杂的国家[3].然而,隧道

收稿日期：2025-05-07
基金项目：西安市社会发展和科技创新示范项目(24SFSF0007);长安大学中央高校基本科研业务费专项资金资助(300102294908)
* 责任作者, 教授, liyanp01@chd.edu.cn

半封闭结构特性限制了污染物扩散,机动车尾气中的 CO、氮氧化物(NO*x*)和颗粒物在有限空间内持续累积,降低能见度,从而造成严重的交通事故和财产损失[4-6].目前针对隧道环境的研究多集中于 CO、$PM_{2.5}$、NO_2 等的排放因子测算和扩散规律研究[7].但对兼具气候效应与健康风险的棕色碳(BrC)的光学和化学性质仍缺乏系统认知.

BrC 是一种吸光性有机碳组分,主要来源于化石燃料和生物质燃烧,其在环境中的释放与演化过程可以吸收太阳辐射,不仅会显著影响环境的光化学行为,也会影响隧道微环境的能见度[8].不同于在整个太阳光谱中均有吸收效应的黑碳(BC),BrC 的光吸收有显著的波长依赖性,在紫外到可见光范围内具有明显的效果[9].开放环境中的研究表明,BrC 的吸光贡献占总气溶胶吸光的 10%~40%[10].此外,模型估算发现,交通源占我国 BrC 排放量的 14%,仅次于生物质燃烧源的贡献(15%)[11].机动车排放的 BrC 可能对隧道能见度的降低产生重大影响[12-13].因此,其光学性质的研究对于改善隧道通风照明条件进而提高隧道交通安全具有重要意义.

BrC 的光吸收等于各种有机物质的累积贡献,因此,不同的分子组成和结构会显著影响其光学特性[14].先前的研究已经在可控条件下进行了含 O、N 和 S 前体物生成 BrC 的模拟实验,发现在高湿度环境下,SO_2 可以显著增强含 N 有机物的光吸收.此外,含 N 芳香化合物也被认为对 BrC 的生成有重要贡献[15-17].最近的研究表明,BrC 分子的光吸收率会随着分子极性和 O/C 的降低而增加,随着分子质量和不饱和度的增加而增加,并在分子水平上确定了 BrC 的吸收率和波长依赖性之间的负相关关系[18].然而,现有研究多在具有复杂来源的大气环境中或者单一生物质燃烧源的实验室可控条件下进行,而在以机动车为主要排放源的城市隧道中,BrC 光学特性和分子组成的研究仍然有限,导致隧道中 BrC 光吸收对能见度降低的贡献还不明确.

因此,本文选取西安市典型公路隧道,观测隧道内气溶胶粒径谱的时空分布特征,收集 $PM_{2.5}$ 样品,分析其中的水溶性离子和 OC/EC 浓度特征,并通过紫外−可见分光光度计和傅里叶变换离子回旋共振质谱法(FT−ICR MS)解析 BrC 的光学特性和分子组成特性,量化 BrC 的光吸收对隧道能见度下降的贡献.研究结果或将为公路隧道空气质量的改善和通风照明条件的优化提供新的见解.

1 材料与方法

1.1 研究区域与样品采集

本研究选取西安市典型公路隧道金花隧道作为研究对象.该隧道位于西安市东二环路中段,全长约 500m,采用主辅道分离设计,主道为双向 6 车道,辅道则采用机动车与非机动车混行设计,隧道采用自然通风方式,侧壁开有通风口.作为连接西安市城北与城南的交通主动脉,该隧道日均车流量较大,是典型的交通污染隧道.由于双向隧道通行情况相似,因此,选择由南向北的车道进行隧道内气溶胶粒径分布观测和 $PM_{2.5}$ 采样,观测点和采样点如图 1 所示.

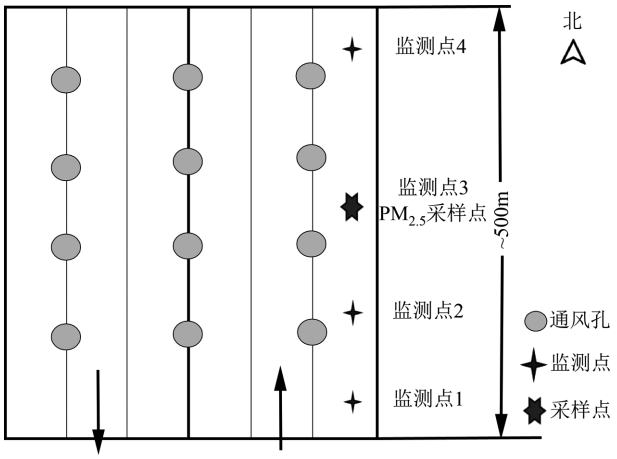


图 1 金花隧道监测点及采样点位置

Fig.1 Location of monitoring and sampling sites in Jinhua Tunnel

为了解隧道内污染物的扩散特征,使用光学颗粒物粒径谱仪(OPS,3330)进行观测.观测时根据《公路隧道照明设计细则》将隧道划分为入口段、过渡段、中间段和出口段,于 2025 年 1 月 8~13 日分别在早上(8:00~9:00),中午(13:00~14:00),下午(17:00~ 18:00)和晚上(20:00~21:00)4 个时间段进行连续观测.

$PM_{2.5}$ 采样点选在隧道中间段(图 1),使用中流量大气颗粒物采样器(ZR−3930)搭配石英滤膜以 100L/min 的流速采集 12h(早上 8:30 开始),采样高度为 1.2m,对应驾驶人员视线高度.采样前将滤膜以 500℃焙烧 6h.采样结束后,以铝箔纸包裹滤膜转移至实验室低温(−20℃)避光保存.

1.2　水溶性离子和 OC/EC 分析

1.2.1　水溶性离子测试　剪取 1/2 样品滤膜于离心管中,向其中加 100mL 纯水浸泡 30min,随后超声提取 20min.过滤后使用 Thermo ScientificDIONEX ICS−1100 测定提取液中 Na^+, NH_4^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, SO_4^{2-}, Cl^-, NO_3^-.

1.2.2　OC/EC 测试　使用热光碳分析仪 IMPROVE−A−TOR 协议测碳组分.首先取 0.591cm^2 滤膜放入炉内,用 He 气吹扫管路,依次开启无氧和有氧热解析流程,生成的气体经高温氧化炉转化为 CO_2 进入 NDIR 分析模块.热解析结束后,He/CH_4 内标气体经过定量环进入管路,经氧化炉氧化为 CO_2,进入 NDIR,通过分割点前后的 CO_2 峰面积与内标物峰面积的比值关系,计算 OC 和 EC 浓度.

通过上述方法获得隧道内 $PM_{2.5}$ 样品水溶性无机离子浓度和 OC/EC 浓度,并与同期在城区(长安大学雁塔校区水环学院楼顶)和郊区(长安大学渭水校区)采集的 $PM_{2.5}$ 滤膜样品进行对比分析.

