

复旦大学

硕士学位论文

上海市大气PM_{2.5}中化学元素和可溶有机物的特征研究

姓名：沈轶

申请学位级别：硕士

专业：环境科学

指导教师：陈立民

2002. 5. 12

摘要

随着现代化工农业、交通运输业和城市化的迅猛发展,大气环境问题日趋突出,人们越来越重视对气溶胶的研究。细小颗粒物 $PM_{2.5}$ 由于其特殊的人体健康危害性而成为了人们关注的焦点,作为中国主要城市之一的上海市却缺乏关于大气 $PM_{2.5}$ 中化学元素以及可溶有机物的系统研究。

本文利用 ICP-AES 等化学元素检测手段,以及对可溶有机物的超声抽提、分离、浓缩、并用 GC/MS 进行分析的检测技术,对 2000 年 10 月~2001 年 8 月间上海市杨浦、宝山、静安、浦东、南汇等五个区县采集的大气 $PM_{2.5}$ 样品进行了组成、时空分布等方面的研究。并在此基础上,通过富集因子分析,相关性分析以及因子分析等研究手段系统分析了 $PM_{2.5}$ 中化学元素在大气中的富集程度、彼此的相关性以及它们的主要来源;应用同系物分布、碳优先指数(CPI)和污染源特征标志物等研究手段分析了 $PM_{2.5}$ 中可溶有机物的同系物的分布类型、在不同功能区的分布、季节性变化、成因及来源判识指标。

上海市大气 $PM_{2.5}$ 中 Fe、Ca、Na、K、Zn 和 Al 等 16 种元素的总质量平均约占 $PM_{2.5}$ 总质量的 4.9%。研究显示, $PM_{2.5}$ 中的元素含量具有一定的区域差异性和季节变化规律。2001 年 4 月初,由于北方沙尘暴的远距离输送的影响, $PM_{2.5}$ 中的 Ca、Al 等元素有明显的增加。元素的富集因子在 2.0 (Al)~3254 (As) 范围内。 $PM_{2.5}$ 中 Pb、Zn 等元素主要来源于机动车的排放,上海市大气 $PM_{2.5}$ 中的元素主要受“地壳因子”、“交通因子”、“海盐因子”、“生物因子”、“熔炼因子”等 5 个因子的影响。检测出正构烷烃、芳烃、多环芳烃、有机酸、有机醇、有机酯等各类可溶有机化合物 267 种。检出的 82 种多环芳烃,其中 15 种属于美国 EPA 优先控制名单,时空分布显示 $PM_{2.5}$ 中多环芳烃与燃煤、气象、工业特征等因素有关。正构烷烃 CPI 值在 1.09~1.70 之间。喹啉类含氮杂环类化合物以及有机酸等污染物表现出一定的机动车排放特征。

关键词:

气溶胶, $PM_{2.5}$, 化学元素, 可溶有机物, ICP-AES, GC/MS, 时空分布, 沙尘暴, 富集因子, 相关性, 因子分析, 正构烷烃, 碳优先指数, 多环芳烃。

Abstract

With the rapid development in industry, agriculture, communications and transportation as well as urbanization, the problem of air pollution is becoming more and more severe. More and more researches on such atmospheric pollutants as aerosols are being carried out now. Because of its special impact on the health of human beings, $PM_{2.5}$ has been the focus of many researches in the last decades. However, there are few reports about the elements and extractable organic compounds in $PM_{2.5}$ in Shanghai, which is one of the major cities in China.

In the $PM_{2.5}$ samples collected on the five sites of Shanghai during Oct. 2000 and August 2001, the concentrations of such 16 kinds of elements as Fe, Ca, Na, K, Zn, Al et al in $PM_{2.5}$ were measured using ICP-AES; the extractable organic compounds in these samples were obtained by ultrasonic extraction and separated into several fractions, which were further analyzed by GC/MS. The data was systematically analysed by applying some concepts and methods such as Enrichment Factor, factor analysis for chemical elements and carbon preference index, molecular markers for extractable organic compounds.

The results show the mass of such 16 elements accounts for 16% in $PM_{2.5}$. The concentrations of the elements of interest in different functional zones had different distribution feature. Moreover, a seasonal variation was also found. A pronounced increase in the concentrations of Al, Ca in the samples collected during April 2001 is due to the long-range transport of the sand-dust storm from northern China. Enrichment Factor of these elements was calculated. Pb, Zn in $PM_{2.5}$ of Shanghai seemed to be released by vehicle exhaust. The factor analysis results show the association between the elements and five factors—"dust", "traffic", "sea-salt", "biogenic" and "smelter". 267 kinds of extractable organic compounds were detected, which including 82 kinds of PAHs, 15 in the U.S.EPA priority pollutant list. The carbon preference index of *n*-alkane is range from 1.09 to 1.70. Such pollutants as azaarenes and organic acids tend to indicate the contribution of vehicle exhaust.

Keywords:

aerosol, $PM_{2.5}$, chemical elements, extractable organic compounds, ICP-AES, GC/MS, spatio-temporal variation, sand-dust storm, enrichment factors, correlation, factor analysis, *n*-alkane, CPI, polycyclic aromatic hydrocarbons

第一章 绪 论

第一节 气溶胶及 $PM_{2.5}$ 概述

气溶胶,是由液体或固体以小微粒形式均匀分布在气体中形成的相当稳定的悬浮体系^[1]。一般情况下,其空气动力学直径(D_p)^{*}在 $0.002\sim 100\mu m$ 之间。根据其粒径大小和沉降速度等特性,气溶胶可被定义为以下几种类型:

- ◆ 总悬浮颗粒 (Total suspended particulate matter, 简称 TSP): 实际上是气溶胶的代名词;
- ◆ 降尘: 在大气中由于自身重力作用会很快沉降的颗粒,一般 $D_p > 30\mu m$ 的较大尘粒;
- ◆ 飘尘: 可在大气中长期飘浮的悬浮物,直径一般在 $30\mu m$ 以下,通常指 $D_p < 10\mu m$ 的微粒。
- ◆ 粗粒子(Coarse particle): $D_p \geq 2.5\mu m$;
- ◆ 细粒子(Fine particle): $D_p < 2.5\mu m$, 其中又包括凝聚核(也叫“Aitken核”): 其粒径一般在 $0.01\sim 0.1\mu m$ 之间; 积聚体: 其粒径在 $0.1\sim 2.5\mu m$ 之间。

图1-1表明了大气气溶胶的粒径质量分布。其中出峰在 $< 0.1\mu m$ 的颗粒物主要就是凝聚核,它们由燃烧源直接排放,或由释放出的气体快速冷却而成。它们容易集聚更大的粒子上,或成为云或雾的凝聚核,所以在大气中的寿命很短,通常小于1小时。这类粒子一般只能在靠近污染源的监测点或粒子在大气中刚刚形成时才能被监测到^[2,3]。出峰在 $0.1\sim 2.5\mu m$ 范围内的是积聚体,其中出峰在 $0.2\mu m$ 的是冷凝峰,其中主要是气态反应的产物;而出峰在 $0.7\mu m$ 的是液滴峰,主要来源于小尺寸粒子的成核反应以及水滴中发生的化学反应^[4]。“凝聚核”区和“积聚体”区构成细颗粒部分,主要含 NH_4HSO_4 、 $(NH_4)_2SO_4$ 、 NH_4NO_3 、有机碳和元素碳。粗粒子部分出峰可能在 $6\sim 25\mu m$ 之间变化,通常出峰在 $10\mu m$ 处。这对 PM_{10} 采样仪有很大影响,哪怕出峰位置只是在粒径选择进口的 d_{50} 附近有一个很小的位移,都会使采得粒子的量有很大差别。同样的情况对 $PM_{2.5}$ 则影响不大,因为在 $1\sim 3\mu m$ 处的粒子量很少(处于波谷)。

另外,根据国际标准化组织(ISO)的界定,将气动粒径小于 $10\mu m$ 的气溶胶称为可吸入粒子(IP 或 PM_{10}),将气动粒径小于 $2.5\mu m$ 的气溶胶称为 $PM_{2.5}$,有时也将 $PM_{2.5}$ 称为可入肺粒子。

^{*} 其定义为: 在空气中与所研究粒子沉降速率相同的单位密度球体的直径。

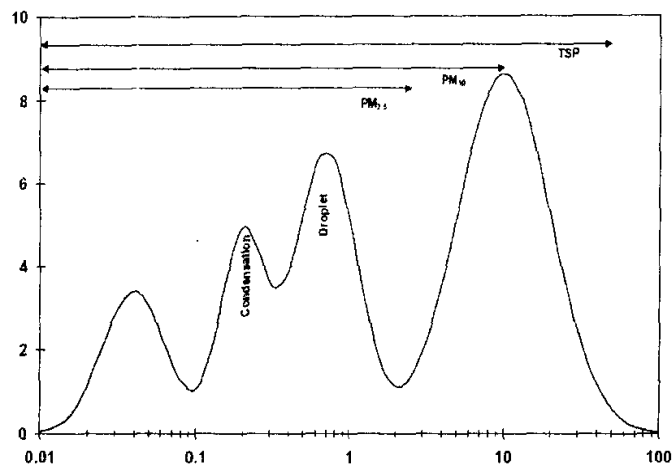


图 1-1 气溶胶的粒径分布

表 1-1 大气气溶胶的人为源

类 别	物质或过程	类 别	物质或过程
燃烧	煤	矿物质	水泥
	石油		石灰
	天然气		石膏
	城市垃圾焚烧		纯碱
生物质	陆地生物质的清除和利 用		磷钙土
黑色金属	原钢	化学制品	碳黑
	生铁		硫磺
	冶金焦炭		硫酸
有色金属	铜冶炼		硝酸
	锌冶炼		邻苯二甲酸酐
	铅冶炼		石油炼制
	铝土生产	化肥	硝酸铵
	铝冶炼		磷酸铵
	铝土矿生产		尿素
纸浆和造纸	牛皮纸(硫酸盐)	农业耕作	正磷酸盐
	亚硫酸盐		浓缩磷酸盐
	半化学溶解		土壤灰尘和生物质残 骸

第二节 $PM_{2.5}$ 的成份

气溶胶粒子组成复杂,与很多因素有关。来源和形成途径不同的粒子组成差异很大,比如一次气溶胶往往包含大量 Fe、Al、Si、Na、Mg、Cl 和 Ti 等元素;二次污染物则以硫酸盐、铵盐和有机物为主要成份。粒径也是一个重要因素,如硫酸盐气溶胶的 D_p 在 $0.1\sim 2.0\mu m$,而地壳元素组成的粒子 D_p 通常大于 $2\mu m$ 。另外,采样的地理位置、季节、气候条件不同,其化学组成和相应的含量也会有很大差别,这也是气溶胶问题复杂的原因之一。

从分析研究的角度看,气溶胶(主要指大陆型气溶胶)的成份大致成分主要有离子成份(以硫酸盐、硝酸盐气溶胶为代表),有机物(POM)和微量元素。而大部分的硫酸盐、硝酸盐、有机化合物(特别是多环芳烃,PAHs)等组分存在于 $PM_{2.5}$ 之中,作为气溶胶中细粒子部分的 $PM_{2.5}$ 与以下化学成分紧密联系:

1. 地质材料:一般情况下,Al、Si、Ca、Ti、Fe及其他金属的氧化物要占到 PM_{10} 的50%左右,但是在 $PM_{2.5}$ 中只占到5%—15%。Zn、Cd、Ni、Cu、Pb 和硫等则大部分以细粒子形式存在。来自地壳的元素大多是无害的,只有少数,比如Al,对人体有害。大多数有害元素都来自人类活动。以Pb为例,汽油添加剂、残油的燃烧、城市灰尘、铸造业、蓄电池的生产等都会向大气中排放Pb。

2. 硫酸盐: $(NH_4)_2SO_4$ 和 NH_4HSO_4 是颗粒物中最常见的硫酸盐形式,它们主要由气态到颗粒态的转变而来。而这些水溶性的组分在颗粒物中主要存在于 $PM_{2.5}$ 中。而其他的例如 Ca_2SO_4 类的硫酸盐由于其水溶性较差,一般多存在于粗粒子中。

3. 硝酸盐: NH_4NO_3 是颗粒物中最常见的硝酸盐的形式。在气态的 NH_3 、 HNO_3 和颗粒态的 NH_4NO_3 存在可逆的气/固相平衡,这使得滤膜采集后由于温度、湿度的变化,这类气溶胶容易挥发而影响分析。

4. 铵盐: 其中主要包括 $(NH_4)_2SO_4$ 、 NH_4HSO_4 和 NH_4NO_3 。

5. 氯化钠: $NaCl$ 往往在海岸、沙漠盆地等处的颗粒物中存在,原始状态下的 $NaCl$ 往往存在于粗粒子中,但是当它是从液滴中挥发出来时(例如海盐粒子),其在 $PM_{2.5}$ 中就会产生较大的富集。

6. 有机碳: 在颗粒物中存在着几百甚至上千种的有机化合物,由于大多数有机物的半挥发性,而且某些有机物在颗粒物中又是及其微量的,故而给分析鉴定带来一定的难度。从化学组成看,有许多对人体有害或致癌的物质,如多环芳烃(PAHs)和亚硝酸化合物等。国内外的研究已证明,PAHs 主要集中于细粒子范围,粗粒子中含量很少。对不同粒径颗粒物的生物试验也发现,活化的致突变物主要都集中吸附在细粒子,尤其是 $D_p \leq 1\mu m$ 的粒子的表面。

7. 元素碳：由于元素碳是黑色的，所以往往被成为“煤灰”(Soot)。除了包括纯的石墨碳之外，元素碳中可能还包括一定量的大分子量的深色的不挥发的沥青、焦炭和生物质。

8. 水：当大气相对湿度超过 70% 时，颗粒物中的盐类、无机离子以及一些有机物就会吸收水汽， H_2SO_4 甚至会在任何湿度下吸收一些水汽。这给颗粒物样品在存储、称量等方面都带来了一定的要求。

第三节 $PM_{2.5}$ 的源与汇

1.3.1 $PM_{2.5}$ 的源

气溶胶粒子来源很复杂，既可能是自然界的天然产生的，比如地球表面的岩石和土壤风化、火山爆发、海洋表面海水泡沫飞溅而形成的海盐粒子、植物花粉、孢子，也可能是来自各种人类活动所产生的人为气溶胶，比如人类燃烧活动、工厂排放的气体或发生化学反应而产生的液态或固态粒子等(气溶胶粒子的人为来源参见表 1-1)。

$PM_{2.5}$ 不是一种单一成分的空气污染物，而是由来自许多不同的人为源或自然源的大量不用化学组分组成的一种复杂而且可变的大气污染物。就产生过程而言， $PM_{2.5}$ 可以是与污染源直接相关(称为一次粒子)，其中有直接以固态形式排出的一次粒子，也有在高温状态下以气态形式排出、在烟羽的稀释和冷却过程中凝结成固态的一次可凝结粒子；另外， $PM_{2.5}$ 也可以是各污染源排出的污染物，包括各种气态前体污染物以及一次粒子经过复杂的物理、化学变化而生成的(称为二次粒子)。

$PM_{2.5}$ 中的一次粒子主要产生于化石燃料的燃烧，但在一些地区某些工业过程也能产生大量的一次 $PM_{2.5}$ 。一次粒子的源包括从铺装路面和未铺装路面扬起的无组织排放以及矿物质的加工和精炼过程等，其它的一些源如来自建筑、农田耕作、风蚀等的地表尘对环境 $PM_{2.5}$ 的贡献则相对较小。可凝结粒子主要由可在环境温度凝结而形成颗粒物的半挥发性有机物组成。二次 $PM_{2.5}$ 由多相气-粒化学反应而形成，普通的气态污染物通过该反应可转化为极细小的粒子。在大多数地区，硫酸盐和硝酸盐为所观察到的二次 $PM_{2.5}$ 的主要组分，而二次有机气溶胶在一些地区也可能是重要的组成部分。

不同的排放源产生的 $PM_{2.5}$ 在所排放出的颗粒物中所占的份额也不尽相同。图 1-2 是从不同排放源获得的颗粒物的粒径尺寸分布，可以看出，建筑灰尘、道路和土壤扬尘中 $PM_{2.5}$ 占的份额并不大，而在与人类活动有关的各类燃烧行为排放出来的颗粒物中， $PM_{2.5}$ 占了很大的份额。

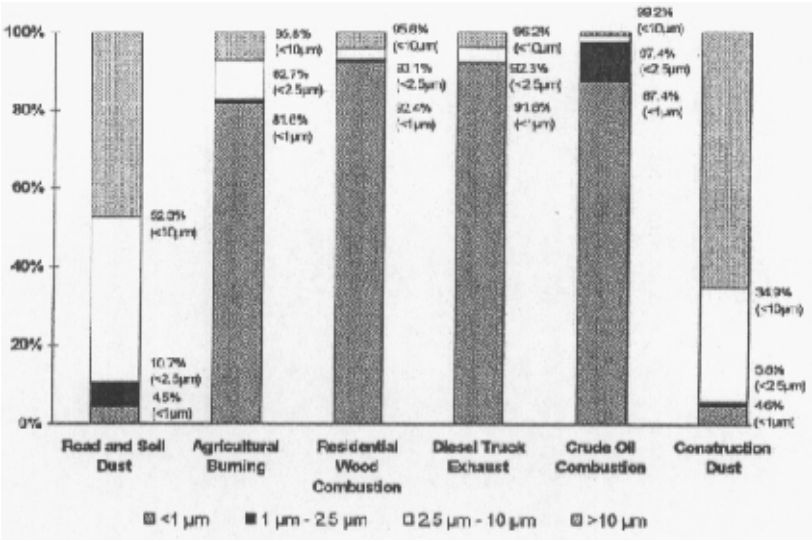


图 1-2 不同排放源排放的颗粒物粒径分布^[5]

3.2 PM_{2.5}的汇

气溶胶的粒径不同，移出大气的方式也不同。具体地说，主要分为干沉降和湿沉降两种方式。

干沉降是指气溶胶粒子在重力作用下，或与地面或其他物体碰撞后，发生沉降而被去除。这对去除粗粒子(通常指 $D_p > 2.5\mu m$)是一种非常有效的途径，但对细粒子 PM_{2.5} 的效果不好。试验分析，全世界通过重力沉降的方式从大气中去除的气溶胶粒子只占 TSP 总量的 10~20%。大量的粒子仍然残留与大气中，并可能随风传送很远的距离。

湿沉降又分为雨除和冲刷。如果是气溶胶中的细颗粒，尤其是 $D_p < 0.1\mu m$ 的粒子，作为云的凝结核，通过凝结过程和彼此间的碰撞，不断增长为液滴(温度低于 0℃ 时还可生成冰晶)，最终在一定的气象条件下形成雨滴(或冰雪)，降落到地面，这种去除的途径就叫做雨除。而冲刷是指降雨或降雪的过程中，雨滴或雪片不断将大气中的微粒挟带、溶解或冲刷下来这种直接兼并的方式。

第四节 气溶胶的危害与 PM_{2.5} 对人体健康的影响

人类社会在不断前进发展的同时，伴随着人口的增长和能源消耗的增加，

自然环境的污染和破坏严重地影响和危及着人类社会发展的可持续性。工业革命以后,接二连三的恶性环境污染事件不断地发生,在20世纪50年代前后出现的八大公害事件中,有5次与大气气溶胶紧密联系。可以说,自从城市化开始后,气溶胶就成为污染城市空气的重要凶手。

流行病学方面的研究一直致力于探索气溶胶浓度和人群健康反应(如医院就诊率、呼吸道疾病发病率、肺功能削弱程度和死亡率等)之间的联系。Chapman等人从流行病学角度出发认为大气气溶胶不仅对小孩和成人的健康将产生负面影响,而且特别是对老年人的心肺系统的发病率、死亡率有极大的影响^[6]。欧洲一些地区的研究表明PM₁₀的含量每增加10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,平均死亡率将上升0.44%。虽然科学界对于颗粒物浓度和其对人体造成的伤害间的关系争论很大。由于研究方法的不确定性(包括对于其它诸如吸烟、气候的变化和其它污染物等复杂影响因素的考虑),不能得出确切的结论,但可以肯定,高浓度的气溶胶和人群健康的低水平之间存在着必然的联系。

从毒理学角度出发,许多研究也试图解释颗粒物浓度对人体健康的影响,包括对呼吸道疾病发病率、肺功能、以及死亡率方面的影响,并且已经发现某些颗粒物与健康状况的恶化确实有关^[7-9]。例如,已证明一些有机化合物(尤其是柴油燃烧产物)会增加小白鼠患癌症的几率;SiO₂晶体是矿工硅肺病的元凶;H₂SO₄会影响肺的清洁功能;某些痕量金属会抑制人的免疫系统^[10];Ni等元素容易引发人体双核淋巴细胞微核^[11];Bates等人认为不同价态的铁、铬等元素可能会有不同的毒性^[12];Chapman等人研究表明,颗粒物中的过渡金属具有较大的毒性,会引起心肺系统的炎症,削弱正常的免疫功能^[6]。而铅对人的造血系统和神经系统的危害则早已被证实。最近的研究表明,生物气溶胶(含有各种微生物和生物性物质的气溶胶)可对一些从事特定职业的人群产生危害^[13]。但是,以上的现象通常是发生在污染物浓度远高于环境水平的情况下,对日常情况不是很有说服力。另外,仅以纯粹的动物试验来推测对人类的生理影响也是不完善的。

另外,气溶胶还对气候、大气能见度、酸沉降、云和降水、大气的辐射平衡和平流层和对流层的化学反应等有重要影响。气溶胶粒子对气候的辐射平衡有重要影响。气溶胶对气候的影响可分为两大方面,即直接影响和间接影响。直接影响指大气中的气溶胶粒子吸收和散射太阳辐射和地面辐射出的长波辐射,从而影响地一气辐射收支。气溶胶对气候的间接影响是指气溶胶浓度变化会影响云的光学特性、云量、云的寿命,而云的变化反过来影响气候。Kiehl等人认为由人类排放的气溶胶减少了到达地表的太阳能量,所产生的“制冷效应”一定程度上抵消了由温室气体造成的温室效应^[14]。Haywood等人研究认为,对全

海洋上空辐射平衡起主导作用的是海盐气溶胶^[15]。

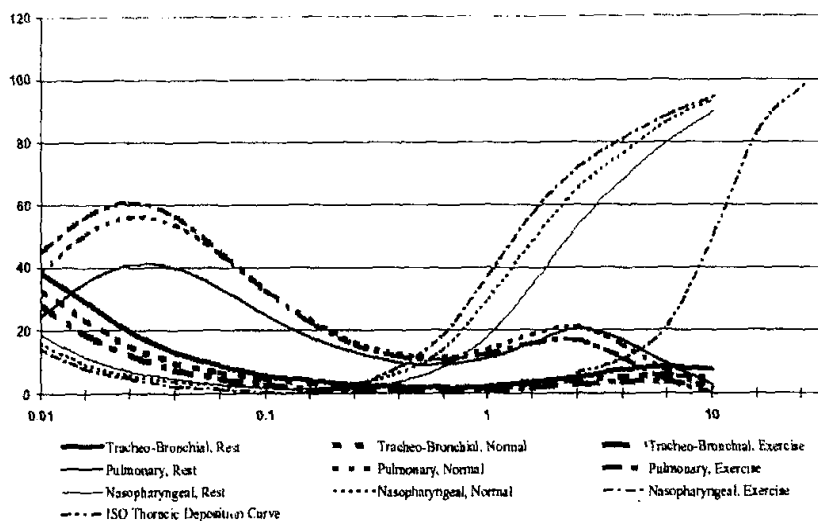


图 1-3 人体呼吸时沉积在不同器官的颗粒物粒径分布^[5]

图1-3表明了人体呼吸时不同粒径颗粒物在人体不同器官的沉积分数，可以看出大多数粒径大于10 μm的粒子被嘴和鼻去除，在嘴和鼻沉积下来的颗粒物粒径小于10 μm，10~60%粒径小于10 μm的粒子会通过呼吸道进入肺部。而在肺部沉积的颗粒物呈现双峰，一个峰是在3 μm左右，约占20%，而主峰在0.03 μm左右，占到60%。可见，PM_{2.5}是肺部沉积颗粒物的主要成分^[16-18]。

PM_{2.5}沉积于肺泡区后,由于肺泡区表面积大,肺泡壁上有丰富的毛细血管网,可溶性部分很容易被吸收入血液,作用于全身,不溶性部分沉积于肺泡区,作为异物,势必引起免疫细胞反应。PM_{2.5}中具有潜在毒性的组分,如铅、镉等重金属元素以及苯并[a]芘等多环芳烃对人体呼吸、血液、心血管以及生殖等系统将带来不同程度的损害。大量流行病学研究也发现,PM_{2.5}浓度的增高与心肺疾病的超额发病率、死亡率相关,尤其时在原先患有呼吸、心血管系统疾病的人群及身体状况不佳的老年人中。研究发现当大气中PM_{2.5}浓度增加10μg/m³时,研究人群的总死亡率由2.1%上升到3.75%,这远较PM₁₀带来的影响要高,并发现肺炎、心脏病及其它一些疾病的死亡率上升的效应随着暴露时间的延长而增强。不少研究还发现,大气中PM_{2.5}浓度的上升与咳嗽等呼吸道症状的产生、肺功能减弱及哮喘的发病相关众多研究表明,细粒子PM_{2.5}对人体健康造成的危害远较粗粒子明显^[16,19,20]。

第五节 国内外 PM_{2.5} 的研究概况

作为最主要的大气污染物之一, 颗粒污染物因为会直接影响空气的能见度, 很容易为肉眼所观察, 很早就受到人们的注意。早在十二世纪, 西大西洋洋面上的高浓度的大气尘埃就引起过航海公害事件。

近几年, 气溶胶的研究已经成为目前大气科学领域众所瞩目的焦点。随着各种新的分析方法的出现, 对气溶胶组份的研究进一步延伸, 研究的内容不断丰富, 人们的注意力从TSP转向PM_{2.5}、二次气溶胶, 从整体颗粒到单个颗粒, 从人为源到天然源、生物地球化学源综合考虑, 从孤立的机理研究到气溶胶与其它气态污染物、O₃、生理学等联合机理的探讨; 从研究机构看, 部门组织间的强强联手、优势互补成为趋势; 从研究的领域看, 早已跳出局限地区的限制, 向区域、洲际甚至全球发展^[21-23]。

在PM_{2.5}领域, 科学家们正在不断地进行着大量的研究工作。Chen, Fang等人对台湾城市、郊区等区域内的大气PM_{2.5}粒子做了大量连续的监测, 并和其它粒径范围内的气溶胶粒子的行为进行了比较研究^[24,25]。Monn指出, 如不考虑吸烟等情况, 室内外空气中PM_{2.5}在气溶胶中所占的份额是一致的^[26]。Kyotani等人研究了日本Kofu市大气PM_{2.5}和PM₁₀中的可溶和不可溶的组分^[27]。除了这些以及更多的监测研究之外, 许多学者专家还对突发性的事件对大气PM_{2.5}的影响进行了研究。Muraleedharan等人在研究皮纳图博火山爆发对环境因素影响时发现, 火山爆发时产生的气溶胶主要是PM_{2.5}^[28]。Tanner等人利用卫星监测了1998年美国中部森林大火对东南部大气PM_{2.5}的影响^[29]。Watson等人对San Joaquin地区高浓度PM_{2.5}的现象进行了研究, 表明了高浓度PM_{2.5}与一次污染源、气溶胶前体物以及气象条件间的密切关系^[30]。

我国大气PM_{2.5}的研究工作在中外学者的共同努力下也取得了不少值得肯定的数据和研究成果。B.L. Davis等人研究了中国上海等五个城市大气中的气溶胶后, 指出PM_{2.5}组分在城市空气PM₁₀中已经占到较大比例^[31]。Xu等人在研究了长江三角洲气溶胶后指出, 这一地区的大气PM_{2.5}浓度要明显高于美国EPA制定的65微克/立方米的标准, 并且对大气能见度, 农作物生长以及人体健康都产生了一定影响^[32]。王伟等对中国部分城市地区和清洁地区进行了PM_{2.5}的调查和研究表明中国大部分地区PM_{2.5}的污染较重, 北京、广州等大城市的PM_{2.5}质量浓度都超过了100μg/m³, 而且中国PM_{2.5}的污染还有相对加剧的趋势^[33]。吴国平等人在1993~1996年在广州、武汉、兰州和重庆等四城市进行了一项关于儿童和成人因长期暴露于颗粒物而导致呼吸道疾病的流行病学研究, 其中在上述各个城市中选取了两个采样点进行PM_{2.5}采样, 并对其浓度水平、元素含量等

进行了分析,结果表明,大气中 $PM_{2.5}$ 的浓度普遍超过美国EPA标准2~8倍^[34]。中国环境保护科学研究院于1992~1993年对北京市大气小颗粒物($PM_{2.0}$)的污染源进行了解析。这些研究工作同时也为我国的环境保护工作和 $PM_{2.5}$ 标准的制定奠定了坚实的基础。

另外,沙尘气溶胶是近年来的突显问题。我国的沙尘问题由来已久,有学者对1971~1996年北京春季沙尘气溶胶的月平均浓度的统计发现:从1971~1989年,沙尘气溶胶浓度总体呈递减趋势,但1990年以后,浓度又略有增加。近两年,恶化趋势明显,在北京等北方城市,已有多起恶性的沙尘暴事件被报道。沙尘暴与城市大气气溶胶的关系已成为人们日益关心的问题。

对于越来越严重的大气气溶胶问题,各国政府和工作一直在寻找解决问题的办法。人们对气溶胶污染采取对策,可以追溯到14世纪,英国政府曾颁发有关削减煤使用量的法令,这是文献记载最早的旨在控制大气中颗粒物污染物的官方法规;1987年,适用于美国国家环境质量的7种颗粒物测量参考方法(Reference Method)和3种等价方法(Equivalent Method)出台;1987年, PM_{10} 成为独立的环境质量标准。而直到20世纪末,对大气 $PM_{2.5}$ 污染问题的控制对策研究才引起了各国政府广泛的重视,得以逐步地开展^[35,36]。1997年7月18日,美国环境保护局(EPA, Environmental Protection Agency)发布了新的关于颗粒物的国家环境空气质量标准(NAAQS, National Ambient Air Quality Standards),规定在MPA区域中(Metropolitan Planning Area)三年内每年98%的日平均 $PM_{2.5}$ 浓度不超过 $65 \mu g/m^3$;年平均 $PM_{2.5}$ 浓度不超过 $15 \mu g/m^3$ 。新西兰环境部(MfE)也于2001年新增了对于 $PM_{2.5}$ 的控制标准。欧洲各国也在积极准备制定 $PM_{2.5}$ 的空气质量标准,预计将于2005年正式颁布。我国目前还没有针对 $PM_{2.5}$ 的环境空气质量标准,但在世界环境保护工作的大背景下,这一标准的制定指日可待。

第六节 本研究的立题意义和研究内容

1.6.1 立题意义

环境保护与社会和经济发展密切相关,环境质量的好坏直接影响人类的健康和经济的可持续发展。近二十年来,由于现代工农业及交通运输业的迅猛发展,我国的经济不断地发展,人民生活日益提高。但是不容忽视的大量烟尘和废气排放到大气中,有害组分严重污染大气环境,破坏生态平衡,影响人民的健康水平。大气环境问题已成为全球亟需解决的重大课题。其中,气溶胶污染是关注的热点之一。

分散在大气中的固态或液态颗粒而形成的气溶胶,早就被人们所关注。随着环境科学的发展,已认识到气溶胶的污染特性与其物理化学性质,以及在大气中的非均相化学反应,有着密切的关系。气溶胶的环境效应,尤其对人体健康的危害,是人口密集大都市的隐患,引起了全世界的重视^[37]。90年代以后,国外的有关研究表明, $PM_{2.5}$ 的有害组分对人体健康危害极大,已成为大气环境中亟需解决的焦点问题。

我国针对 $PM_{2.5}$ 的研究刚刚起步,尚未形成大规模、高层次的系统研究。一些城市虽然对细微颗粒物污染有了一定的认识,但在此之前,大多数只是个别地点、短期的监测,尚不能对 $PM_{2.5}$ 的污染特征进行较为全面的分析。因此,积极建立 $PM_{2.5}$ 的健康影响、生态影响、区域分布与传输、经济影响评价等方面的综合评价体系研究,创新性地对 $PM_{2.5}$ 的形成及控制方面的基础研究工作,对于大幅度提高我国空气质量、减少 $PM_{2.5}$ 对国民健康以及国民经济所带来的严重影响,不仅具有重要的科学意义,也是科学界的一项迫切任务。

位于长江三角洲的上海,由于经济、交通发达和人口密集,大气环境问题日趋严重。据统计资料,早在七十年代上海肺癌发病率就居全国首位,肺癌标准化死亡率为 17.26/10 万人。八十年代末复旦大学与同济大学开展了上海市区颗粒物污染性质、污染源调查、输送模式和防治对策的研究,利用质子 X 光荧光分析法 (PIXE) 测定了颗粒物中 12 种化学元素的含量,并通过受体模式的因子分析法,分析了各源因子对颗粒物中元素含量的相对贡献^[38]。九十年代初复旦大学与上海医科大学等单位合作,对上海市悬浮颗粒 (TSP) 中有机质及其致变性进行了研究,检测出 302 种有机化合物,其中一些多环芳烃对哺乳类动物的肝脏有致突变作用^[39]。而现今的研究更加着重于细小颗粒的污染问题之上,上海市却从未开展过大气 $PM_{2.5}$ 的研究工作,本研究的目的是提供上海市大气 $PM_{2.5}$ 的第一手资料,为将来工作的开展提供数据积累和理论支持,并为上海市的建设、经济发展和环境保护与治理提供科学依据。

1.6.2 研究内容

本文对上海市 2000 年 10 月到 2001 年 8 月不同区县大气中的 $PM_{2.5}$ 样品进行分析测定,对其中 16 种化学元素和可溶有机物进行了定量和定性的分析。利用 ICP-AES 技术对化学元素的组成、浓度、分布规律、季节性变化以及富集因子等进行了系统的研究,并利用因子分析对化学元素的来源做了初步的判断。利用溶剂抽提和色谱联用技术 (GC/MS) 对 $PM_{2.5}$ 中的可溶性有机物的组成、类别、分布规律、季节变化以及分子标志物进行了研究。

第二章 与本研究相关的工作介绍

第一节 相关研究项目轮廓

由于城市化进程、工业的发展以及能源消耗的增加,中国的大气颗粒物污染情况已经达到了需要密切关注的程度,而中国关于细粒子的调查和研究较少,特别是对于 $PM_{2.5}$ 的研究更少。上海,作为中国主要城市之一,经过十几年的努力,狠抓消烟除尘,城区已经基本实现无黑烟区,烟尘中较大颗粒已基本去除,而个别数据显示, $PM_{2.5}$ 的污染状况令人堪忧。由于缺乏上海市 $PM_{2.5}$ 污染的详细特征,时间和空间上的分布、物理化学特征以及其中有毒有害物质的数据,从 2000 年 8 月到 2002 年 4 月,由上海市环境科学院、复旦大学、华东理工大学、同济大学等单位共同开展了“上海市大气中微小颗粒物污染特征和控制对策”的课题研究。研究项目。本课题包括:

- ◆ 通过对上海市 7 个监测点 $PM_{2.5}$ 四个季度的监测和 10 个自动监测子站 PM_{10} 连续一年的监测,找出上海市环境空气中 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 的时空分布规律及 $PM_{2.5}/PM_{10}$ 、 PM_{10}/TSP 的比例关系
- ◆ 通过对 $PM_{2.5}$ 的元素含量测定、有机物和 BaP、元素碳和有机碳的测定,了解不同季节下,不同区域 $PM_{2.5}$ 的组成特性及毒性。
- ◆ 采用美国 EPA 推荐的化学质量平衡法解析环境空气中 $PM_{2.5}$ 的污染来源,从而为 $PM_{2.5}$ 污染由针对性和优先排序的控制对策提供科学依据。

本论文将结合整个项目的整体内容,着重从 $PM_{2.5}$ 中的化学元素含量和可溶有机物特征角度,阐明上海市大气 $PM_{2.5}$ 的污染特征。

第二节 $PM_{2.5}$ 样品采集手段与技术

本项目的 $PM_{2.5}$ 样品采集工作由上海市环境科学院主要负责完成。

选择上海市环境监测中心的监测子站 5 个监测点对上海市大气中的 $PM_{2.5}$ 进行采样。一方面此类监测子站都符合一定的监测条件,另一方面有利于获取气象条件、其它污染物数据等其它资料。5 个采样点分别位于宝山区,静安区,杨浦区,浦东新区和南汇县。采样点位置及情况分别参见图 2-1 和表 2-1。

根据上海市的气象和季节特征,将采样时间分别安排在秋季(2000 年 10 月至 11 月),冬季(2000 年 12 月至 2001 年 1 月),春季(2001 年 3 月至 4 月),夏季(2001 年 7 月至 8 月)。

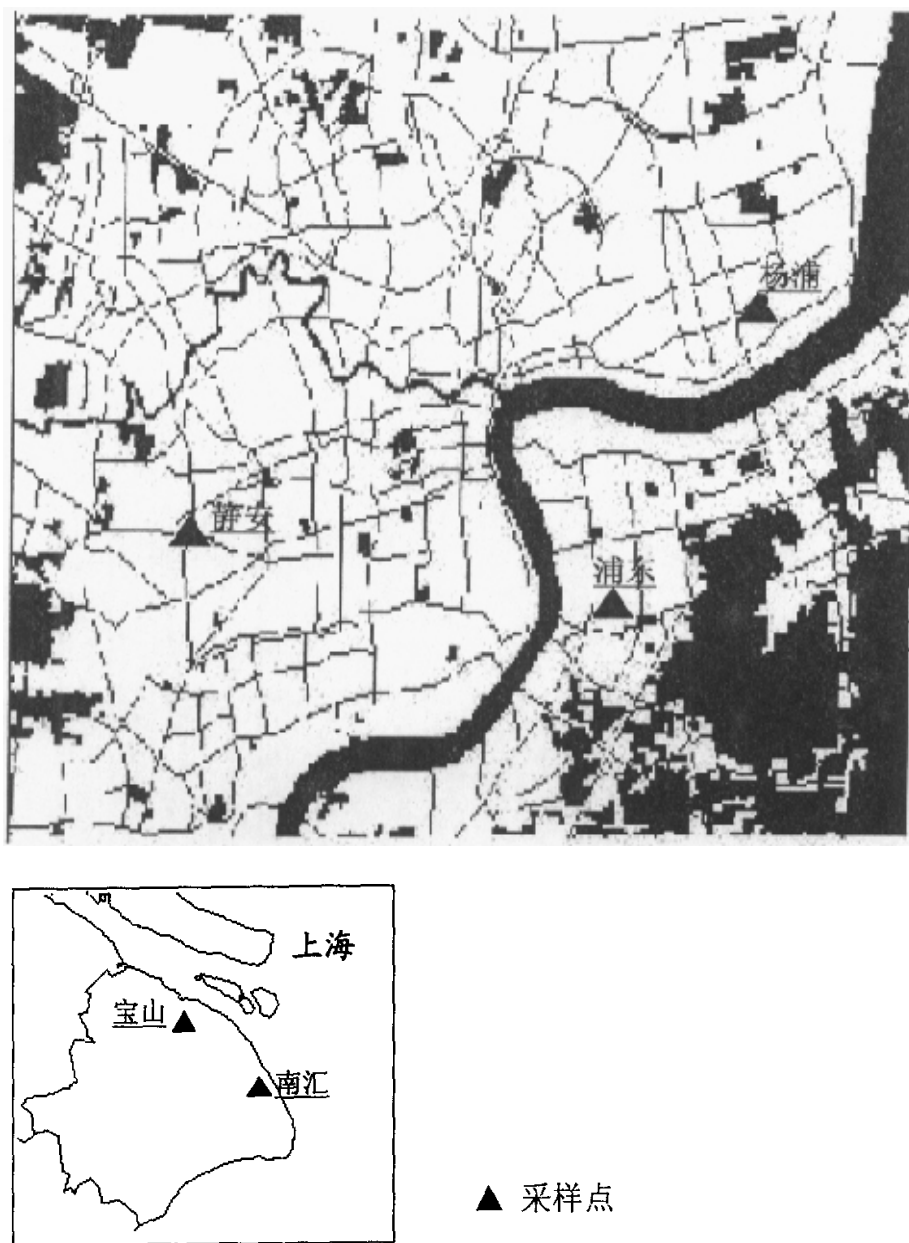


图 2-1 采样监测点位置示意图

上图为中心城区放大图及杨浦、静安、浦东 3 个采样点位置示意图
下图为上海市行政区轮廓图及宝山、南汇 2 个采样点位置示意图

表 2-1 PM_{2.5} 采样点情况

采样点	所在地	采样高度	代表功能区
宝山	钢铁研究所	12 m	重工业区、以钢铁工业为代表
杨浦	第四漂染厂	16 m	大中型综合工业区
静安	武定西路	18 m	中心城区，居住、商业区
浦东	潍坊新村	12 m	居住区
南汇	滨海小学	10 m	农业、清洁对照区

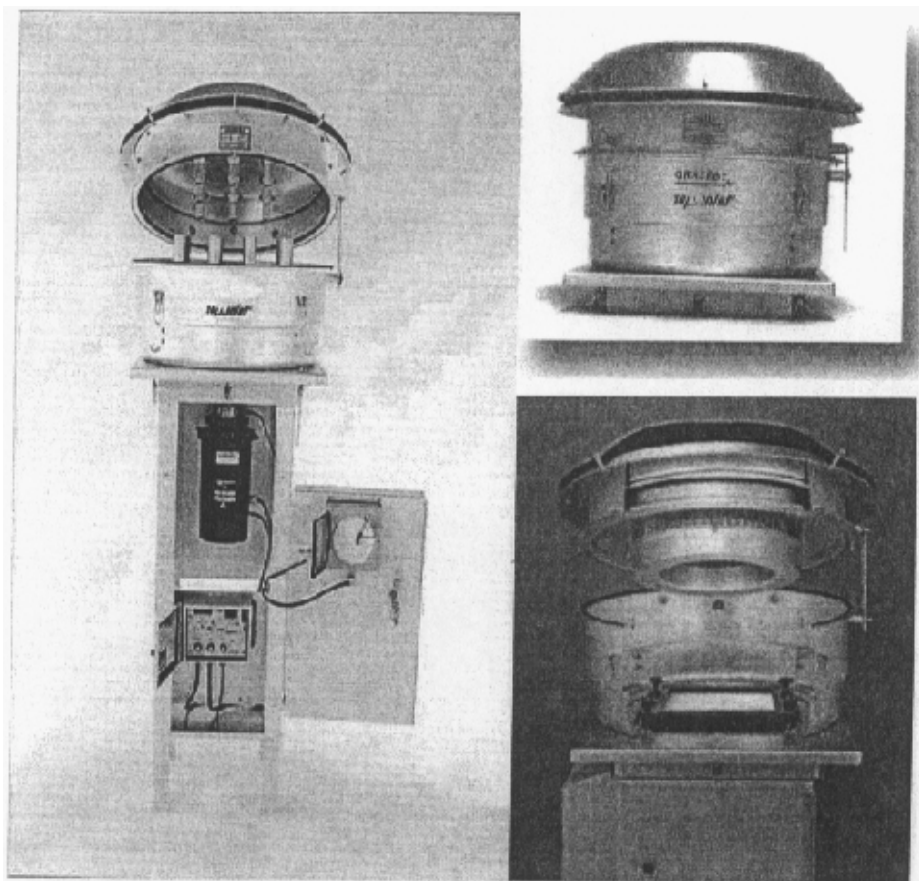


图 2-2 Andersen G1200 大气颗粒物采样系统

左图为 Andersen G1200-10 采样系统；

右上为 Andersen G1200-2.5 粒径切割器外观图；

右下为 Andersen G1200-2.5 剖面图；

采样器有两种型号, G1200-2.5 型大流量 $PM_{2.5}$ 采样器 (Andersen 公司制造, 见图 2-2) 和 PM2.5-2 型中流量采样器 (中国环科院监制、北京地质仪器厂制造)。Andersen G1200-2.5 型大流量 $PM_{2.5}$ 采样器是一种撞击式的大流量颗粒物采样器。它利用油浸金属片将大于 $2.5\mu m$ 的颗粒物去除, 再利用滤膜将小于 $2.5\mu m$ 的颗粒物采集。它的流量为 $1.13 m^3/min$, 滤膜尺寸为 $203 mm \times 254 mm$ 。PM2.5-2 型中流量采样器的流量为 $0.08 m^3/min$, 滤膜尺寸为 $\phi 47 mm$ 。

为了进行样品的分析研究, 同时采用两种采样滤膜: PM2.5-2 型中流量采样器用 Teflon 滤膜采集的样品提供元素组成分析, G1200-2.5 型大流量采样器用石英滤膜采集所得样品提供有机物定性分析。

每个采样点配备两台采样器, 一台 PM2.5-2 型中流量采样器和一台 (南汇采样点由于各方面原因, 用一台 PM2.5-2 型中流量采样器替代 G1200-2.5 型大流量采样器利用石英滤膜采集样品)。每个样品采样时间一般为 48 小时。每季节每个采样点采集 6 份样品, 共采得环境样品共 222 个 (Teflon 滤膜采集样品 113 个, 石英滤膜采集样品 109 个)。

第三章 上海市大气 PM_{2.5} 中的化学元素分析

第一节 实验方法

对气溶胶中化学元素普遍的关注焦点在于其对人体健康的影响，以及这些元素在探询颗粒物来源上的有效性。对于原子序数在11（钠）到92（铀）范围内的元素，一般采用原子吸收光谱（AAS, atomic absorption spectrophotometry），光诱导X射线荧光光谱（XRF, photon-induced x-ray fluorescence），质子诱导X光发射光谱（PIXE, proton induced x-ray emission）以及等离子体发射光谱（ICP-AES, inductively coupled plasma with atomic emission spectroscopy）等方法测定其浓度。

表3-1 不同实验方法最低检测限（ng/m³）

元素	AAS	XRF	PIXE	ICP-AES
Al	36	6	14	24
As	120	1.0	1	60
Ba	10	30	-	0.06
Ca	1	2	5	0.05
Cr	2	1	2	2
Cu	5	0.6	1	0.4
Fe	5	0.8	2	0.6
K	2	4	6	-
Mg	0.4	-	24	0.02
Mn	1	1	2	0.1
Na	0.2	-	72	-
Ni	6	0.5	1	2
Pb	12	1	4	12
Sr	5	0.6	2	0.04
Ti	114	2	4	0.4
Zn	1	0.6	1	1

1970年代后期，世界上第一部ICP-AES研制成功。它相较电弧和火花激发源具有物电极污染的优点，并且具有高灵敏度，高稳定性（相对标准偏差约在0.5%-1.5%），样品基质干扰少，线形范围大(可达4-5个幂级数)，同时多元素分析能力等特性。表3-1列出了几种元素检测方法对大气气溶胶粒子中元素含量的最

低检测限。相比较其它方法(例如AAS)而言,等离子体发射光谱法需要对样品完全的溶解,并且破坏滤料。利用等离子体发射光谱法分析大气颗粒物中元素含量的一般原理为:将被消化的大气气溶胶样品导入等离子炬管后,在高频电场的氩气气氛中被受热激发到较高的激发态,在返回稳定态的过程中元素就发射出特征的光谱。经过分光器,由光电倍增管检测光强,从而达到分析目的^[40-42]。

依据中华人民共和国国家标准 GB/10725-89。将样品(样品由上海市环科院采集)剪成碎片,置于 100mL 烧杯中,加混合酸(HNO₃: H₂SO₄: HClO₄=6:1:1) 15mL 浸泡过夜,24h 后,加热煮沸 15min,冷却后加入 H₂O₂ 1mL,再煮沸 5min,冷却,将溶液定量转入 25 mL 容量瓶,用去离子水定容。采用 P-4010 等离子发射光谱仪(Techcomp Ltd.公司)测定 PM_{2.5} 样品提取物中 Cu、Zn、Pb、As、Fe、Ti、Al、Ca、Mg、Mn、Ni、K、Ba、Na、Sr、Cr 等 16 种元素的含量,并做空白实验。

对秋季(2000 年 10 月至 11 月),冬季(2000 年 12 月至 2001 年 1 月),春季(2001 年 3 月至 4 月),夏季(2001 年 7 月至 8 月)上海市 5 个区县的 113 个大气 PM_{2.5} 样品(采集在 Teflon 滤膜上)中的 16 种元素进行检测分析。结果见附件一。

第二节 结果与讨论

3.2.1 全市范围内 PM_{2.5} 中化学元素含量的平均值及最大值

根据分析测定计算,上海市大气 PM_{2.5} 中 16 种元素的平均含量见表 3-2 和图 3-1。

从表 3-2 可以看出,在大气 PM_{2.5} 的这 16 种元素总质量平均约占大气 PM_{2.5} 总质量的 4.9%左右,变化范围从 0.3~12.0%;在这 16 种元素中,占质量浓度主要份额的是 Fe、Ca、Na、K、Zn 和 Al,分别为 9.33、8.50、5.80、5.28、5.04 和 4.75mg/g,约占 16 种元素总质量的 80%。从统计中还发现,春、夏两季这 16 种元素在 PM_{2.5} 中所占的百分比比较秋、冬两季高。特别是地壳元素 Ti、Ca 等元素的最高值往往出现在春夏两季,而 Pb、As、Cu、Cr 等对人体健康危害较大的元素的浓度的极大值往往出现在冬季,表明人为污染源对大气 PM_{2.5} 中元素含量的影响在冬季较明显,而在夏季,天然源的排放是影响 PM_{2.5} 中化学元素含量的主要原因。另外,由附件 1 可以看出 PM_{2.5} 中元素含量的波动往往较大,在同

表 3-2 2000 年至 2001 年上海市大气 PM_{2.5} 中 16 种元素的平均含量 (mg/g)

	Al	As	Ca	Cr	Cu	Fe	Mg	Ni	Pb
平均	4.75	0.88	8.50	0.14	0.85	9.33	2.97	0.08	1.70
最低值	1.10	--	0.22	--	0.19	0.66	0.35	--	0.13
最高值	16.20	4.85	36.60	0.90	3.50	61.20	15.60	0.64	5.22

	Ba	Mn	Sr	Ti	K	Na	Zn	总计
平均	1.87	1.06	0.55	0.12	5.28	5.80	5.04	48.91
最低值	0.06	--	0.01	--	0.28	1.07	1.28	3.07
最高值	12.10	11.70	1.85	0.37	10.20	54.80	20.90	119.94

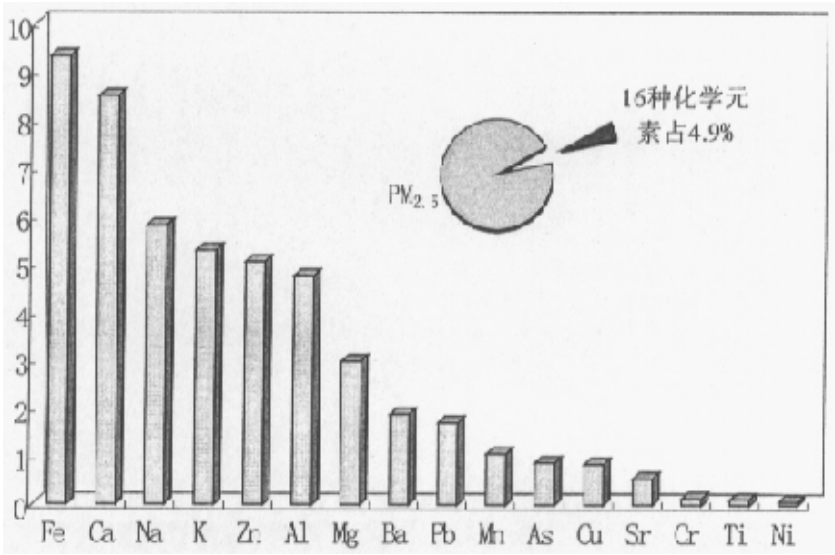


图 3-1 上海市大气 PM_{2.5} 中 16 中元素含量分布 (单位: mg/g)

一季节同一地点变化的范围可以达到几倍甚至几十倍,而同一时间段各采样点的变化趋势却有一定的相似性,这表明化学元素主要受天气、风速风向采样量等条件的影响波动较大。

3.2.2 各采样点的全年日平均浓度

依照功能区划分,对不同采样点 2000 年 11 月至 2001 年 8 月的数据平均得表 3-3。

表 3-3 不同采样点 2000 年 11 月~2001 年 8 月元素平均含量(mg/g)