1.3　棕色碳提取

将样品滤膜置于 30mL 棕色玻璃瓶中,加入 15mL 纯水超声(40kHz)提取 30min,随后静置 10min,将上清液通过 0.22μm 针式滤膜(PTFE)去除残留颗粒,重复上述提取过程 3 次,合并提取液并转移至 50mL 棕色瓶中混匀.分析时,取 5mL 进行光学性质分析,其余提取液经预处理后分析其分子组成特征.

1.4　棕色碳光学性质分析

使用紫外−可见分光光度计(UV−3600iPlus, Shimadzu,Japan)测量 200~800nm 的波长范围内的吸收光谱.测试前,使用纯水作为参比溶剂校准光谱基线.根据吸光度,通过如下公式计算 BrC 的吸收系数[19]:

$$b_{\mathrm{abs,BrC},\lambda}=\left(A_\lambda-A_{700}\right)\times\frac{V_{\mathrm{w}}\times\ln(10)}{V_{\mathrm{a}}\times L\times f} \tag{1}$$

式中:A_λ 和 A_{700} 是相应波长下的吸光度,V_{w} 和 V_{a} 分别是用于提取滤膜的水体积和采样空气的总体积,L 是光程长度(1cm),f 是用于提取的滤膜分数(提取的滤膜面积/总滤膜面积).

Ångström 指数(AAE)反映了 BrC 吸光的波长依赖性,通过如下公式进行计算[19]:

$$\mathrm{AAE}=\frac{\ln\left(b_{\mathrm{abs,BrC},\lambda 2}\right)-\ln\left(b_{\mathrm{abs,BrC},\lambda 1}\right)}{\ln(\lambda 1)-\ln(\lambda 2)} \tag{2}$$

此外,为了量化 BrC 对隧道消光的贡献,用 Koschmieder 方程量化 BrC 吸光对能见度的影响,如下所示[20]:

$$x_V=-\frac{\ln C_v(x)}{b_{\mathrm{ext}}}\times 1000 \tag{3}$$

式中:x_v 为大气能见度,km;$C_v(x)$为视觉对比度阈值,本文取值 0.02.

公式(3)中 b_{ext} 的计算,选取了被先前研究一致认可的原始 IMPROVE 方程和 Pitchford 等的修正方程分别进行计算,详细公式参考前人研究[21].将计算结果带入公式(3)中分别计算能见度,并与实际测量能见度进行对比,结果显示,两种方程计算出的能见度与实际值之间的相对误差分别为 22.2%和 50.5%.因此,本研究在原始方程的基础上进行适应性修正,引入 NO_2 吸收和 BrC 的吸光.如下所示:

$$\begin{aligned} b_{\mathrm{ext}}=&\,3f_S(\mathrm{RH})\times 1.375\left[\mathrm{SO_4^{2-}}\right]+\\ &3f_N(\mathrm{RH})\times 1.29\left[\mathrm{NO_3^-}\right]+\\ &4\times 1.4\left[\mathrm{OC}\right]+\left[\mathrm{FS}\right]+0.6\left[\mathrm{CM}\right]+\\ &10\left[\mathrm{EC}\right]+10+0.33\left[\mathrm{NO_2}\right]+b_{\mathrm{BrC},550} \end{aligned} \tag{4}$$

式中:b_{ext}为消光系数;f_S(RH)和f_N(RH)分别为硫酸盐和硝酸盐吸湿增长因子,取值参考前人研究[22].[SO_4^{2-}],[NO_3^-],[OC]和[EC]分别为样品中实际测量出的对应组分浓度.因为没有测量地壳元素浓度,因此[FS]不参与计算.CM 为粗粒子浓度,值为 PM_{10} 与 $PM_{2.5}$ 浓度之差.PM_{10},$PM_{2.5}$ 和 NO_2 浓度均为采样期间实测浓度.$b_{\mathrm{BrC},550}$ 代表在 550nm 处计算的 BrC 吸光系数.

1.5　棕色碳分子组成分析

使用傅里叶变换离子回旋共振质谱(FT−ICR MS,Solarix 15T,Bruker)测定 BrC 的分子组成特征.测试前,将 40mL 提取液的 pH 值调为 2,随后缓缓通过预先用甲醇(色谱纯)和 0.01mol/L 盐酸活化的 PPL 柱(Agilent Bond Elut),流完后氮吹干燥柱子,最后用甲醇洗脱并浓缩.使用 ESI 负离子模式进行质谱分析,离子累积时间为 0.2s,采集质量范围为 100~1600Da,采样点数为 4M 32 位数据,时域信号叠加 300 次以提高信噪比.样品检测前用 10mmol/L 甲酸钠对仪器进行校正,检测的质量误差均小于 1×10^{-6}.分析 m/z 值范围 100~800Da 的质谱峰,根据 $^{12}C_{1-\infty}$, $^{1}H_{1-\infty}$, $^{16}O_{1-\infty}$, $^{14}N_{0-3}$, $^{32}S_{0-1}$,得到可能分子式结果,保留 2.3⩾H/C⩾0.2 且 1.2⩾O/C⩾0 的分子式,记为 $C_cH_hO_oN_nS_s$.其中,c,h,o,n 和 s 分别是 C,H,O,N 和 S

原子的个数.

使用双键当量(DBE)表征 BrC 分子的不饱和度,计算公式如下[18]:

$$\mathrm{DBE}=1+c-\frac{h}{2}+\frac{n}{2} \tag{5}$$

BrC 的挥发性用饱和质量浓度(C)表示[23]:

$$\log_{10}C=(n_{C0}-c)b_C-ob_O-\frac{2c\times o}{c+o}b_{CO}-nb_N-sb_S \tag{6}$$

式中:n_{C0}代表参考碳数;c,o,n 和 s 分别是 C,O,N 和 S 原子的数量;b_C,b_O,b_N 和 b_S 分别表示每个原子对 $\log_{10}C$ 的贡献,b_{CO} 是碳−氧非理想性,参数的选取参考 Li 等[23]的研究,如表 1.

表 1 不同 BrC 分子组成类别的 n_{C0}、b 和 b_{CO} 值

Table 1 values of n_{C0}, b and b_{CO} for different BrC molecular categories

类别	n_{C0}	b_C	b_O	b_N	b_S	b_{CO}
CHO	22.66	0.4481	1.656	-	-	−0.7790
CHON	24.13	0.3667	0.773	1.114	-	−0.0779
CHOS	24.06	0.3637	1.327	-	0.7579	−0.3988
CHONS	28.50	0.3848	1.011	1.053	1.316	0.2921

根据化合物饱和质量浓度将其分为挥发性有机物(VOC,$3\times10^6<C$),中等挥发性有机物(IVOC,$300<C<3\times10^6$),半挥发性有机物(SVOC,$0.3<C<300$),低挥发性有机物(LVOC,$3\times10^{-4}<C<0.3$)和极低挥发性有机物(ELVOC,$C<3\times10^{-4}$)[23].