	Al	As	Ca	Cr	Cu	Fe	Mg	Ni
南汇	5.764	0.636	7.570	0.152	0.643	5.929	2.850	0.075
杨浦	3.983	1.368	10.963	0.135	1.064	5.339	2.823	0.090
宝山	4.813	0.755	9.883	0.271	0.738	18.873	5.137	0.172
静安	4.395	0.642	8.492	0.126	0.724	6.563	2.139	0.067
浦东	3.996	0.615	7.194	0.100	0.848	6.678	2.028	0.040

	Pb	Ba	Mn	Sr	Ti	K	Na	Zn
南汇	1.283	2.156	0.342	0.527	0.102	5.388	9.641	3.626
杨浦	2.260	2.358	0.433	0.744	0.129	3.765	4.270	3.784
宝山	1.654	1.906	2.901	0.590	0.132	5.688	4.428	7.878
静安	1.554	1.969	0.485	0.604	0.139	5.911	4.558	4.443
浦东	1.605	1.652	0.390	0.543	0.086	4.754	5.361	3.659

由表 3-3 可以看到,各采样点的元素含量具有一定的差异性。杨浦、宝山采样点的数据和其功能区较吻合。其中宝山采样点 PM_{2.5} 中的 Fe、Zn、Mg、Mn、Ni 和 Cr 等金属元素的质量浓度相对较高,都远远高于全市其他采样点的浓度,其中铁的含量为其它采样点的 2.8~3.5 倍, Zn 为 1.8~2.2 倍, Mg 为 1.8~2.5 倍, Mn 为 5.9~8.5 倍, Ni 为 1.9~4.3 倍, Cr 为 1.8~2.7 倍。仇志军等人在对上海市钢铁工业尘的研究中指出,上海市钢铁工业尘中 Fe、Zn 一般都存在于较小粒径(<2.0 μ m)的颗粒中,而 K、Ca 等元素都处在较大(>5.0 μ m)的粒径部分^[43]。与本研究结合,说明宝山区的钢铁工业对大气中 PM_{2.5} 的贡献是较为明显的。杨浦采样点 Cu、Ca、Pb 和 As 等元素的质量浓度相对较高,一方面可能来源于以铜为主要产品的上海冶炼厂等污染大户,另一方面可能由于杨浦采样点靠

近杨浦大桥、黄浦江航道等交通繁忙地区,化石燃料的燃烧,机动车的排放对大气 PM_{2.5} 中这些元素的含量。而在南汇采样点,由于无其他的人为污染源,而且离海洋较近,天然源的影响相对较大,故而 Cu、Pb、Zn 等的含量都是最低的,Na 的含量相对较高,含量为其它采样点的 1.8~2.3 倍。

3.2.3 不同采样点年变化趋势

根据 2000 年秋季~2001 年冬季间四个季节间的代表性样品(由于项目启动等原因,选取 2000 年 11 月采集的样品作为秋季代表性样品;气象条件显示,基本与 2000 年 11 月与 10 月(即秋季代表月份)的气象条件基本一致)中各元素含量的年变化趋势,见图 3-2,得到以下结论。

从 2000 年 11 月到 2001 年 8 月,除了少数异常波动外,上海市大气 PM_{2.5} 中的多数元素含量的季节变化具有一定的季节变化规律性,研究认为,这主要是受气温、湿度、风速风向等气象条件造成的。

除了宝山采样点春、夏两季的 Zn 元素浓度出现极大值外,其他采样点的 Zn 元素浓度一般在 2000 年秋季后下降,在 2001 年春季达到最低值,2001 年夏季又有明显的增加。Pb 元素含量除了杨浦采样点是在冬季出现极大值之外,在其他采样点都是在夏季有明显的升高,并出现极大值。而除宝山采样点外,As 元素和 Pb 元素的变化趋势相似,夏季上海市大气 PM_{2.5} 中的 As 元素的含量也较高。

Pb、Zn 和 As 元素往往对身体健康会带来比较严重的影响。Pb 是一种潜在危害物,其毒性很隐蔽,作用缓慢,不易发觉,主要对造血系统有很大影响,主要表现为贫血和对神经系统的损害,引起末梢神经炎,出现运动和感觉障碍等疾病。居民区大气中最大允许量为 0.7 μ g/m³。而 As、Zn 也具有一定的毒性,As 可对人体呼吸道、肺、骨骼和皮肤等器官有不同程度的损伤,使细胞新陈代谢发生障碍而导致细胞死亡^[44-45]。一般认为, Pb, Zn, As 在城市大气气溶胶中的含量与机动车的排放有很大的关系^[46,62],从上海市大气 PM_{2.5} 中元素的变化趋势来看,初步判断一方面与气象、元素在气溶胶中的形态等因素有关,另一方面可能是由于在夏季城市居民出行活动的增多造成的,造成了夏季 PM_{2.5} 中这三种元素的含量并不低。但这需要进一步的研究,例如上海市机动车排放的元素成分谱等研究来证实。

K 元素在秋季的含量较高,可能与这一季节农田的麦秸焚烧有关,但是这还需要具体的数据、研究来进一步说明。

Na 元素冬季和夏季比较高,结合气象资料发现,冬季采样时间一般在主导风向为东风下采集,而夏季更是在强大东南风向下,上海市东面毗邻东海,故

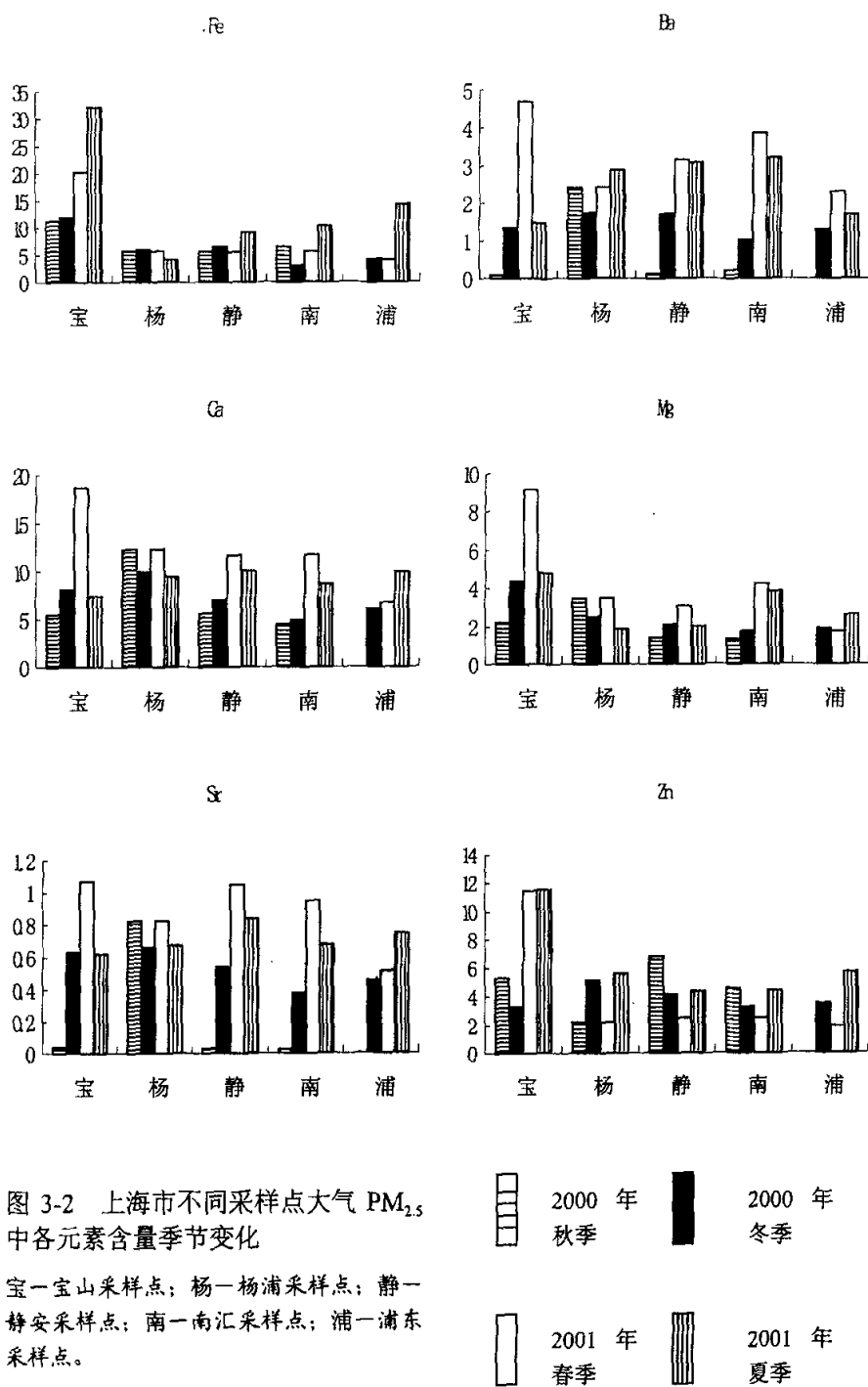


图 3-2 上海市不同采样点大气 $PM_{2.5}$ 中各元素含量季节变化

宝—宝山采样点；杨—杨浦采样点；静—静安采样点；南—南汇采样点；浦—浦东采样点。

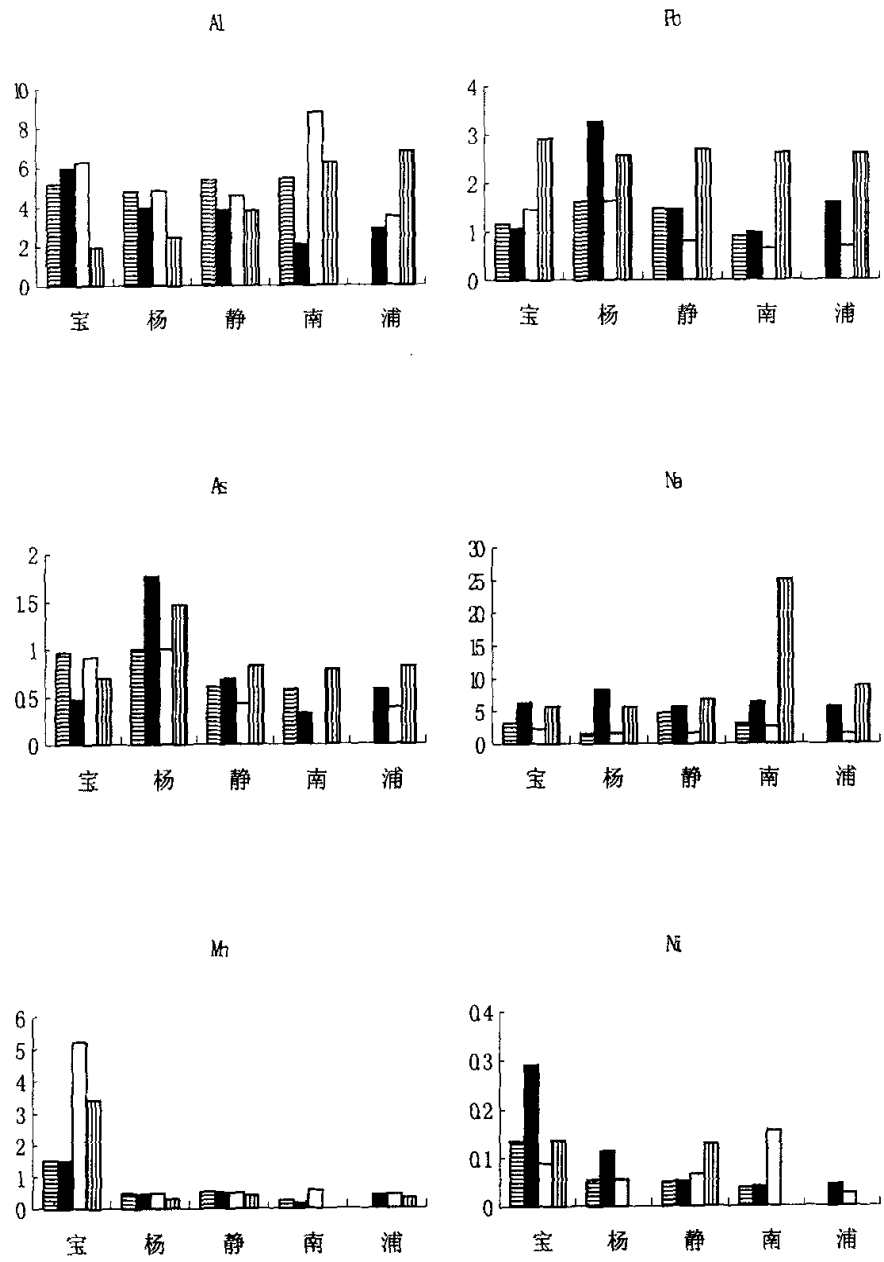
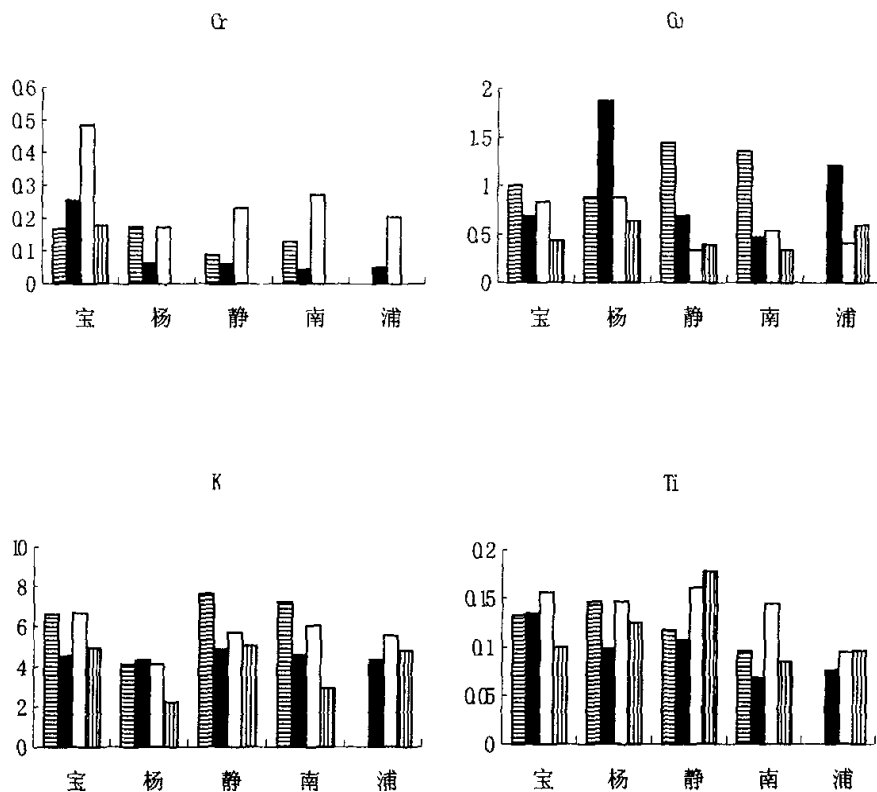


图 3-2 上海市不同采样点大气 PM_{2.5} 样品中各元素含量季节变化 (续)

图 3-2 上海市不同采样点大气 $PM_{2.5}$ 样品中各元素含量季节变化 (续)

而海洋气溶胶中的海盐粒子对上海市 $PM_{2.5}$ 中 Na 元素的贡献较大,特别是南汇采样点采集的 $PM_{2.5}$ 样品中 Na 元素的含量达到 25mg/g,故而推断上海市大气 $PM_{2.5}$ 中的 Na 主要来自于海洋气溶胶。

Mg、Ca、Sr 和 Ba 的变化趋势在任何采样点都显现出相似性,对于这一族的金属元素,除了杨浦采样点在秋季采集的样品中含量较高之外,变化趋势基本为峰形分布,即以春季的元素含量为最高。初步判断这一族金属在大气中有相似的物理化学行为,来自于相同的源,并且就上海市而言,没有较大影响的人为源存在。由于气溶胶中钙、镁等元素大多数情况下是岩石风化的主要产物,故而推断受天然源影响的可能性较大,本研究将在本文 3.2.4 中做进一步的探讨。

上海市大气 $PM_{2.5}$ 中其它元素含量的季节变化规律在源排放和气象条件等因素的相互作用下规律并不是很明显,但是可以从其它角度探讨这些元素在 $PM_{2.5}$ 中的来源与行为,例如 Fe,钢铁工业对于其在大气 $PM_{2.5}$ 中的贡献从区域差异来看是明显的,但季节造成的气象条件影响相对较弱,其季节变化的规律性并不明显。

3.2.4 沙尘暴对上海市大气 $PM_{2.5}$ 的影响

沙尘暴是指强风从地面卷起大量沙尘,使空气浑浊,水平能见度小于 1000 米的灾害性天气现象。它的形成与地球温室效应、厄尔尼诺现象、森林锐减、植被破坏、物种灭绝、气候异常等因素有着不可分割的关系。沙尘暴不仅会对人畜和建筑物造成直接危害,影响大气能见度,而且沙尘暴降尘中至少有 38 种化学元素,它的发生大大增加了大气固态污染物的浓度,会给起源地、周边地区以及下风地区的大气环境、土壤、农业生产等造成了长期的、潜在的危害。近 50 年来强沙尘暴在我国发生率呈急速上升趋势,近一段时间我国北方地区沙尘暴的更是频繁出现,有专家指出,未来几年沙尘暴将有增无减。随着沙尘暴问题的日益突出,对于沙尘暴的研究就成为大气环境的热点问题,特别是对沙尘暴强度的等级划分、发生的时空分布和气象要素变化特征,卫星云图与沙尘气溶胶光学特征,沙尘暴的化学组成、来源、粒子谱及辐射特征等进行了较广泛的研究,但是对于沙尘暴对城市大气细小颗粒物,特别是 $PM_{2.5}$ 的化学组成等方面的研究较少。

本文 3.2.3 的研究中发现,上海市大气 $PM_{2.5}$ 中 Mg、Ca、Sr 和 Ba 有着相同的变化规律,并且在上海市范围内无影响较大的人为源。进一步研究发现在 2001 年 4 月 10 至 16 日间采集的 $PM_{2.5}$ 样品(每采样点 3 份样品)中, Mg、Ca、Sr 和 Ba 以及地壳元素 Al 的含量都有明显的升高,而其他元素的变化并不明显,见图 3-3。结合气象条件,发现这段时间上海市的主导风向为北风,而 2001 年 4 月 6 日~10 日在中国北部地区连续发生了强沙尘暴天气,图 3-4 是 2001 年 4 月 7

见图 3-3。结合气象条件,发现这段时间上海市的主导风向为北风,而 2001 年 4 月 6 日~10 日在中国北部地区连续发生了强沙尘暴天气,图 3-4 是 2001 年 4 月 7 日左右卫星观测到的 2001 年 3 月到 5 月间发生的最强烈的一次沙尘暴天气,这些沙尘暴在高空气流影响下,影响着全国大部分地区的大气环境,部分浮尘甚至影响到台湾^[47]。另一方面,我国北方地区气溶胶中 Ca 的含量也相对较高,所以推断此次上海市大气 $PM_{2.5}$ 中钙、镁等元素的含量的异常变化极有可能是受我国北方地区产生的沙尘暴的影响。

J.M. Prospero 等人研究指出, $PM_{2.5}$ 的远距离传送甚至可以使非洲大陆气溶胶影响到北美洲大陆的气溶胶^[48],Lin 研究了我国北方沙尘暴的活动路线(见图 3-5),从中不难发现,上海市极有可能处在我国沙尘暴气团北向南移动的路线之上。Fang 等人研究了我国北方沙尘暴对香港气溶胶中元素含量的影响,认为沙尘暴使香港气溶胶中 Ca、Al 等元素的含量明显增加,如图 3-6。Chan 等人研究了澳洲大陆气溶胶中的元素含量受沙尘暴影响的变化后认为,Ca 等元素的变化只发生在细粒子部分,而粗粒子中的元素含量变化并不是很明显,造成这种现象的可能原因是沙尘暴气溶胶中在细粒子部分有较高的 $CaCO_3$ 组分^[55]。结合以上研究,进一步说明了沙尘暴气团对上海市大气气溶胶的影响,造成了上海市大气 $PM_{2.5}$ 中 Ca、Al、Mg 等元素含量的明显上升。

3.2.5 与其它城市数据比较

上海市作为中国的主要城市之一,有其特殊的工业布局和地理、气象条件。将上海市大气 $PM_{2.5}$ 中化学元素的平均含量与国内外其他城市和地区的数据做比较。(由于目前国内外研究中关于 $PM_{2.5}$ 中的元素含量的报道基本以体积浓度表示,故而我们将质量浓度换算成体积浓度并进行比较。)得表 3-4。

从表中可以看出,上海市中心城区的化学元素含量远高于对照点的含量,证明人为污染源对城市大气的影响是显而易见的。与国内北京、广州等大城市相比,各元素的含量基本处在同一水平。对于人体危害较大的元素中,Pb 的含量相对较低,而铜、砷的含量相对偏高。而与国外城市相比,绝大多数元素偏高,特别是一些对人体危害较大的元素元素含量极高,这也说明中国在治理大气环境方面的任务仍然是艰巨的。

3.2.6 富集因子分析

用富集因子研究大气颗粒物中元素的富集程度,以分析、判断人为源与自然源对颗粒物中元素含量的贡献水平,表征颗粒物的来源,是被普遍采用的方法之一。颗粒物中元素富集因子 EF 的计算公式为:

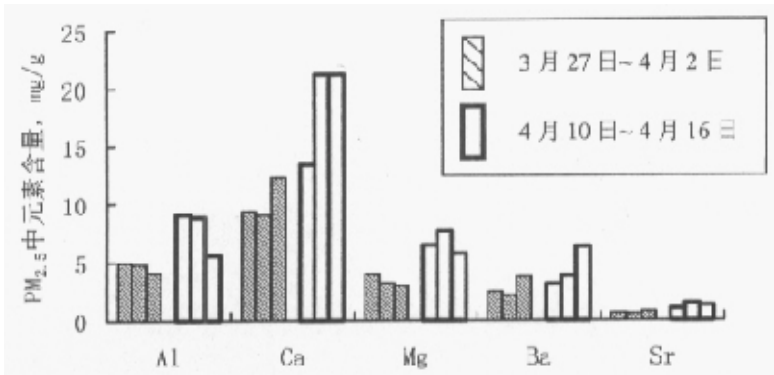


图 3-3 上海市 2001 年 3 月~4 月间大气 $PM_{2.5}$ 中 Ca、Al 等元素含量比较

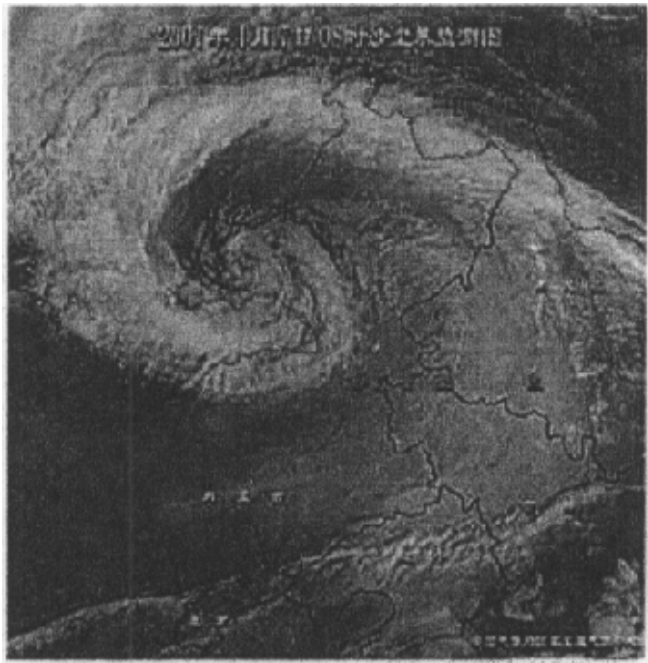


图 3-4 2001 年 4 月 7 日卫星监测到的我国北方地区的沙尘图像^[47]

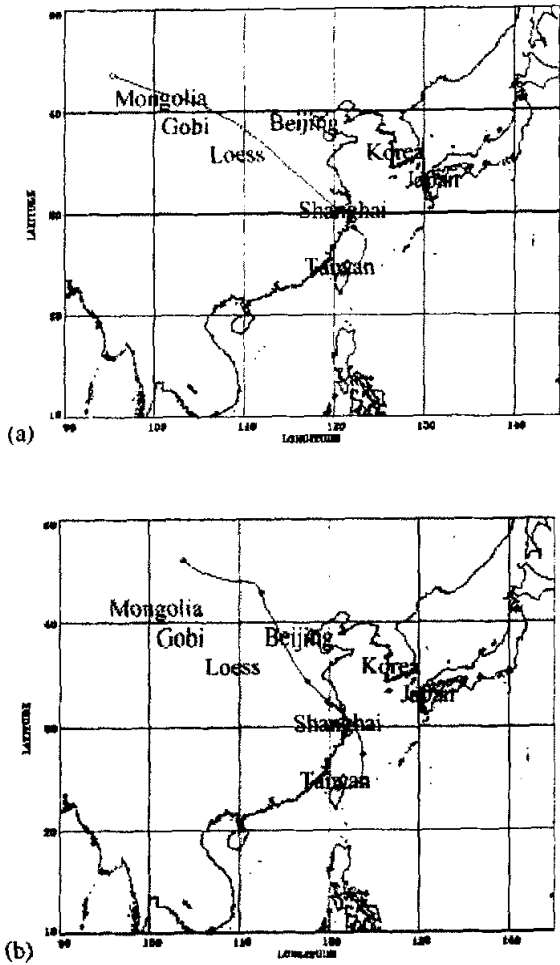


图 3-5 典型的中国北方沙尘暴向南移动路线图^[49]

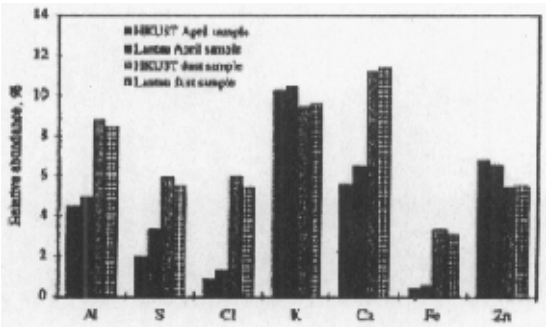


图 3-6 香港气溶胶中元素含量受沙尘暴影响变化图^[50]

表 3-4 上海市大气 PM_{2.5} 中元素含量与国内外其他城市数据比较 (单位: ng/m³)

地点	采样时间	颗粒物	Al	As	Ca	Cr	Cu	Fe	Mg	Ni	Pb	Ba	Mn	Sr	Ti	K	Na	Zn
上海市	中心城区 2000/10~ 2001/8	PM _{2.5}	416 289	88 37	749 371	17 8	94 43	910 299	270 139	10 8	176 65	138 99	124 21	47 26	12 6	561 359	419 326	543 212
	全市平均 ^[38] 1988/7~ 1989/6	TSP	2520	--	1230	--	245	4570	--	--	530	--	237	--	429	2680	--	1190
北京市	海淀区 ^[51] 1999/7~ 2000/9	PM _{2.5}	800	<49	1230	<11	35	1140	--	15	304	--	97	--	<93	2830	--	480
	城区北部 ^[56] 2000/6	PM ₁₀	228	7	326	2	16	295	--	2	--	--	35	--	18	638	--	140
广州市 ^[52]	污染点 1995/1~ 1997/1	PM _{2.5}	635 233	40 23.4	817 233	3.6 2.1	63 17	873 873	--	--	476 207	--	75 28	--	49 19	3873 1752	--	645 280
	污染点 1995/1~ 1997/1	PM _{2.5}	--	28	--	--	47	--	--	--	310	--	--	--	--	--	--	340
武汉市 ^[53]	对照点 1997/1		--	26	--	--	25	--	--	--	222	--	--	--	--	--	--	232
美国纽约海湾 ^[57]	1998/1~ 1999/1	PM _{2.5}	33	--	--	2	10	99	--	6	6	--	--	--	--	--	--	21
澳大利亚 Brisbane ^[55]	1993/12~ 1995/11	PM _{2.5}	33	--	30	--	--	50	--	--	51	--	4	--	6	56	--	27
墨西哥城 ^[58]	1997/3	PM _{2.5}	470	--	620	--	20	560	--	--	100	40	20	10	40	330	--	260
越南胡志明市 ^[54]	1996/8~ 1998/5	PM ₁₀	548	2.5	207	4.3	1.5	261	266	--	79	--	14	--	101	832	196	245

表 3-5 上海市大气 PM_{2.5} 中元素富集因子与国内外其他城市数据比较

地点	采样时间	Al	As	Ca	Cr	Cu	Fe	Mg	Ni	Pb	Ba	Mn	Sr	Ti	K	Na	Zn	
上海市（本研究）	2000/10~2001/8	PM _{2.5}	2.0	3254	6.6	84.5	1256	5.7	4.1	115	2578	77	77.7	50.4	-	7.2	5.0	2196
上海市 ^[38]	1988/7~1989/6	TSP	0.3	-	0.3	-	92.3	0.8	-	-	220.4	-	4.3	-	-	0.9	-	137
广州市 ^[52]	1995/1~1997/1	PM _{2.5}	-	305	-	-	227	-	-	-	1593	-	-	-	-	-	-	710
北京市城区北部 ^[56]	2000/6	PM _{2.0}	1.15	1512	3.7	7.8	116	2.4	-	9.9	1724	-	15	-	1.7	10.1	-	826
越南胡志明市 ^[54]	1996/8~1998/5	PM _{2.0}	1.3	270	1.1	8.0	5.0	-	2.4	-	1161	-	2.7	-	4.0	6.0	1.3	669
韩国 Taejon 市 ^[66]	1997~1999	TSP	-	120	-	8.5	30.6	-	-	16.0	718	2.2	2.0	-	0.3	-	-	113
英国 Liverpool 市 ^[67]	1994/7~1996/3	TSP	1.0	-	-	5.5	95	1.6	-	11	904	-	2.3	-	-	-	-	134
英国 Preston 市 ^[67]	1992/12~1994/2	TSP	1.0	-	-	30	66.5	2.4	-	49	822	-	5.0	-	-	-	-	493

$$EF_x = (w_x/w_n)_{\text{颗粒}} / (w_x/w_n)_{\text{背景}}$$

其中 w_x 为元素 x 的浓度, w_n 为被选定的标记元素的浓度, 国际上一般选取地壳元素 Al、Ti 或 Si 作为标记元素, 以元素地壳丰度或在土壤中的浓度作为背景值。在本研究中, 选取 Ti 作为标记元素, 因为它在土壤中较为稳定, 人为的污染较小, 而且就先前的研究而言, 它在上海市大气 PM_{2.5} 中的含量较为稳定, 无特别的污染源。各元素浓度的背景值取上海土壤背景平均值^[59-60], Al (71000)、As (8.95)、Ca (36300)、Cr (64.6)、Cu (23.5)、Fe (50000)、Mg (20900)、Ni (31.2)、Pb (21.3)、Ba (600)、Mn (493)、Sr (300)、Ti (3800)、K (25900)、Na (28300)、Zn (76.8) (单位为 $\mu\text{g/g}$)。进行计算, 并与国内外城市大气中 PM_{2.5} 及其它粒径范围气溶胶中的元素富集因子进行比较。见表 3-5 和图 3-7。

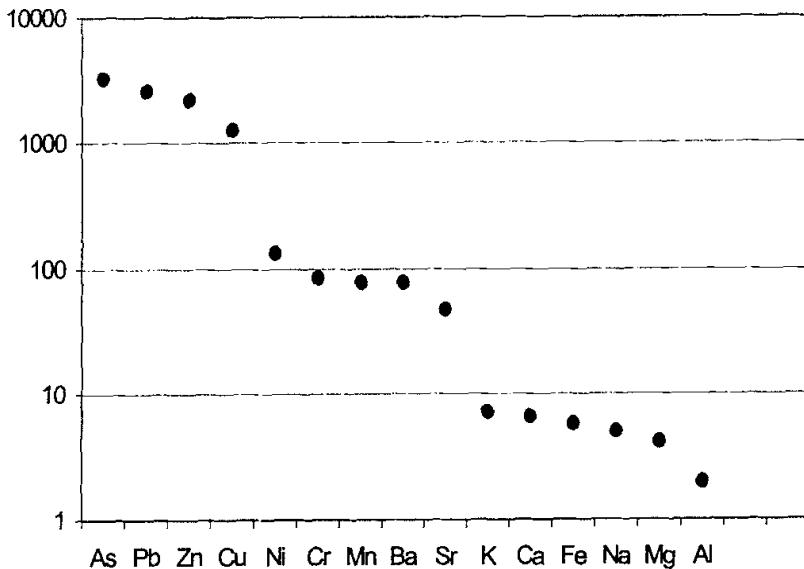


图3-7 元素富集因子对数坐标图

一般认为当某一元素的 EF 值显著大于 1 (一般认为大于 10) 时该元素在大气中被富集, 如果 EF 值小于 10 时说明该元素没有在大氣中富集。 EF 值越大说明元素在大气中的富集程度越高, 来自人为污染源的可能性越大, 反之亦然。上海市 2000 年 10 月到 2001 年 8 月的数据表明, As、Pb、Zn、Cu 在大气 PM_{2.5} 中的富集因子极高, 从 1256 到 3254 不等, 表明这些污染元素在大气 PM_{2.5} 中有极大的富集,

主要来自于人为污染源,与化石燃料燃烧,机动车排放等密切联系。其它研究也证实了这一点^[53,61]。而Ca、Al、K、Na等地壳元素的富集因子都较小,在2.0到7.2之间,说明在大气 $PM_{2.5}$ 中,它们仍是地壳物质的主要成分,由土壤或岩石风化的尘埃或海盐粒子刮入大气造成。而Mn、Ba、Sr等一些元素在大气中的富集程度远较上述受人为源强烈影响的元素低,又较其它元素高,则说明,这类元素属于受人为源和天然源的混合影响的可能性较大,例如Ba,一方面可以是岩石风化的产物,另一方面,机动车的排放也可能产生一定量的Ba。

正如图3-7所示,可以将所研究的16种元素大致归为上述的3种情况,即以As、Pb、Zn、Cu为代表的强富集元素,以Ni、Cr、Mn、Ba、Sr为代表的中等富集元素,和以K、Ca、Fe、Na、Mg、Al为代表的弱富集元素。Bilos等人以及Gao等人的研究也得到了类似的结果,他们将Pb、Cu、Zn这类相对容易挥发,通过大气(atmosphere)传输的元素称为“*Atmophile Elements*”,而认为Mn、Cr、Ni这类元素以气流(streams)传输方式为主,称之为“*Litophile Elements*”^[57,62]。