2 结果与讨论

2.1 隧道整体污染特征

2.1.1 气溶胶粒径时空分布特征 图 2 为金花隧道气溶胶粒径谱的时空变化特征,可以看出机动车排放颗粒物在 0.3~0.6μm 粒径段数浓度较高,平均数浓度为 3.91×10^3~2.42×10^5#/cm^3,占总粒径数浓度的 87.97%~94.27%,并随着粒径的增大而迅速减少.空间上,图 2(a)显示隧道过渡段和中间段 0.3~1μm 粒径颗粒物数浓度较高,说明机动车排放的超细颗粒物通过布朗运动碰撞凝聚为积聚模态颗粒(0.1~1μm),而隧道中间段的通风不畅,抑制了污染物的扩散,加速颗粒物的凝聚[24].出口段粗粒径气溶胶(>1μm)数浓度的增加可能是由于车辆在出隧道时减速驶出,增加了轮胎与路面的摩擦,释放粗模态颗粒物[25].时间上,图 2(b)表明晚上(20:00~21:00)和早上(8:00~9:00)颗粒物在所有粒径段的数浓度均较高,主要是由于早、晚高峰车流量增加(表 2),易发生拥堵,车辆怠速行驶增加了尾气污染物的排放[26].

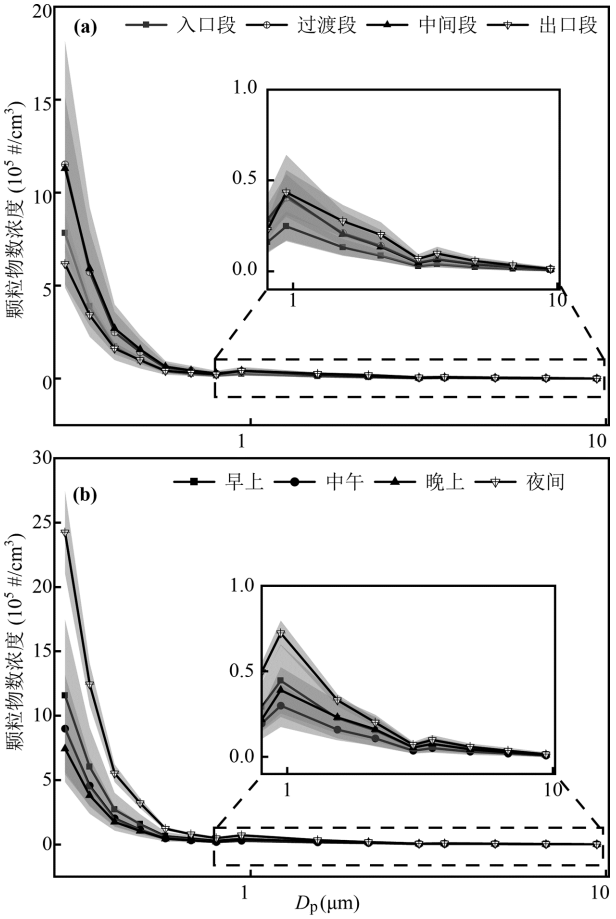


图 2 金花隧道气溶胶粒径空间(a)和时间(b)分布特征

Fig.2 Spatial (a) and temporal (b) distribution of aerosol particle sizes in Jinhua tunnel

图中阴影部分代表不同时间或空间颗粒物数浓度的标准误差

表 2 金花隧道观测期间车流量

Table 2 Traffic volume during the observation period in Jinhua Tunnel

	时间	车流量(辆/h)
工作日	8:00~9:00	**1512 ± 286**
	12:00~13:00	732 ± 451
	17:00~18:00	1106 ± 580
	20:00~21:00	**1892 ± 473**
	平均值	1310 ± 589
休息日	8:00~9:00	**1711 ± 115**
	12:00~13:00	890 ± 420
	17:00~18:00	982 ± 97
	20:00~21:00	**2085 ± 165**
	平均值	1417 ± 527

注:表中加粗数据代表监测期间分别对应早晚高峰的车流量数据,加粗显示以突出其峰值.

表 3 对比了国内外不同隧道颗粒物粒径分布测量结果,不同地区隧道内气溶胶粒子的分布特征存在差异.整体上看,金花隧道颗粒物平均数浓度(1.94×10^5#/cm^3)大于台湾省 Hsuehshan 隧道(1.56×10^5#/cm^3)和郑州京广路隧道($1.6\times10^5\pm0.2\times10^5$#/$cm^3$),小于美国 Fort Pitt 隧道($3.6\times10^5$#/$cm^3$).Fort Pitt 隧道颗粒物的高数浓度归因于柴油车的排放增加,Li 等指出在观测期间(5d)有 3600 辆重型柴油车通过,而金花隧道限制重型柴油车辆通行.在空间分布上,金花隧道在中间段数浓度(2.38×10^5#/cm^3)高于出口段(1.44×10^5#/cm^3),而台湾省 Hsuehshan 隧道则是出口段(2.31×10^5#/cm^3)数浓度较高,这主要是隧道通风方式的差异造成的.金花隧道属于短隧道,以自然通风扩散污染物,中间段污染物扩散效率不佳,而 Hsuehshan 隧道属于长隧道,采用机械通风,中间段配备了 3 个竖井空气交换站,可有效稀释污染物,因此,通风系统的差异造成了两个隧道颗粒物空间分布的差异.

2.1.2　颗粒物化学组分特征　图 3 为金花隧道内与开放大气环境测得的 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子和 OC/EC 浓度.由图可知,隧道内和城区以及郊区大气环境 $PM_{2.5}$ 的水溶性离子总质量浓度分别为 6.91μg/m^3,(4.16±1.04)μg/m^3 和 (4.92±0.77)μg/m^3. 隧道内阴离子浓度以 SO_4^{2-},NO_3^-和 Cl^-为主,SO_4^{2-}和 NO_3^-平均浓度分别为 0.10μg/m^3 和 0.02μg/m^3,这一趋势与昆明草海隧道的检测结果一致[7].SO_4^{2-}浓度高是由于隧道内 NH_3 有限时优先与 H_2SO_4 反应生成热稳定性高且不易挥发的硫酸铵,导致颗粒相中硫酸盐占主导[30].而开放大气环境受冬季供暖影响来源复杂,SO_4^{2-}和 NO_3^-显著较高,并且相比隧道环境,大气中充足的 NH_3 会促进硝酸盐稳定生成并积累,故 NO_3^-浓度较高.Cl^-浓度较高,可能是由于燃油中的含氯添加剂在燃烧过程中被分解,从而释放 Cl^-,加之隧道的封闭环境不利于扩散,导致 Cl^-浓度高于开放大气环境[31].

隧道内阳离子浓度顺序为 $Ca^{2+}>NH_4^+>Na^+$,并且隧道内浓度显著高于大气环境中,反映了机动车污染物直接排放.研究表明,Ca^{2+}和 Na^+来源于刹车片或轮胎磨损[20].此外,Ca^{2+}和 Na^+也被证明与润滑油的使用有关[32].NH_4^+可以在常用汽车燃油类型的燃烧废气中检出,且浓度仅次于 Ca^{2+}和 Na^+[33].因此,隧道内水溶性离子主要来源于机动车排放.