3.2.7 初步因子分析

为了进一步研究上海市大气 $PM_{2.5}$ 中化学元素的污染源的组成,利用 SPSS 软件(V 11.0.0 版)对上海市大气 $PM_{2.5}$ 中的 16 种元素做相关性分析以及要素组成成分分析(PCA, Principle Component Analysis)。得到表 3-6 和表 3-7。

表 3-6 是上海市大气 $PM_{2.5}$ 中 16 种元素的相关性矩阵,可见,部分元素呈现出较强的相关性,Mg、Ca、Sr、Ba 这一族元素间都有很好的正相关性,这与本文 3.2.3 部分得出的结论是一致的。另外,地壳元素如 Al、Ti 与这一族元素间也有良好的正相关性,充分证明了本文 3.2.4 中得出的沙尘暴对上海市大气 $PM_{2.5}$ 的影响的论述。而一些主要受人为污染源排放的化学元素,如 As、Pb、Zn、Cu 等,它们之间也存在一定的正相关性,但是并不是很明显,反映了较为分散的污染源特征。Fe 和 Mn 一方面和 Zn 元素存在较强的相关性,但和 Mg 等地壳元素间也存在一定的相关性。Gao 等人研究指出^[57], Fe 一方面可以和化石燃料燃烧等人为排放有关,而且其本身是一种地壳元素,和岩石风化等天然源相关。本研究认为,人为污染源会干扰一些地壳元素的自然循环过程。当然,也需要更多的研究将人为污染源排入大气气溶胶中的 Fe 等地壳元素的含量与天然源的影响加以比较。

利用要素组成成分分析(PCA, Principle Component Analysis)对上海市 2000 年 10 月到 2001 年 8 月大气 $PM_{2.5}$ 中的 16 种元素矩阵进行因子分析,将特征值大于 1 的因子保留,得到表 3-7 中的 5 个主要因子,这 5 个因子的方差范围在 8.3%~29.8%之间,共占整个数据组方差的 77.2%,较好地说明了整个数据组的

表3-6 元素相关性矩阵

	Al	As	Ca	Cr	Cu	Fe	Mg	Ni	Pb	Ba	Mn	Sr	Ti	K	Na	Zn
Al	1.00	.048	.540	.060	-.092	.031	.509	.113	-.186	.139	.160	.304	.680	.298	-.070	-.080
As		1.00	.124	-.147	.337	-.051	-.050	-.112	.233	-.030	.009	-.005	-.100	.290	.583	.266
Ca			1.00	.098	-.202	.262	.770	.074	-.086	.696	.236	.826	.768	-.061	.088	.043
Cr				1.00	-.255	.183	.415	.553	-.025	.128	.412	.157	.293	-.039	-.191	.077
Cu					1.00	-.231	-.313	-.242	.528	-.313	-.170	-.340	-.211	.116	.299	.132
Fe						1.00	.511	.178	.079	.312	.573	.262	.182	-.057	.105	.569
Mg							1.00	.198	-.002	.529	.674	.671	.669	.020	-.083	.301
Ni								1.00	-.074	.146	.175	.158	.245	-.172	.187	-.072
Pb									1.00	-.092	.155	-.075	-.145	-.017	.338	.291
Ba										1.00	.201	.841	.404	-.313	.068	.046
Mn											1.00	.196	.122	.242	-.138	.598
Sr												1.00	.614	-.257	.070	-.008
Ti													1.00	.027	-.179	-.032
K														1.00	-.184	.307
Na															1.00	.036
Zn																1.00

*黑体代表相关值>0.5

情况。

表 3-7 利用要素组成分析（PCA）获得的因子

因子 1	因子 2	因子 3	因子 4	因子 5
Mg (0.92)	Zn (0.79)	Na (0.61)	K (0.75)	Ni (0.71)
Ca (0.85)	Pb (0.63)		Al (0.63)	Cr (0.53)
Sr (0.82)	As (0.59)			
Ti (0.78)	Mn (0.53)			
Ba (0.72)				
Al (0.53)				
Mn (0.53)				
Fe (0.51)				
Variance: 77.2%(total)				
29.8%	15.5%	12.8%	10.9%	8.3%

表中因子 1 主要是由 Mg、Ca、Sr、Ba 和 Ti、Al 等地壳元素组成，称之为“地壳因子”；因子 2 中主要是 Zn、Pb、As 以及 Mn，一般认为大气气溶胶中 Pb、Zn 主要是由机动车排放造成的^[46]，本文 3.2.3 中也说明了 Pb、Zn、As 与机动车排放有一定联系，而 Song 等人研究了美国东北部大气 PM_{2.5} 中的元素含量并进行源解析后也认为，机动车排放有可能使 PM_{2.5} 中的 Mn 的含量增加^[63]。故称因子 2 为“交通因子”；因子 3 的特征较为明显，只有一个特征元素 Na，而本文 3.2.3 中提到，PM_{2.5} 中 Na 元素主要是受海盐粒子的影响，所以称因子 3 为“海盐因子”；因子 4 被称为“生物因子”，主要由特征元素 K 和 Al 构成，它们与生物生长、焚烧等因素有关。因子 5 的特征元素为 Cr 和 Ni，Prati 等人研究认为，这两个元素与金属熔炼等工业过程有关^[64]，故而称这一因子为“熔炼因子”。由此看来，上海市大气 PM_{2.5} 中的元素主要受地壳因子、交通因子、海盐因子、生物因子以及熔炼因子这 5 种因子的影响，这一结果与许多国内外气溶胶中元素源解析的结果是一致的^[57,64,65]。但是也有一定的区别，因为国外的研究大多针对 TSP 等气溶胶类型的，而且在分析元素矩阵时大多采取了 VARIMAX 旋转。另外，一般认为，各因子的方差大小无法说明各因子的强度，要说明详细的源强问题，还要进行更深一步的分析研究。

第四章 上海市大气 PM_{2.5} 中可溶有机物的研究

第一节 实验方法

4.1.1 实验室准备

所有玻璃器皿均需经过洗液洗涤，自来水、蒸馏水冲洗，干燥，再经 250℃灼烧 4h。

实验中所用试剂二氯甲烷（TEDIA 公司，ABSL 级）、正己烷（上海菲达工贸有限公司，AR 级）、甲醇（上海化学试剂研究所，HPLC 级）均经过精馏纯化。

硅胶：100—120 目，三氯甲烷索氏抽提 72h，室温下干燥，用前经 130℃活化 16h。

层析柱：选内径为 10mm，长 30—35cm 的具 Teflon 活塞的碱式滴定管作为层析柱，下端充填少许抽提过的脱脂棉，称 10 克硅胶干法装柱，40ml 正己烷冲淋。

4.1.2 有机质分离

参考 EPA TO-13, EPA 624 等方法将样品（由上海市环科院大气所用石英滤膜采集）剪成碎片，置于 250mL 锥形瓶中，用二氯甲烷超声抽提 2 次，每次使用溶剂 150ml，每次抽提 30min。合并抽提液，过滤，并在 K-D 浓缩器上浓缩至 1mL 左右，加 0.8—1mL 正己烷，静至数小时，加入硅胶层析柱，分别用正己烷、正己烷/二氯甲烷、甲醇依次冲淋饱和烃、芳烃和极性组分。具体流程参见图 4-1。

4.1.3 有机质鉴定

鉴定分析仪器为 Finnigan Voyager 气相色谱-质谱联用仪，色谱柱条件见表 4-1，载气为氦气，流速为 1.0 mL/min；分流进样，进样量 1μL，分流比为 15:1；质谱检测器采用 EI 电离源、电离电压 70eV、源温 200℃，所得扫描 m/z 范围在 40-400amu 的质谱图与标准 NIST 质谱标准库进行检索、比对，从而得到上海市大气 PM_{2.5} 中可能存在的有机物的组成。所得的典型的各组分的谱图见图 4-2。

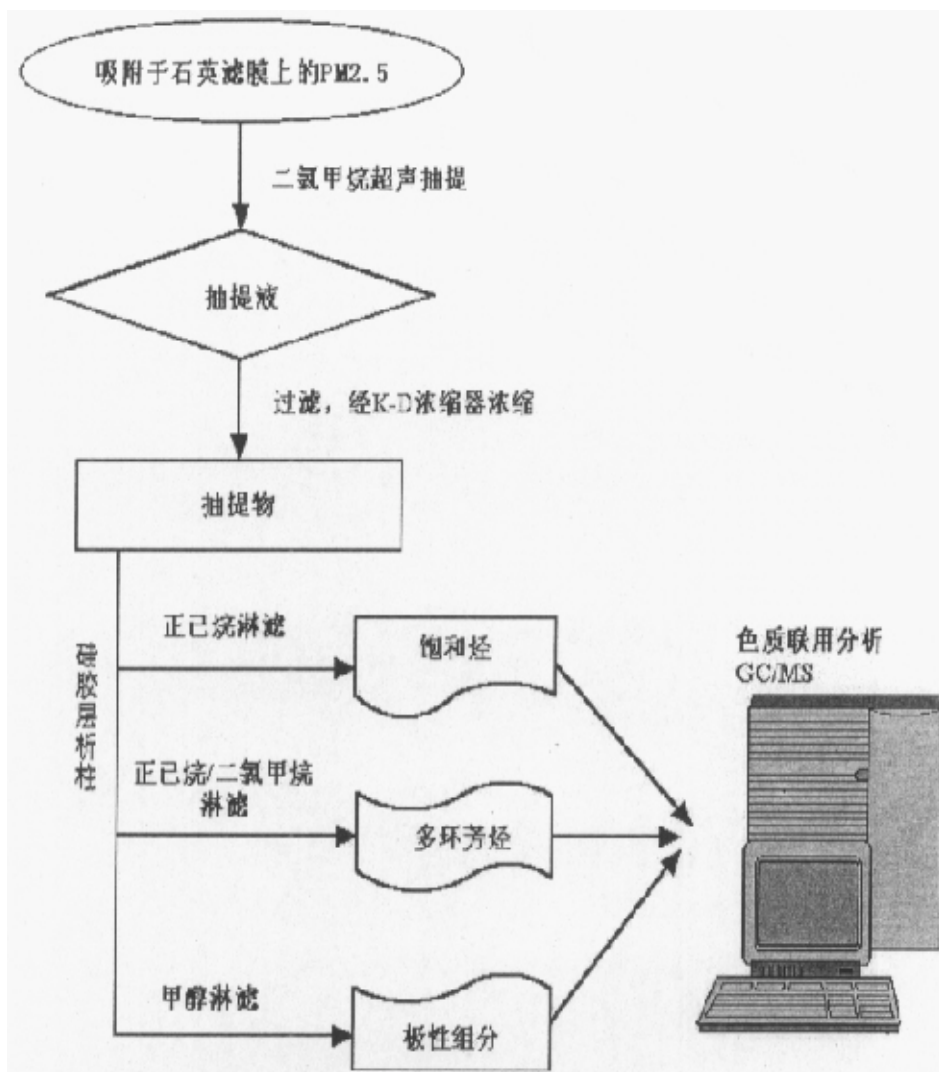


图 4-1 实验流程图

表 4-1 GC/MS 色谱柱条件

	色谱柱	初始温度	保持时间	最后温度	保持时间	升温速率
非极性组分	HP-5 (30m×0.25mm, 0.25μm)	60℃	2min	300℃	10min	10℃/min
芳香组分	HP-5 (30m×0.25mm, 0.25μm)	60℃	2min	300℃	10min	10℃/min
极性组分	HP-INNOW AX (30m×0.25mm, 0.25μm)	50℃	2min	230℃	10min	10℃/min

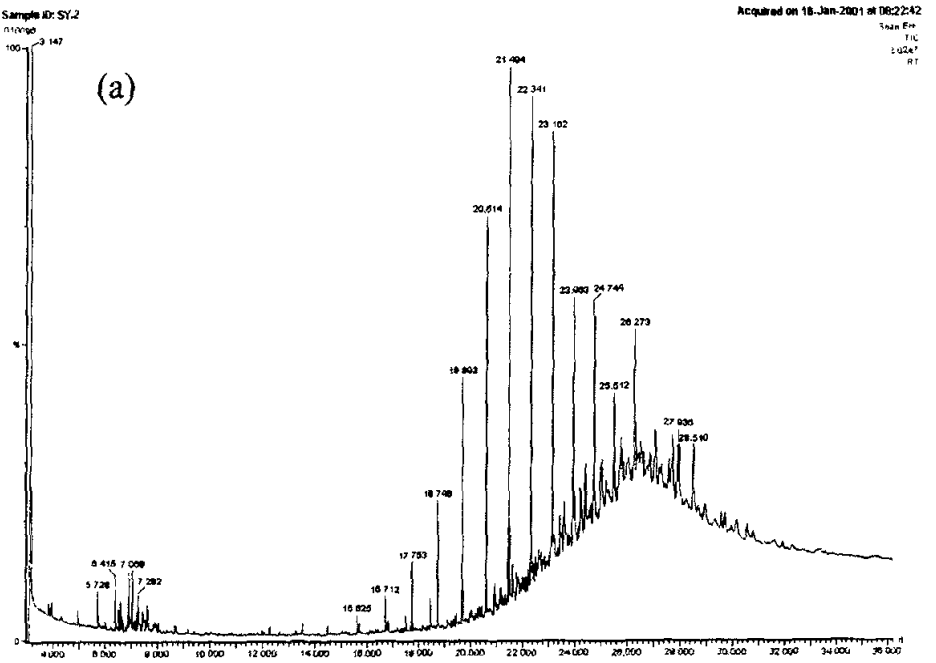


图 4-2 上海市大气 PM_{2.5} 中有机物的典型气相色谱图
(a)正构烷烃组分；(b)芳烃组分；(c)极性组分

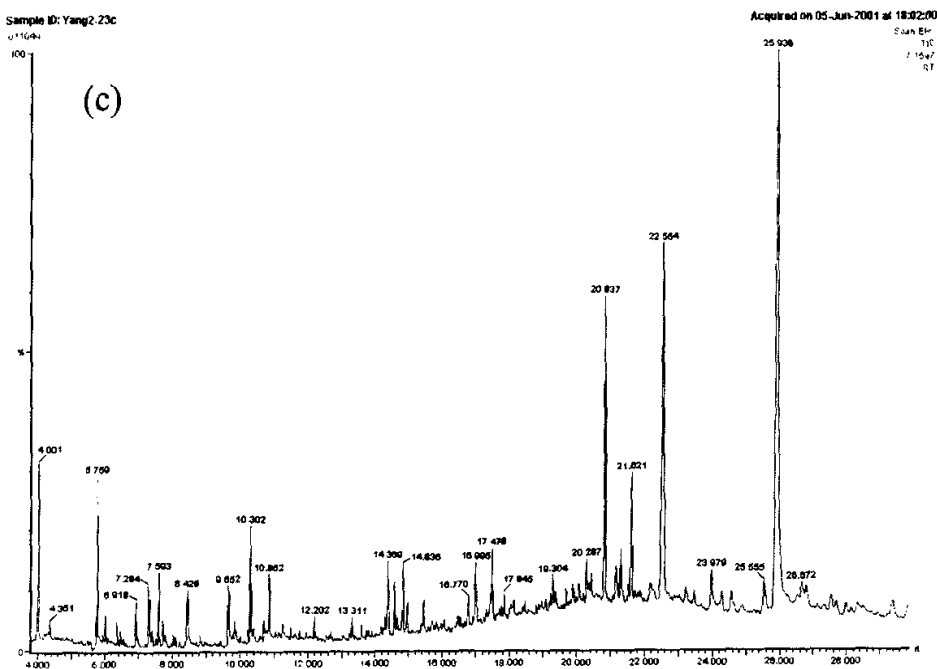
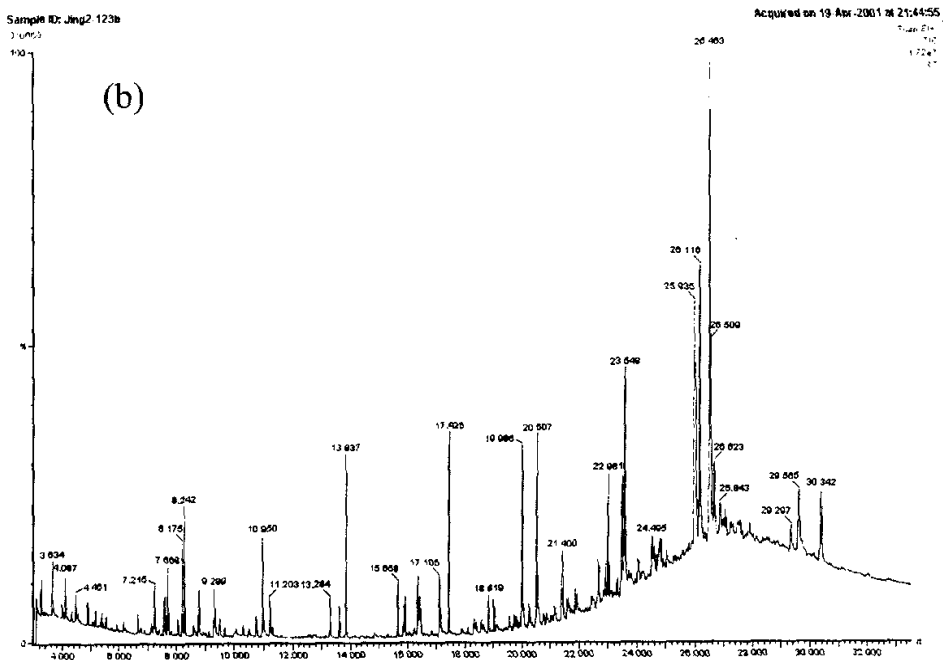


图 4-2 (续)