表 3　金花隧道颗粒物粒径数浓度与其它隧道的对比

Table 3　Comparison of particulate number concentrations between Jinhuatunnel andother tunnels

隧道名称及地区	通风方式	监测点位	粒径范围(nm)	平均数浓度(#/cm^3)	参考文献
金花隧道(西安)	自然通风	入口段	300~10000	1.58×10^5	本研究
		过渡段		2.34×10^5	
		中间段		2.38×10^5	
		出口段		1.44×10^5	
Hsuehshan 隧道(台湾省)	机械通风	入口段	5.6~560	5.34×10^4	[27]
		中间段		1.83×10^5	
		出口段		2.31×10^5	
京广路隧道(郑州)	机械通风	过渡段	6~10000	$1.6\times10^5\pm0.2\times10^5$	[28]
Fort Pitt 隧道(宾夕法尼亚州)	--	出口段	4~550	3.6×10^5	[29]

本研究对隧道内外 OC/EC 浓度进行了对比,如图 3 所示.结果显示,隧道内、城区和郊区大气中 OC 浓度分别为 31.11μg/m^3,(18.47±4.08)μg/m^3 和(21.18±4.35)μg/m^3;EC 浓度分别为 7.97μg/m^3,(4.48±1.02)μg/m^3 和(5.57±0.76)μg/m^3.可以看出,隧道内 OC/EC 浓度显著高于大气环境,主要是因为隧道内机动车排放的一次有机碳污染物及挥发性有机物(VOCs)在密闭环境中快速冷凝生成二次有机气溶胶(SOA)所致.此外,隧道内 EC 主要源于机动车尾气烟尘排放,而金花隧道较高的车流量及扩散条件不佳会累积污染物浓度.相比之下,城区和郊区大气环境良好的稀释作用导致 OC/EC 低于隧道内.

综上所述,隧道内 $PM_{2.5}$ 以高浓度硫酸盐、Ca^{2+}及 OC/EC 为特征,而开放大气硝酸盐占比升高,且 OC/EC 受扩散稀释影响显著低于隧道环境.

2.2　BrC 光学特性

2.2.1　BrC 的吸光系数与 Ångström 指数(AAE)　为探究隧道内 BrC 的吸光特性,测定了不同

时间段 BrC 在 200~700nm 的吸光光谱,如图 4(a).可以看出,BrC 的吸光系数在短波范围内较强,与之前的研究结果相似[19],工作日和休息日 200nm 波长出的吸光系数分别为 145.6Mm^{-1} 和 329.2Mm^{-1},并随着波长的增加而急剧下降,在可见光 380nm 处的吸光系数分别为 2.8Mm^{-1} 和 5.1Mm^{-1},分别减少了 98.1%和 98.5%.BrC 在可见波长范围内的吸光度高于天津五经路隧道($b_{BrC,360\sim660nm}$<1.8Mm^{-1}),低于广州珠江隧道($b_{BrC,445nm}$>5Mm^{-1}),这主要是因为交通量差异引起的[12,34].本研究中平均车流量为(1346±571)辆/h(表 2),而五经路隧道和珠江隧道的在其研究期间的平均车流量分别为(440±286)和(2211~4170)辆/h.此外,观察到休息日的吸光系数的升高与车流量增加趋势一致(表 2),可以推断机动车排放 BrC 对大气消光具有重要贡献.

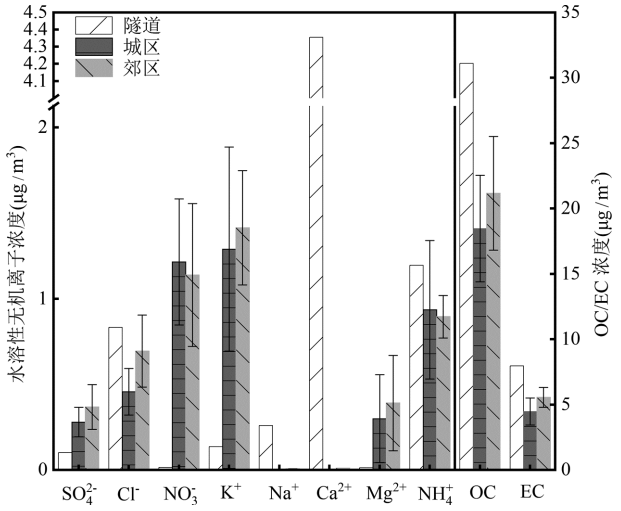


图 3 水溶性离子和 OC/EC 浓度

Fig.3 Concentrations of water-soluble ions and OC/EC

图 4(b)为不同来源 BrC 的 AAE 值,AAE 值越高,吸光能力对短波长的依赖性越强,表明存在更多含共轭结构的发色团,此外,根据不同源产生的 BrC 在特定波长范围内的 AAE 值可以追踪其来源[35].如图所示,在 300~500nm 范围内计算出的工作日和休息日 AAE 值分别为 4.9 和 5.5,高于五经路隧道(3.83±0.092)[12],可能是由于五经路隧道车流量小于本研究观测车流量,排放浓度较低.此外,本研究隧道 AAE 值小于生物质燃烧(10.4±1.0)和工业锅炉(4.1~6.7)[36-37].研究表明,生物质燃烧和煤炭燃烧释放的有机分子具有高芳香性,更易吸收紫外-可见波段范围内的光,所以 AAE 值会高于机动车排放[38].积雪样品中 AAE 值与机动车排放或生物质燃烧排放相近,说明即使在偏远积雪地区的大气环境也会受到复杂人为排放源的影响[39].