4.1.4 空白实验

为了检验实验和采样过程中的人为有机污染,取空白石英滤膜按本研究的实验流程分析,仅有痕量的正构烷烃污染及酯类,但是由于样品中正构烷烃含量较大,故并不影响样品中正构烷烃的组成与分布,并且不会影响到其它组分的分析与鉴定。

第二节 结果讨论

4.2.1 上海市大气 PM_{2.5} 中可溶有机物分布

利用溶剂抽提,毛细管气相色谱-质谱联用技术(GC/MS)分析、检测气溶胶中的可溶有机物是国内外研究中比较常用的方法^[68-70]。所检出的可溶有机物主要包括正构烷烃、芳烃、多环芳烃以及有机酸、醇、醛等物质,这些物质一般占到颗粒物中总有机物组分的10%~15%,而对于大分子量的物质(C数>40)和大量极性组分的物质还需与其它的手段联合进行分析^[71]。

我们对全市5个采样点在2000年10月至2001年8月间采集的109个样品以及空白样品分别经过分离、浓缩并用GC/MS进行全谱扫描,通过与标准谱图进行比对,共检出可能存在的各类有机物267种,检出的267种有机化合物的种类、分布见表4-2。详细目录见附件二。

表 4-2 上海市大气 PM_{2.5} 中有机物分类表

有机化合物分类	检出数 / 种
烷烃	52
烯烃	11
单环芳烃	43
多环芳烃	82
含氮化合物	19
醛、酮	12
酚、醇	9
酸	16
酯	13
合计	267

检出的267种可溶有机物中，共检出多环芳烃类化合物（PAHs）82种，其中不少是具有强烈致癌、致畸、致突变毒性的，例如苯并[a]芘、茚并[1,2,3-cd]芘、二苯并蒽等等，而且它们在本市大气PM_{2.5}中分布很广，在各个采样点都能检测到。另外分别检出烷烃和单环芳烃52和43种，其中烷烃以 $nC_{16}\sim nC_{31}$ 的正构烷烃为主，单环芳烃以四碳烷基苯（分子量134）、五碳烷基苯（分子量148）为主。在检出的含氮化合物中，存在着喹啉及其衍生物。检出的有机酸中，以C₄~C₁₆的脂肪酸（链状饱和酸）为主。

4.2.2 各季节检出可溶有机物种类比较

选取各季节代表月份采集的PM_{2.5}样品，对检出的可溶有机物的种类、数量进行比较，见表4-3。上海市大气PM_{2.5}中冬季检出的可溶有机物有225种，是最多的，其次分别是秋季、春季和夏季。在检出的烷烃类、烯烃类、酯类以及含氮化合物中，冬季检出的种类最多，春、秋季其次，而夏季最少。对人体毒性较大的多环芳烃类的有机化合物，秋季和冬季检出的种类也明显比春季和夏季要多。这些都表明，上海市秋季和冬季大气PM_{2.5}中的有机物组分要比春季和夏季复杂。造成这种情况的主要因素可能为气象等因素，上海市春季的风力较大，大气的扩散能力较强；而夏季更是以东南风为主导风向，从海洋上带来的空气较为洁净。当然，这只是建立在本研究所检出的有机物的基础之上的，并且还缺乏定量的数据，还需要更多的研究来证实。

表 4-3 各季节样品中检出可能存在有机物数目比较

	秋	冬	春	夏
烷烃	41	47	42	37
烯烃	8	11	8	3
单环芳烃	38	37	25	26
多环芳烃	72	71	59	52
醛、酮	10	9	4	3
醇、酚	3	7	5	4
酸	14	11	3	3
酯	13	23	17	10
含氮化合物	6	9	15	9
总计	205	225	178	147

4.2.3 不同采样点检出的有机物种类比较

表 4-4 不同采样点 PM_{2.5} 样品中检出的各类有机物数目比较

	宝山	静安	杨浦	南汇	浦东
烷烃	41	46	43	35	45
烯烃	8	10	9	8	9
单环芳烃	33	37	42	29	29
多环芳烃	76	67	65	25	55
醛、酮	8	8	11	3	6
醇、酚	7	6	7	4	6
酸	10	9	15	11	10
酯	26	13	14	11	18
含氮化合物	13	13	14	9	13
总计	222	209	220	135	191

由表 4-4 可以看到，上海市城区宝山、杨浦、静安、浦东四个采样点检出的可溶有机物都远较参照点——南汇采样点的复杂，特别是多环芳烃，检出的数目都较南汇采样点多出一倍以上。可见城市人为污染源对大气 PM_{2.5} 中有机污染物的影响。另外，在以工业和重工业为特征的区县——宝山区和杨浦区采集的样品中检出的有机化合物的数目都较以商业和居民区为特征的区县——静安和浦东采样点多。宝山和杨浦是上海市工业企业较多的两个区，在宝山区有宝山钢铁集团、石洞口发电厂等燃煤大户；杨浦区是上海最大的工业区，有大小企业一千多家，区内工厂大多燃煤，工业用煤量和民用煤量居全市首位。一般认为，煤炭的燃烧会产生大量的多环芳烃类物质，由此可见，造成 PM_{2.5} 中可溶有机物数量上的地区差异的一个主要因素就是煤炭等化石燃料的燃烧。

4.2.4 正构烷烃的分布特征研究

正构烷烃是大气气溶胶中的主要有机组分之一。较高分子量的正构烷烃广泛分布于气溶胶中。随着分子量的增大，正构烷烃的麻醉性增加。当碳数大于 16 时，随碳数的进一步增加，正构烷烃不但能损伤皮肤，甚至有产生皮肤癌的危险。所以研究气溶胶中正构烷烃的特征，不仅具有理论意义，而且对人类健康具有重要的实际意义。国内外已经开展了大量的工作，对不同功能区气溶胶

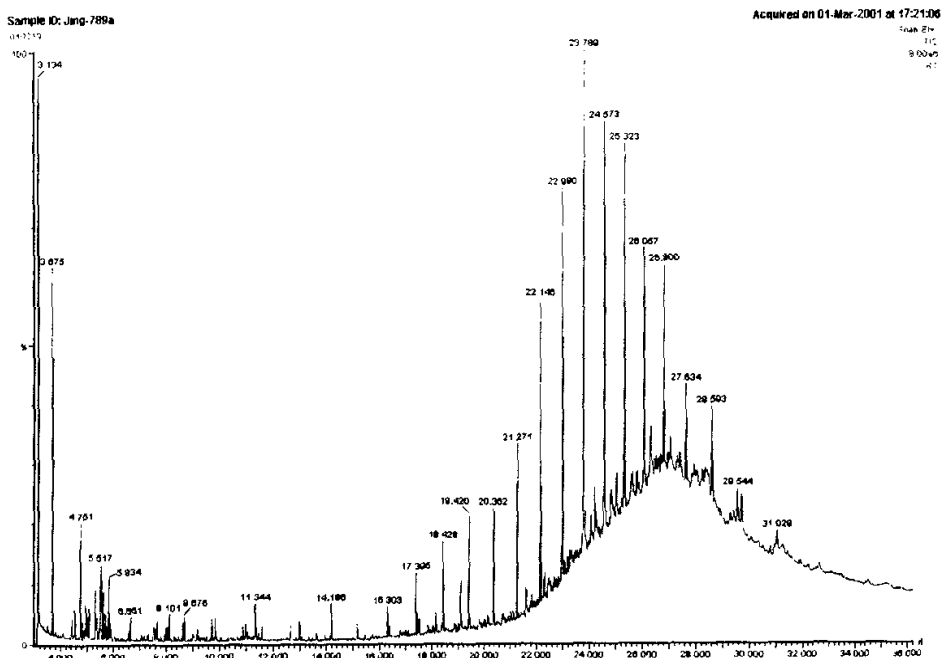


图 4-3 秋季样品中正构烷烃组分气相色谱图

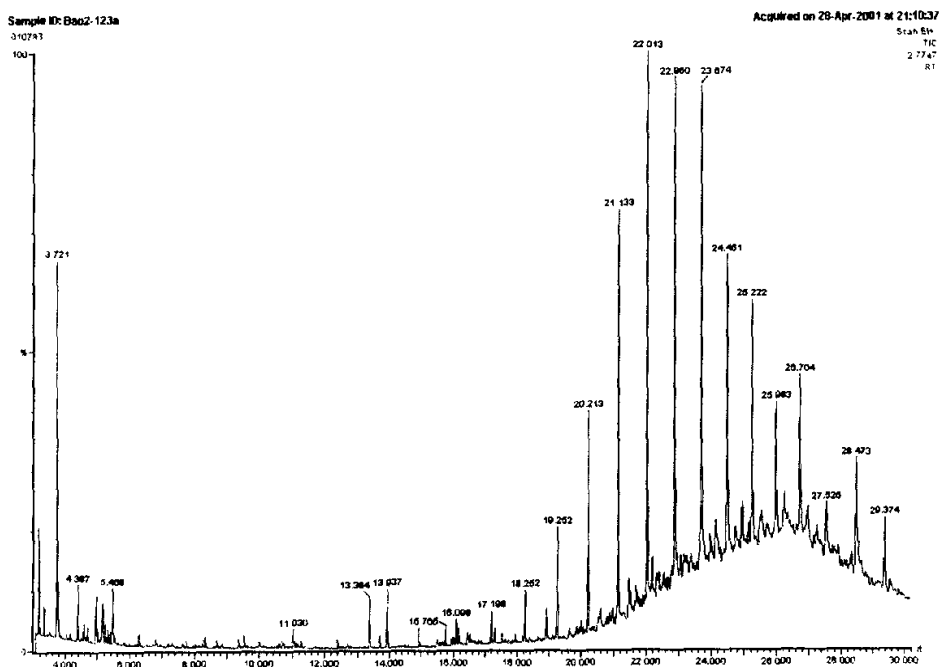


图 4-4 冬季样品中正构烷烃组分气相色谱图

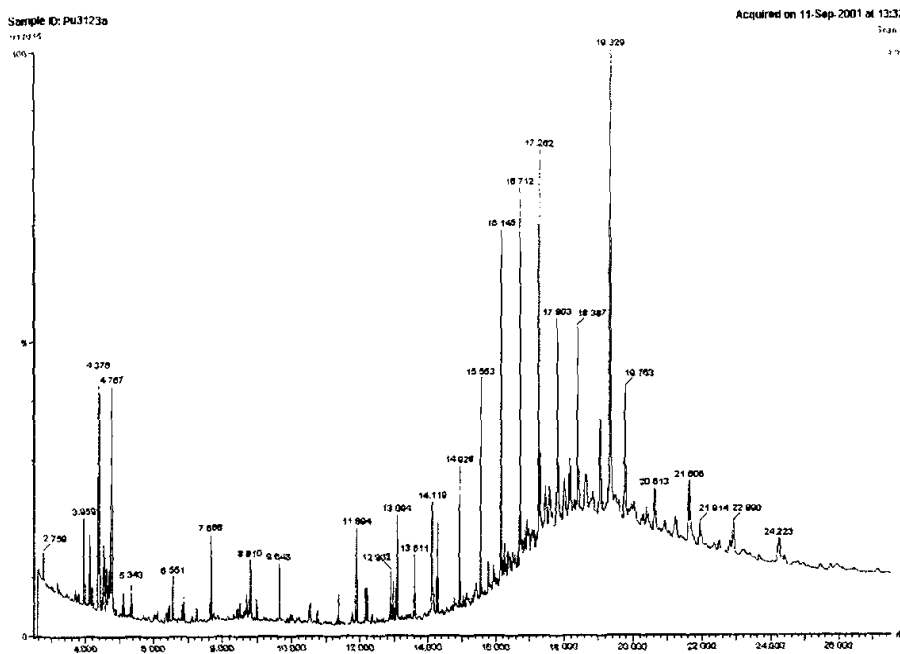


图 4-5 春季样品中正构烷烃组分气相色谱图

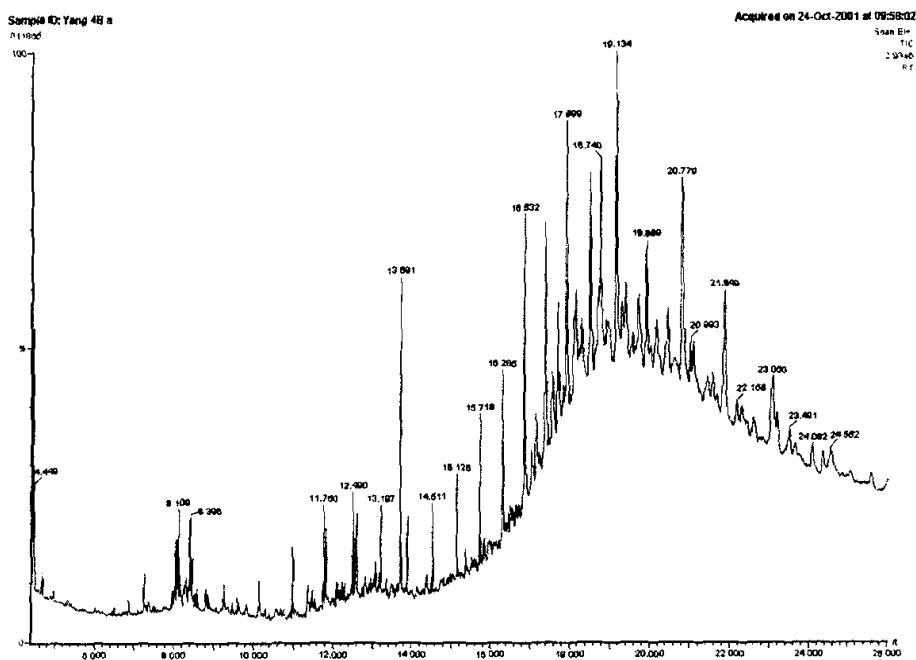


图 4-6 夏季样品中正构烷烃组分气相色谱图

中的正构烷烃的种类、来源、分布进行了研究研究表明,正构烷烃是气溶胶有机组分中一种重要的污染源标志物^[72-74]。

上海市大气 $PM_{2.5}$ 中正构烷烃组成范围为 $nC_{11} \sim nC_{33}$, 相对含量较大的范围为 $nC_{16} \sim nC_{30}$ 。而正构烷烃的分布可以分为三种基本类型——单峰型、双峰型和后峰形。城区四个采样点的正构烷烃分布与对照点的正构烷烃分布有明显的差异,而四个采样点时间的分布特征差异不明显,但是存在季节间的分布特征差异(见图 4-3 至图 4-6)。

- ◆ 单峰型以 nC_{25} 为主碳峰, $nC_{16} \sim nC_{28}$ 间无明显的奇偶优势,高碳数区(nC_{28} 以上)存在一定的奇偶分布。上海市杨浦、宝山、浦东、静安四个采样点春季和秋季的正构烷烃分布大多数属于该种类型。(典型分布见图 4-7 和图 4-8)
- ◆ 双峰型以 nC_{23} 和 nC_{25} 为主碳峰, $nC_{22} \sim nC_{31}$ 正构烷烃分布具有一定的奇偶优势。上海市城区四个采样点冬季的正构烷烃分布多数属于该种类型。(典型分布见图 4-9)
- ◆ 后峰形以 nC_{29} 或 nC_{31} 为主碳峰, $nC_{23} \sim nC_{32}$ 正构烷烃分布具有明显的奇偶优势,而且相对含量高于 nC_{23} 以前的正构烷烃。上海市城区四个采样点夏季及南汇对照点的正构烷烃分布属于该种类型。(典型分布见图 4-10 和图 4-11)

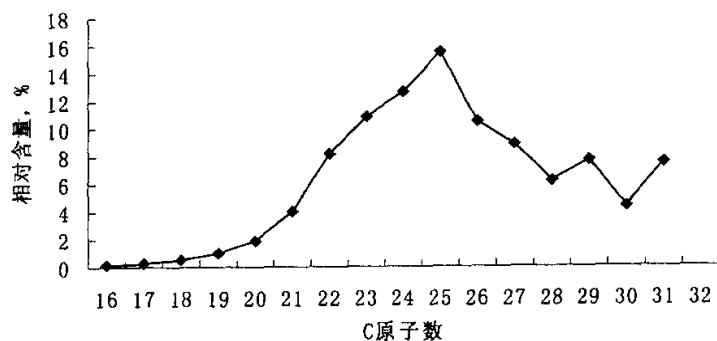


图 4-7 2000 年秋季宝山 $PM_{2.5}$ 中正构烷烃相对含量分布

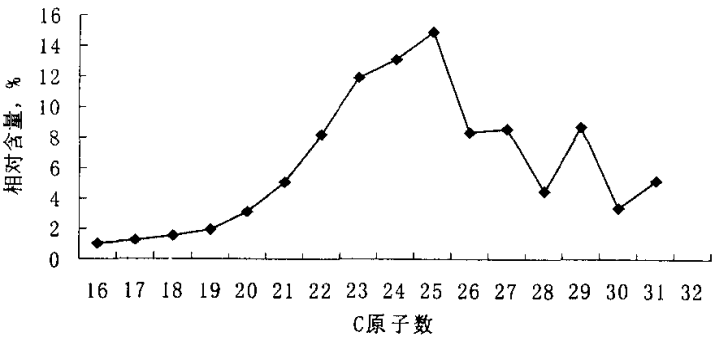


图 4-8 2001 年春季浦东 PM_{2.5} 中正构烷烃相对含量分布

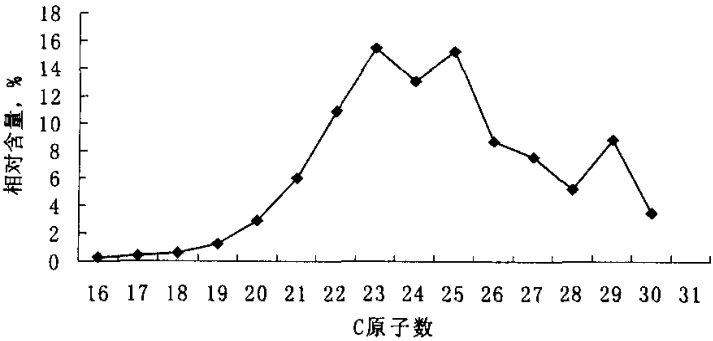


图 4-9 2000 年秋季静安 PM_{2.5} 中正构烷烃相对含量分布

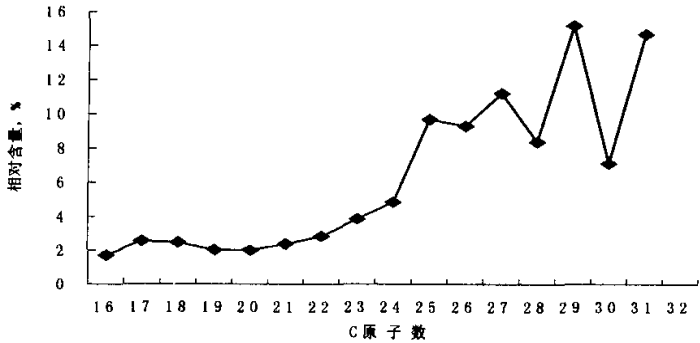
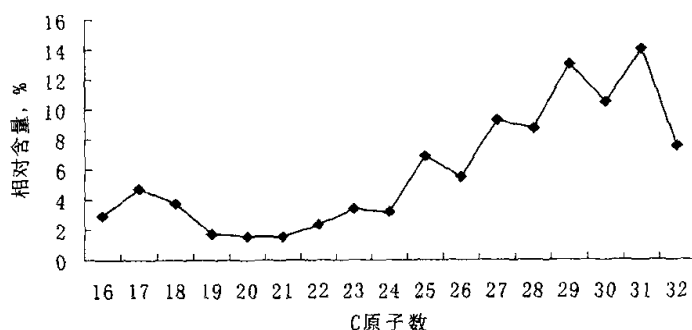