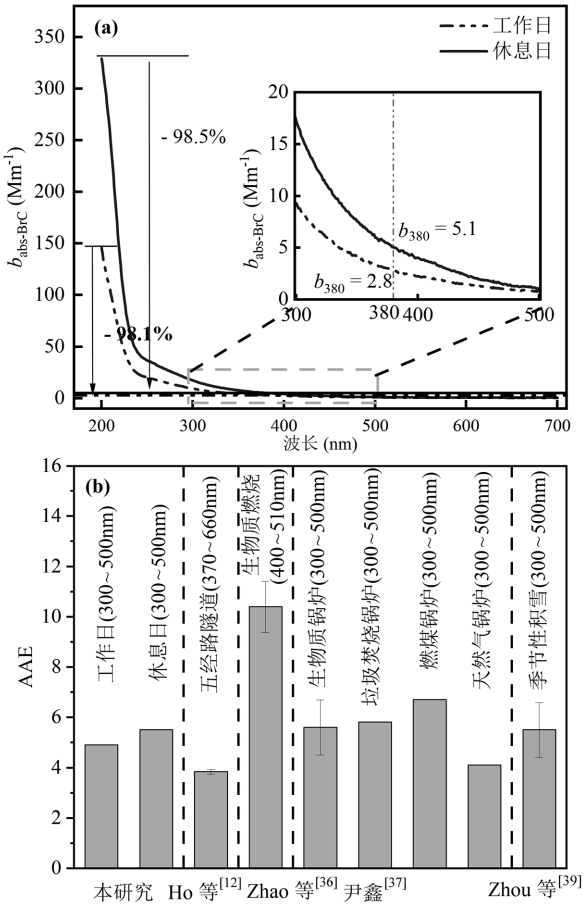


图 4 金花隧道内 BrC 的光学特征

Fig.4 Optical characterization of BrC in Jinhua tunnel

2.2.2 BrC 吸光对隧道能见度下降的贡献 图 5(a)为隧道内工作日与休息日 BrC 吸光(550nm)对总消光的贡献.结果表明,无论是工作日还是休息日,BrC 在 550nm 处的吸光系数对总消光系数的贡献为 0.32%,这一结果说明隧道内 BrC 在可见光范围内的吸光贡献没有明显的“周末效应”.这与图 4(a)工作日和休息日 BrC 在紫外和近紫外光范围内的吸光系数差异较大,但是在可见光区的差异并不显著的结果基本一致.图 5(b)进一步量化了 BrC 吸光对能见度的实际影响.当考虑 BrC 吸光效应时,隧道内能见度从 19.82km 降至 19.75km.值得注意的是,本研究 BrC 对能见度的实际影响可能被低估.一方面,未区分不同粒径 BrC 的消光效率差异;另一方面,IMPROVE

方程仅针对单一波长光处(550nm)的消光系数,忽略了全可见光波段的消光,而 BrC 有着强烈波长依赖性;此外,BrC 常与 BC、硫酸盐、硝酸盐等污染物共存,其吸光效应会与这些组分的消光特性叠加,而本研究并没有考虑混合状态.以上三个方面的局限性使隧道内 BrC 的消光贡献被低估.因此,需结合粒径分级采样和原位光谱技术,进一步量化 BrC 的吸光贡献.

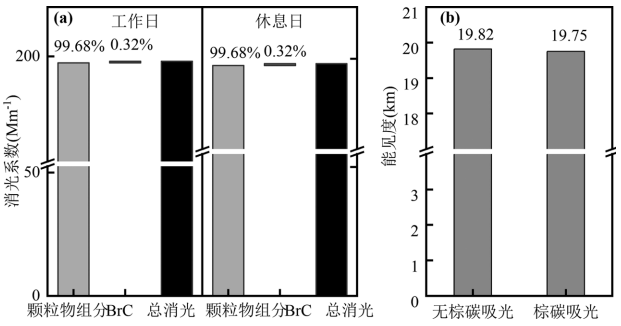


图 5　金花隧道内(a)550nm 处 BrC 吸光对总消光的贡献和(b)考虑 BrC 吸光前后能见度变化

Fig.5　(a)Contribution of BrC absorption at 550nm to total extinction and (b) visibility change before and after accounting forBrC absorption in the Jinhua tunnel

CHONS 分子,相对峰强度为 5.4%,结果显示有 82.6%的 CHONS 分子式 O/C 小于 0.67,表明其主要来源于一次排放.综上可以看出,隧道内机动车排放有机物分子组成为 CHO 化合物,其次是 CHOS 和 CHON 化合物,主要来源于一次排放和二次生成.V-K 图结果显示可能的化学成分包括蛋白质,类脂质,类木质素,有机硝酸盐和有机硫酸盐.

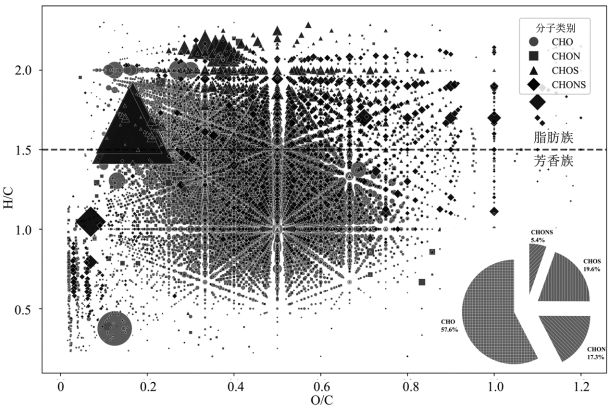


图 6　BrC 分子组成 Van Krevelen 图

Fig.6　Van Krevelen diagramof BrC

符号大小代表分子式的质谱峰强度. 饼图为分子组成的质谱峰相对强度占比

2.3　BrC 分子组成特征

2.3.1　BrC 整体分子组成与化学特征　图 6 为检测到的 BrC 不同分子组成的范式图.结果表明,本研究共鉴定出 12548 种分子式,根据原子组成将鉴定出的分子式分为 4 类:CHO、CHOS、CHON、CHONS.具体来看,共鉴定出 4808 种 CHO 化合物,是观测期间检出相对峰强度最高的类别,占总质谱峰强度的 57.7%.研究表明,O/C<0.67,H/C<1.5 的 CHO 化合物通常是类木质素化合物,而本研究发现隧道内有 63.1%的 CHO 化合物属于该类化合物[40].

检测到 4579 种 CHON 化合物,相对峰强度占比为 17.3%,一般认为 O/C<0.67 且 H/C>1.5 的 CHON 化合物为类蛋白质或胺类化合物[41],而本研究此类型化合物占比达 97.1%,且主要为一次排放.共获得了 1652 种 CHOS 化合物,相对峰强度为 19.6%,51.8%的 CHOS 化合物 H/C 高于 1.5,且 O/C 的跨度较宽,表明 CHOS 化合物主要是脂肪类化合物,来源于一次排放和二次生成[42].另一方面,CHOS 的分子数量小于 CHON,但是相对峰强度较高,表明该隧道内含硫污染物较高,需要重点关注.共检测到 1509 种

基于冬季 ESI-检测的 BrC 分子组成数据,不同地区呈现显著差异,可能由排放源特征与局地大气过程共同驱动.表 4 列出了本研究隧道环境与西安,北京,上海和广州大气环境中 BrC 的分子组成差异对比.结果表明,西安隧道环境因机动车排放高度集中,总分子数(12548)远超城市大气环境(广州 3050,北京 2776 和西安 2168),体现了污染物在隧道环境中的累积效应.西安大气中含硫化合物总量(CHOS 和 CHONS)占比达 60.0%,推测与冬季燃煤供暖排放的 SO_2 和含硫有机前体物被氧化有关[43].而北京大气中含氮化合物(CHON 和 CHONS,48.6%)比例较含硫化合物(CHOS 和 CHONS,28.7%)高,主要是因为交通源排放叠加燃煤供暖释放大量 NO_x($NO+NO_2$)及含氮挥发性有机物,经大气氧化为高氧化态含氮有机物(O/N≥3)[44].广州大气环境中 CHO(38.4%)与 CHON(33.2%)比例贡献较高,可能与亚热带高温高湿气候有关,研究表明,机动车尾气中 HONO 在高温高湿条件下通过表面反应生成活性自由基,氧化 VOCs 形成 CHO 化合物;同时,在 NH_3 存在下,羰基化合物可被氨化生成低氧化态 CHON

化合物(O/N<3)[45].综上,封闭隧道环境更易保留一次排放物,而城市大气则主要受区域源排放与化学老化过程调控.

表 4 隧道环境与典型城市大气环境 BrC 分子组成差异

Table 4 Differences in BrC molecular composition between the tunnel environment and the typical urban atmosphere

研究区域	分子组成类型及数量(个)					参考文献
	CHO	CHON	CHOS	CHONS	CHN	
西安隧道	4808	4579	1652	1509	-	本研究
西安大气	291	577	654	646	-	[43]
北京大气	1040	889	459	337	51	[44]
广州大气	1170	1012	419	418	31	[44]

注:"-"代表相关研究中未考虑该化合物成分, 并非未检出.

2.3.2 BrC 分子的共轭结构与吸光性 图 7 展示的是 BrC 分子中 C 原子数目和双键当量(DBE)的对比图,一般认为 DBE/C>0.5 说明吸光性较强[46].如图显示,BrC 分子的 DBE 随 C 数增加而上升(C=0−60, DBE=0~50),不同分子组成的分布模式呈现显著差异.具体来看,图 7(a)显示 CHO 化合物峰强度前 5%的分子式数量较多,但 DBE/C 值普遍(94.2%)低于 0.5,吸光效率较弱,其中仅有 13 个 C 原子数在 15~48 的分子 DBE/C>0.5,可能是由于机动车在排放小分子有机物后,在空气中发生老化缩合形成[47].图 7(b)表明 CHON 化合物峰强度前 5%的分子中有 75(34.5%)种 DBE/C>0.5,有强吸光性.图 7(c)展示 CHOS 化合物峰强度前 5%的分子中 DBE/C<0.5,吸光性较弱.图 7(d)表明 CHONS 类化合物虽数量少,但部分分子仍保持 DBE/C>0.5 的高吸光性,说明含 S 和 N 的杂环化合物可能具有特殊的光化学活性.总之,有机物的共轭结构决定了其吸光能力的强弱[18],隧道内机动车尾气排放的含氮污染物及衍生物可能是高 DBE 分子的重要来源,但其生成转化路径需要进一步研究以量化其光吸收能力.

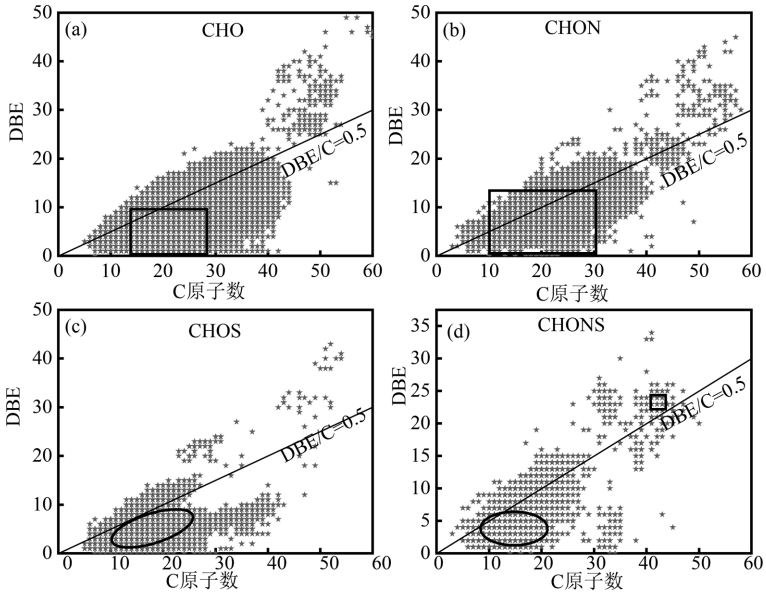


图 7 BrC 分子双键指数随碳原子数分布

Fig.7 Distribution of the DBE with carbon numberfor BrC

黑色框线内标记的是质谱峰强度前 5%分子式分布, 斜线为 DBE/C=0.5 参考线, 当 DBE/C > 0.5 说明有强吸光性

2.3.3 BrC 分子的挥发性特征 图 8 反映了不同类型分子组成的分子量与饱和质量浓度的分布图.整体来看,隧道 BrC 的分子量集中在 300~500g/mol,而分子挥发性均呈现 ELVOC>LVOC>SVOC>IVOC>VOC 的顺序,表现出以低挥发性(6.3%~21.1%)和极低挥发性(67.4%~91.3%)有机物为主的特征,并且随着分子量的增加,挥发性降低,$\log_{10}C$ 从 5 下降至−25,整体挥发性低于餐饮排放[48].具体而言,CHO,CHON 和 CHOS 化合物的 ELVOC 占比相近,分别为 73.4%,76.9%和 64.7%,而 CHONS 化合物 ELVOC 占比高达 91.3%,具有最低的挥发性.研究表明,高分子量化合物更易凝结成颗粒相,从而降低气相浓度,此外,含杂原子(N 和 S)的有机物可以通过增强分子间作用力,抑制其挥发性,从而在颗粒相中稳定存在[49],

这也支持了 CHONS 化合物 ELVOC 高占比的观测结果.而 CHONS 化合物的 ELVOC 占比高于 CHON 和 CHOS,说明硫、氮原子的协同作用可以显著改变分子特性,例如会促进分子形成二聚体,增强表面吸附力,从而影响挥发性[50].另一方面,CHO, CHON 和 CHOS 化合物的 I/SVOC 占比分别为 13.9%,7.9%和 10.5%,说明这些类型的有机物分子具有一定的挥发性,可能通过多相化学反应生成棕色碳,成为 SOA 的重要前体物[51].综上所述,隧道内机动车排放 BrC 以低挥发性化合物为主,而 CHONS 的极低挥发性(ELVOC 占比>90%)会降低其气相浓度,说明杂原子元素组成对 BrC 环境行为的重要调控作用[52].

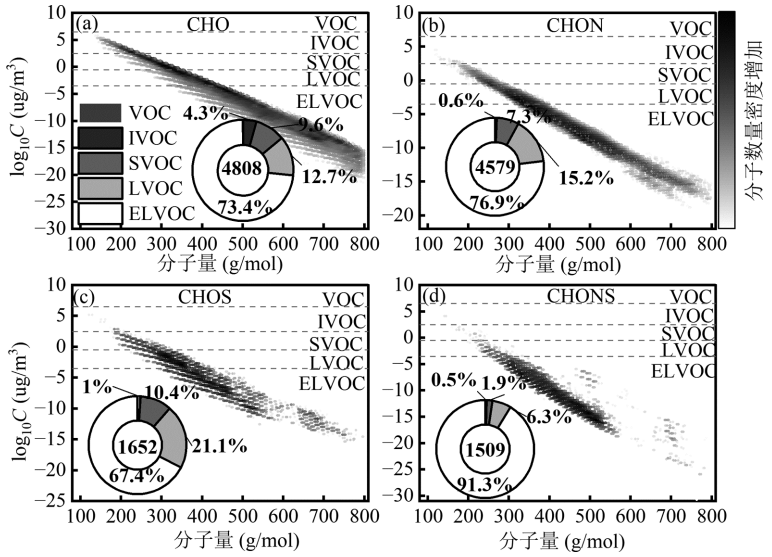


图 8　BrC 分子量与饱和质量浓度散点图

Fig.8　Scatter plot of molecular weight versus $\log_{10}$C of BrC

圆环图表示各类化合物不同挥发性分子数占比

总之,本研究基于 2025 年 1 月 8~13 日(冬季)采样和观测数据得出,该时段气象条件表现为低温(日均温 2~6℃),低湿(日均相对湿度 30%~49%).而季节性气象的差异可能会影响结论的外推,这也是本研究的局限性,后续研究将开展不同季节气象条件下的研究工作,识别并量化影响 BrC 产生季节性差异的关键因素及贡献.

3　结论

3.1　观测期间,颗粒物数浓度峰值出现在 0.3~0.6μm 粒径段,隧道过渡段和中间段积聚模态颗粒数浓度较高(分别为 2.34×10^5#/cm^3 和 2.38×10^5#/cm^3);车流量高峰期(早、晚)污染物浓度升高.隧道 $PM_{2.5}$ 中 OC(31.11μg/m^3)和 EC(7.97μg/m^3)浓度显著高于开放环境,SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 浓度占比突出.

3.2　隧道内 BrC 在紫外-可见光短波段(200~380nm)具有强吸光性(b_{BrC} 范围为 2.8~329.2Mm^{-1}),而在可见光波段(550nm)吸光系数贡献占总消光的 0.32%.由于实验未考虑全可见光波段及不同粒径 BrC 的消光效率差异,实际影响可能更大.

3.3　通过 FT-ICR MS 分析,金花隧道内 BrC 主要由 CHO(57.7%),CHOS(19.6%),CHON(17.3%)和 CHONS (5.4%)类化合物组成.其中,含氮化合物(CHON)的吸光能力最强(34.5%分子 DBE/C>0.5),而含硫化合物(CHOS,CHONS)因分子极性和杂原子作用,挥发性极低(ELVOC 占比 64.7%~91.3%),更易在颗粒相中稳定存在并参与光化学反应.

参考文献：

[1] Zhao Y, Jiang C, Song X,et al. Modelling particle diffusion patterns inside urban road tunnels in Dalian, China, employing annual field measurement [J]. Building and Environment, 2021,194:107681.

[2] Qian C, Chen J, Luo Y, et al. Monitoring and analysis of the operational environment in an extra-long highway tunnel with longitudinal ventilation [J]. Tunnelling and Underground Space Technology, 2019,83:475-487.

[3] Zhao Y, Li P. A statistical analysis of China's traffic tunnel development data [J]. Engineering, 2018,4(1):3-5.

[4] Nie W, Liu C, Luo C, et al. Effect of pretreatment methods and doping amount of Enteromorpha on the exhaust purification performance of perovskite catalysts used in underground diesel vehicles [J]. Journal of Cleaner Production, 2024,445:141191.

[5] ChenJ, Luo Y, Fang T, et al.In-tunnel pollutant concentration measurement and ventilation control indexes for highway tunnels in mountainous area: A case study of no.1Qinling tunnel, China [J]. Science of the Total Environment, 2024, 955:176992.

[6] Singh A, Bloss W J, Pope F D. 60 years of UK visibility measurements: impact of meteorology and atmospheric pollutants on visibility [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2017,17(3):2085-2101.

[7] 王成辉,闫 琨,韩新宇,等.高原城市昆明公路隧道大气中 $PM_{2.5}$ 理化特征分析 [J]. 环境科学, 2017,38(12):4968-4975.
Wang C, Yan K, Han X, et al. Physico-chemical characteristic analysis of $PM_{2.5}$ in the highway tunnel in the plateau city of Kunming [J]. Environmental Science, 2017,38(12):4968-4975.

[8] 屈 垚,刘卉昆,周 岳,等.西安冬季大气棕碳光学特征及辐射强迫 [J]. 中国环境科学, 2022,42(10):4486-4493.
Qu Y, Liu H K, Zhou Y, et al. Optical properties and radiative forcing contribution of brown carbon in Xi'an during winter [J]. China Environmental Science, 2022,42(10):4486-4493.

[9] Tang R, Cui W, Zhang X, et al. Light absorption of black and brown carbon in eastern China [J]. Journal of Hazardous Materials, 2025,489: 137530.

[10] Li Y, Fu T, Yu J, et al. Nitrogen dominates global atmospheric organic aerosol absorption [J]. Science, 2025,387(6737):989-995.

[11] Zhu Y, Wang Q, Yang X, et al. Modeling investigation of brown carbon aerosol and its light absorption inChina [J]. Atmosphere, 2021, 12(7):892.

[12] Ho C, Lu Z, Peng J, et al.Optical properties of vehicular brown carbon emissions: Road tunnel and chassis dynamometer tests [J]. Environmental pollution, 2023,320:121037.

[13] Huang R, Yuan W, Yang L, et al. Concentration, optical characteristics, and emission factors of brown carbon emitted by on-road vehicles [J]. Science of the Total Environment, 2022,810:151307.

[14] Moschos V, Christensen C, Mouton M, et al. Quantifying the light-absorption properties and molecular composition of brown carbon aerosol from Sub-Saharan African biomass combustion [J]. Environmental Science & Technology, 2024,58(9):4268-4280.

[15] Zeng Y, Ning Y, Shen Z, et al. The roles of N, S, and O in molecular absorption features of brown carbon in $PM_{2.5}$ in a typical semi-arid megacity in Northwestern China [J]. Journal of Geophysical Research:Atmospheres, 2021,126(16):e2021JD034791.

[16] Nakayama T, Sato K, Tsuge M, et al. Complex refractive index of secondary organic aerosol generated from isoprene/NO_x photooxidation in the presence and absence of SO_2 [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2015,120(15):7777-7787.

[17] Lin P, Bluvshtein 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.

[18] Xu N, Hu M, Li X, et al. Unraveling the light absorbing properties of brown carbon at a molecular level [J]. Geophysical Research Letters, 2024,51(10):e2024GL108834.

[19] 肖明宇,邹长伟,黄 虹,等.工业生物质锅炉烟尘的化学组分与棕碳吸光特性案例研究 [J]. 中国环境科学, 2025,45(7):3681-3691.
Xiao M Y, Zou C W, Huang H, et al. Case study on chemical composition and optical absorption properties of smoke particles emitted from biomass boilers [J]. China Environmental Science, 2025,45(7):3681-3691.

[20] 李光华.城市机动车排放气溶胶粒谱特征及消光特性研究 [D]. 西安:长安大学, 2024.
Li G. Characteristics of number concentration, size distribution and light extinction properties of aerosols emitted from on road vehicles in cities [D]. Xi'an, Chang'an University, 2024.

[21] 辛金元,吴肖燕,张文煜,等.中美大陆区域气溶胶成分消光贡献研究综述 [J]. 大气科学, 2024,48(1):273-286.
Xin J Y, Wu X Y, Zhang W Y, et al. A review on the extinction contribution of aerosol components in the United States and China [J]. Chinese Journal of Atmospheric Sciences, 2024,48(1):273-286.

[22] Pitchford M, Malm W, Schichtel B, et al. Revised algorithm for estimating light extinction from IMPROVE particle speciation data [J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2007,57(11): 1326-1336.

[23] Li Y, Pöschl U, Shiraiwa M, et al. Molecular corridors and parameterizations of volatility in the chemical evolution of organic aerosols [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2016,16(5):3327-3344.

[24] 樊筱筱,蒋靖坤,张 强,等.轻型汽油车排放颗粒物数浓度和粒径分布特征 [J]. 环境科学, 2016,37(10):3743-3749.
Fan X X, Jiang J K, Zhang Q, et al. Number concentration and size distribution of particles emitted by light-duty gasoline vehicles [J]. Environmental Science, 2016,37(10):3743-3749.

[25] Thorpe A, Harrison R M. Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic- A review [J]. Science of the Total Environment, 2008,400(1-3):270-282.

[26] Squires F A, Nemitz E, Langford B, et al. Measurements of traffic-dominated pollutant emissions in a Chinese megacity [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2020,20(14):8737-8761.

[27] Cheng Y, Liu Z, Chen C. On-road measurements of ultrafine particle concentration profiles and their size distributions inside the longest highway tunnel in Southeast Asia [J]. Atmospheric Environment, 2010,44:763-772.

[28] Dong Z, Jiang N, Duan S, et al. Size distributions and size-segregated chemical profiles of particulate matter in a traffic tunnel of East-Central China [J]. Atmospheric Pollution Research, 2019,10:1873-1883.

[29] Li X, Dallmann T R, May A A, et al. Size distribution of vehicle emitted primary particles measured in a traffic tunnel [J]. Atmospheric Environment, 2018,191:9-18.

[30] Kong L, Yang Y, Zhang S, et al. Observations of linear dependence between sulfate and nitrate in atmospheric particles [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2014,119(1):341-361.

[31] Huang H, Zhang J, Hu H, et al. On-road emissions of fine particles and associated chemical components from motor vehicles in Wuhan, China [J]. Environmental Research, 2022,210:112900.

[32] Jaiprakash, Habib G. Chemical and optical properties of $PM_{2.5}$ from on-road operation of light duty vehicles in Delhi city [J]. Science of the Total Environment, 2017,586:900-916.

[33] 黄子涵.不同类型机动车排放颗粒物的粒径分布、化学组分与光学特性 [D]. 南昌:南昌大学, 2024.
Huang Z. Particle size distribution, chemical composition and optical properties of particulate matter emitted from different types of vehicle s[D]. Nanchang, Nanchang University, 2024.

[34] Zhang R, Li S, Fu X, et al. Emissions and light absorption of carbonaceous aerosols from on-road vehicles in an urban tunnel in south China [J]. Science of the Total Environment, 2021,790:148220.

[35] Helin A, Virkkula A, Backman J, et al. Variation of Absorption Ångström Exponent in aerosols from different emission sources [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2021,126(10): e2020JD034094.

[36] Zhao R, Zhang Q, Xu X, et al. Light absorption properties and molecular compositions of water-soluble and methanol-soluble organic carbon emitted from wood pyrolysis and combustion [J]. Science of the Total Environment, 2022,809:151136.

[37] 尹　鑫.工业锅炉排放与环境空气中碳气溶胶光学特性的对比研究 [D]. 南昌,南昌大学, 2024.
Yin X. Comparative studies between chemical composition and optical properties of carbon aerosols in industrial boiler emissions and ambient air [D]. Nanchang: Nanchang University, 2024.

[38] 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.

[39] Zhou Y, West C P, Hettiyadura A, et al. Molecular characterization of water-soluble brown carbon chromophores in snowpack from Northern Xinjiang, China [J]. Environmental Science & Technology, 2022,56(7):4173-4186.

[40] Rivas-UbachA, Liu Y, Bianchi T S, et al. Moving beyond the van Krevelen diagram: A newstoichiometric approach for compound classification in organisms [J]. Analytical Chemistry, 2018,90(10): 6152-6160.

[41] Choi J H, Ryu J, Jeon S, et al. In-depth compositional analysis of water-soluble and -insoluble organicsubstances in fine ($PM_{2.5}$) airborne particles using ultra-high resolution 15T FT-ICR MS and GCx GC-TOFMS [J]. Environmental Pollution, 2017,225:329-337.

[42] Ning C, Gao Y, Zhang H, et al. Molecular characterization of dissolved organic matters in winter atmospheric fine particulate matters ($PM_{2.5}$) from a coastal city of northeast China [J]. Science of the Total Environment, 2019,689:312-321.

[43] Wang D, Shen Z, Yang X, et al. Insight into the role of NH_3/NH_4^+ and NO_x/NO_3^- in the formation of nitrogen-containing brown carbon in Chinese megacities [J]. Environmental Science & Technology, 2024, 58(9):4281-4290.

[44] Zhang M, Cai D, Lin J, et al. Molecular characterization of atmospheric organic aerosols in typical megacities in China [J]. npj Climate and Atmospheric Science, 2024,7:230.

[45] Li S, Song W, Zhan H, et al. Contribution of vehicle emission and NO_2 surface conversion to Nitrous Acid (HONO) inurbanenvironments: Implications from tests inatunnel [J]. Environmental Science & Technology, 2021,55(23):15616-15624.

[46] Zhang Q, Li Z, Shen Z, et al. Source profiles of molecular structure and light absorption of $PM_{2.5}$ brown carbon from residential coal combustion emission in Northwestern China [J]. Environmental Pollution, 2022,299:118866.

[47] Huang C, Wang H L, Li L, et al. VOCspecies and emission inventory from vehicles and their SOA formation potentials estimation in Shanghai, China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2015,15(19): 11081-11096.

[48] Guo Z, Chen X, Wu D, et al. Higher toxicity of gaseous organics relative to particulate matters emitted from typical cooking processes [J]. Environmental Science & Technology, 2023,57(44):17022-17031.

[49] O'Brien R E, Laskin A, Laskin J, et al. Molecular characterization of S- and N-containingorganic constituents in ambient aerosolsby negative ion mode high-resolutionNanospray Desorption Electrospray Ionization Mass Spectrometry: CalNex 2010 field study [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2014,119(22):12706-12720.

[50] Koebel M R, Cooper A, Schmadeke G, et al. S···O and S···N sulfur bonding interactions in protein-ligand complexes: empirical considerations and scoring function [J]. Journal of Chemical Information and Modeling, 2016,56(12):2298-2309.

[51] Zhong S, Chen S, Deng J, et al. Impact of biogenic secondary organic aerosol (SOA) loading on the molecular composition of wintertime $PM_{2.5}$ in urban Tianjin: an insight from Fourier Transform ion cyclotron resonance mass spectrometry [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2023,23(3):2061-2077.

[52] Ditto J C, Barnes E B, Khare P, et al. An omnipresent diversity and variability in the chemical composition of atmospheric functionalized organic aerosol [J]. Communications Chemistry, 2018,1:75.

作者简介：谭探探(1999-),男,河南周口人,博士研究生,主要从事气溶胶污染特征及其健康和环境效应研究.发表论文 3 篇.tantan@chd.edu.cn.