图 4-10 2001 年夏季杨浦 PM_{2.5} 中正构烷烃相对含量分布

图 4-11 2000 年冬季南汇 PM_{2.5} 中正构烷烃相对含量分布

Young 等人研究了 1997 年 9 月到 1998 年 2 月台北市大气 PM_{2.5} 中正构烷烃分布, 台北市大气 PM_{2.5} 中的正构烷烃分布有两种类型, 一种为以 C₁₉ 或 C₂₄ 或 C₂₅ 相对含量较高的单峰或双峰型, 表明了汽车排放的影响, 而另一种为以 C₂₇、C₂₉ 相对含量较高, 并且高碳数区存在明显奇偶分布的后峰, 表明了生物源的排放^[75]。另外 Yassaa 等人的研究也得到了类似的结果^[76], 并且研究认为, 相对含量较高的 C₂₁~C₂₅ 的正构烷烃排列类型, 与机动车的排放有关; 而 C₂₉ 和 C₂₇、C₃₁ 来源于植物排放。成玉等人在研究中国珠江三角洲地区主要城市气溶胶中正构烷烃中指出, 其分布主要有三种峰形分布, 其对应的主要来源分别为汽车尾气, 植物蜡, 以及两者的交互来源^[69,77]。

正构烷烃碳优势指数 (CPI, carbon preference index) 是 Bray 和 Evans 于 1961 年提出的概念^[78], 定义为:

$$CPI = \frac{1}{2} \left[\frac{\sum_{i=1}^z n_o}{\sum_{i=1}^z n_e} + \frac{\sum_{i=1}^z n_o}{\sum_{i=1}^z n_e} \right]$$

其中 n_o 是碳数从 i 到 e 的奇数碳正构烷烃的相对含量, n_e 是对应的偶数碳正构烷烃的相对含量。CPI 最早被广泛应用于石油有机地球化学研究中, 判断石油的来源和各种石油的对比。Simonet 等将 CPI 值用于气溶胶正构烷烃分布特征和来源方面的研究, 并将 CPI 重新定义为 C₁₀~C₃₅ 之间奇碳数正构烷烃浓度(或相对浓

度)总和与偶碳数正构烷烃浓度(或相对浓度)总和之比值,认为来源于原油的正构烷烃 CPI 接近于 1,而生物成因正构烷烃的 CPI 则远大于 1。

计算上海市大气 $PM_{2.5}$ 中正构烷烃碳优势指数,得到上海市大气 $PM_{2.5}$ 中正构烷烃的 CPI 值在 1.09~1.70 之间。其中单峰型的 CPI 值在 1.09~1.36 之间,双峰型的 CPI 值在 1.10~1.27 之间,后峰形的则在 1.24~1.70 之间。与台北市大气 $PM_{2.5}$ 的正构烷烃 CPI 值(0.9~1.9 之间)相似^[75]。

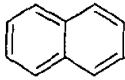
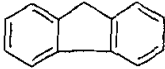
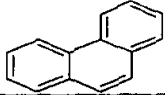
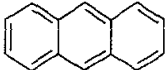
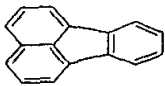
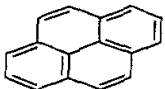
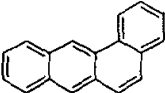
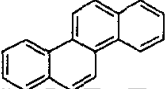
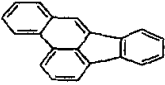
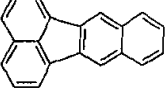
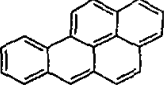
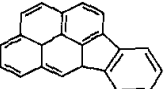
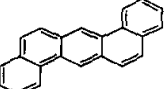
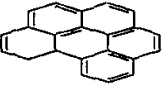
一般认为,在大气颗粒物中,由燃煤、燃油等人类活动产生的正构烷烃的 CPI 值接近于 1,而由植物排放等自然源产生的正构烷烃远大于 1, CPI 值越高,说明来自植物排放的正构烷烃的比例越高。

综上所述,认为上海市城区秋、冬、春季大气 $PM_{2.5}$ 中的正构烷烃主要来自于人为源,特别是机动车的排放;夏季由于植物生长活动以及光合作用的加强,以植物排放为主要来源。而在清洁对照点的大气 $PM_{2.5}$ 中的正构烷烃在各季节都主要来自于天然源,主要是农作物或者植物的排放。

4.2.5 多环芳烃的特征

多环芳烃类物质(PAHs)是由两个或多个苯环组成的有机化合物,其相邻的环共用两个碳原子,也可能存在非芳烃环。PAHs可分为两类:一种是联苯类,即苯环之间以一单键相连,分子结构比较单调;另一种是并苯类,即两个或两个以上苯环彼此共用两个相邻的碳原子连接,现通常称为稠环芳烃。多环芳烃广泛分布于环境中的有机污染物,其中大多数物质都具有致癌特性,研究表明,人群暴露在苯并[a]芘(BaP)等多环芳烃含量较高的空气中是造成肺癌死亡率增加的重要因素。近50多年的时间里,先后共发现数百种多环芳烃,在沥青和燃煤的烟气、熏烤油脂类食物的烟气、机动车的尾气和香烟烟气以及火力发电厂的飞灰中都检出了PAHs的存在。美国环保局(US. EPA)于20世纪70年代公布了包括BaP在内16种优先控制PAH(见表4-5)^[103],我国的大气环境质量标准(GB/3095-96)中也增加了多环芳烃类物质BaP的标准。大气中的PAHs主要来源于煤、石油和木材以及烟草等含碳物质不完全燃烧产物,主要分布于气溶胶中,特别是细小颗粒物中^[79-82]。影响空气中PAHs存在状态的因素有:PAHs本身的物理性质、气温、其它共存的污染物如飘尘、 O_3 等。空气中的PAHs可以和 O_3 、 NO_x 、 HNO_3 等反应,转化成致癌或诱变作用更强的化合物。由于PAHs的生物效应,生活或工作空间存在PAHs显然是危险的。它将直接影响人体健康。因此,PAHs分析在空气污染监测和控制中都是十分重要的。国内外关于气溶胶中PAHs的组成、分布、污染源以及在大气中的行为、分析手段等方面的研究已比较深入^[83-91]。而对于 $PM_{2.5}$ 中多环芳烃类物质的季节性变化和污染源判别等方

表 4-5 部分多环芳烃的物理化学特征

名称	分子式	分子量	熔点 ℃	沸点 ℃	蒸气压 (mmHg, 25℃)	结构
萘	C ₁₀ H ₈	128	80	218	7.1×10^{-2}	
芴	C ₁₃ H ₁₀	166	117	295	6.0×10^{-4}	
菲	C ₁₄ H ₁₀	178	100	340	1.2×10^{-4}	
蒽	C ₁₄ H ₁₀	178	218	342	6.0×10^{-6}	
萤蒽	C ₁₆ H ₁₀	202	110	393	9.2×10^{-6}	
䓐	C ₁₆ H ₁₀	202	156	404	4.5×10^{-6}	
苯并[a]蒽	C ₁₈ H ₁₂	228	159	435	2.1×10^{-7}	
屈	C ₁₈ H ₁₂	228	256	448	6.4×10^{-9}	
苯并[b]萤蒽	C ₂₀ H ₁₂	252	168	393	--	
苯并[k]萤蒽	C ₂₀ H ₁₂	252	217	480	9.6×10^{-11}	
苯并[a]䓐	C ₂₀ H ₁₂	252	177	496	5.6×10^{-9}	
䓐并 [1,2,3-cd]䓐	C ₂₂ H ₁₂	276	162	534	--	
二苯并蒽	C ₂₂ H ₁₄	278	262	535	--	
苯并[ghi]䓐	C ₂₂ H ₁₂	276	273	542	1.01×10^{-10}	

*以上均为美国环保局优先控制污染物黑名单所列多环芳烃类物质

面的研究还比较薄弱。

上海市大气 $PM_{2.5}$ 中检出多环芳烃 82 种 2~7 环 PAHs, 基本上以母核 PAHs 为主, 主要以三、四、五环的稠环多环芳烃为主, 少量联苯类、多联苯类的多环芳烃。其中有 15 种是在 US.EPA 优先控制的 16 种多环芳烃名单中。秋季和冬季检出的 PAHs 种类比春季和夏季检出的明显复杂。在冬季 $PM_{2.5}$ 中检出了 US.EPA 优先控制的 16 种多环芳烃中的 15 种多环芳烃及四甲基菲等具有强致癌性的物质。在工业功能区(宝山、杨浦)检出的 PAHs 种类较其它城区的复杂, 研究认为, 这主要是由于化石燃料, 特别是煤炭的燃烧造成的。

在上海市大气 $PM_{2.5}$ 中主要检出的是三、四、五环的多环芳烃, 这一方面是由于 3~5 环的 PAHs 具有较高的蒸气压, 即使在常温下也有相当部分以气态形式存在, 即以气、固两种状态存在, 在一定条件下两者之间可以相互转化。另外在一定程度上也表明了与高温燃烧排放源之间的联系^[92]。另外, Allen 等人认为, 相同分子量的多环芳烃在大气气溶胶中有近似的分布特征, 另外在气温较高的时候, PAHs 易存在于粒径较大的气溶胶中^[93]。研究发现, 上海市大气 $PM_{2.5}$ 中同分子量的多环芳烃往往同时出现。夏季检出的 PAHs 数量较少, 除与气温等原因有关外, 主要还是与夏季上海市主导风向为东南风, 大气主要受海洋空气影响以及大气光化学反应较强, PAHs 易发生光降解^[94,95]等其它因素有关。国内外研究的结果表明, 夏季大气气溶胶中 PAHs 的浓度都较冬季要低, 排除燃煤量等影响, 这种差异仍然存在。故此认为, 风向、光照、温度等气象因素是影响上海市大气 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 季节差异的主要原因。

另外, 在气溶胶中往往存在着分子量较大的多环芳烃类物质和其它种类的多环芳烃, 如硝基多环芳烃(NPAHs)^[96-99]。由于检测手段等的限制, 在上海大气 $PM_{2.5}$ 中未能检出此类物质, 需要更进一步的研究。

4.2.6 其他有机物的特征

4.2.6.1 含氮杂环类化合物特征

含氮杂环类物质一般包括吡啶、喹啉以及吡啶类的物质, 这类物质往往严重危害人体健康, 也越来越受到大家的重视, 但是对于气溶胶中这一类物质的研究还并不多见。

在上海市大气 $PM_{2.5}$ 中检出的含氮杂环化合物可分为两类: 第一类是喹啉系列, 包括喹啉(图 4-12), 甲基喹啉, 二甲基喹啉和三甲基喹啉系列; 第二类是一环化合物, 包括二甲基吡啶(图 4-13)和吡啶酮(图 4-14)等化合物。

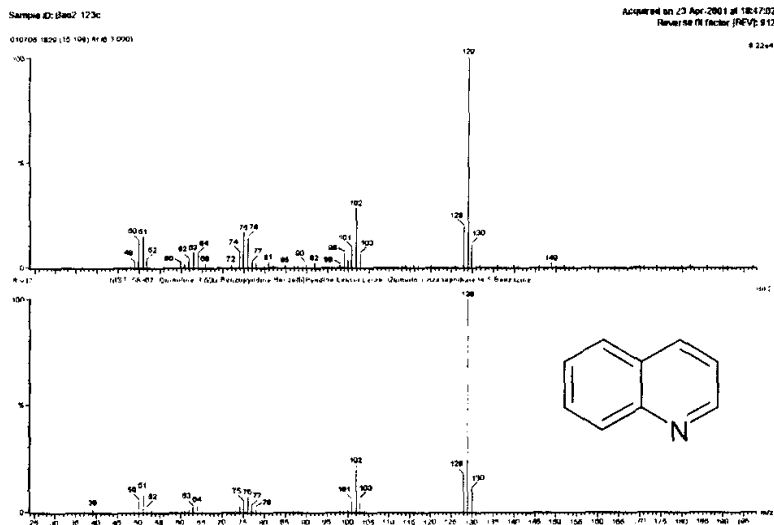


图 4-12 喹啉的质谱图（下方为标准质谱图）

喹啉（QUINOLINE，分子式 C₉H₇N，分子量 129）类化合物，包括其衍生物甲基喹啉，二甲基喹啉，三甲基喹啉等物质在上海市大气 PM_{2.5} 中可以被检出，这类物质是无色并有刺激性气味的液体，它们很强的毒性和致癌作用，对呼吸道和皮肤组织都有毒害作用。研究认为在石油中存在喹啉类的有机物，Rogge 等人曾在汽车尾气细颗粒物中也检出喹啉和其衍生物^[100]。从上海大气 PM_{2.5} 中的分布特征来看，城市地带的 PM_{2.5} 样品中检出的此类物质的次数远较南汇采样点的多，而且在工业区与商业、居民区之间的差异不大，表明此类物质与人为污染源，特别是机动车流动源密切相关；另一方面，在冬季检出的喹啉类物质主要为喹啉、甲基喹啉，而在夏季样品中检出的多为二甲基喹啉和三甲基喹啉，而喹啉，甲基喹啉较少，表明在特殊的气象条件下，喹啉类物质在大气中存在一定的化学反应变化。当然这需要进一步的研究去证实。

4.2.6.2 有机酸分布特征

由于大气颗粒物中极性化合物组分占有较大比例，随着检测分析技术手段的发展，越来越多的包括有机酸在内的有机物被越来越受到人们关注。Kiss 等人认为大气颗粒物中的一元脂肪酸和二元脂肪酸都可以在水抽提物检测到^[101]，Yokouchi 等人认为在颗粒物的二氯甲烷抽提物中一般不存在二元脂肪酸组分，主要存在的是一元脂肪酸组分^[102]。本研究在上海市大气 PM_{2.5} 中检出的有机酸

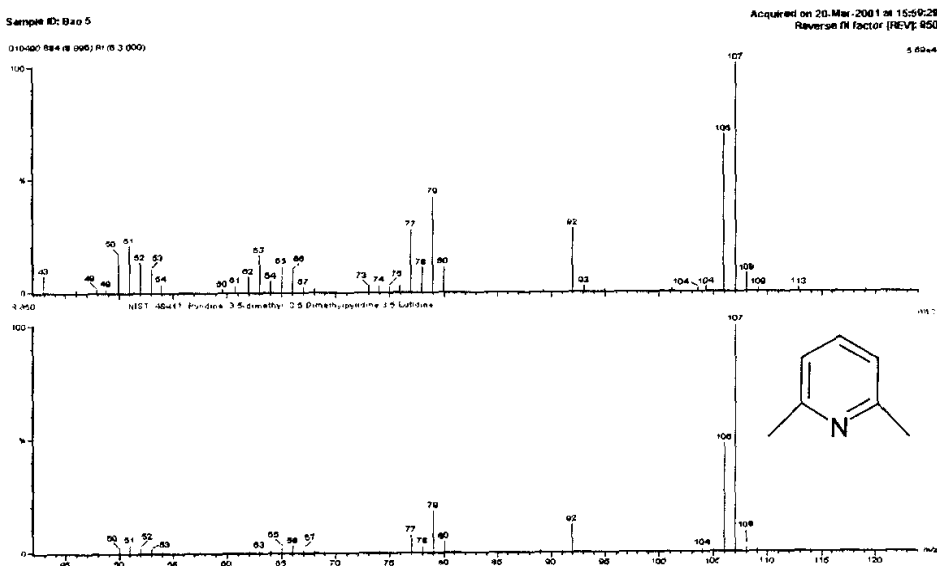


图 4-13 二甲基吡啶的质谱图 (下方为标准质谱图)

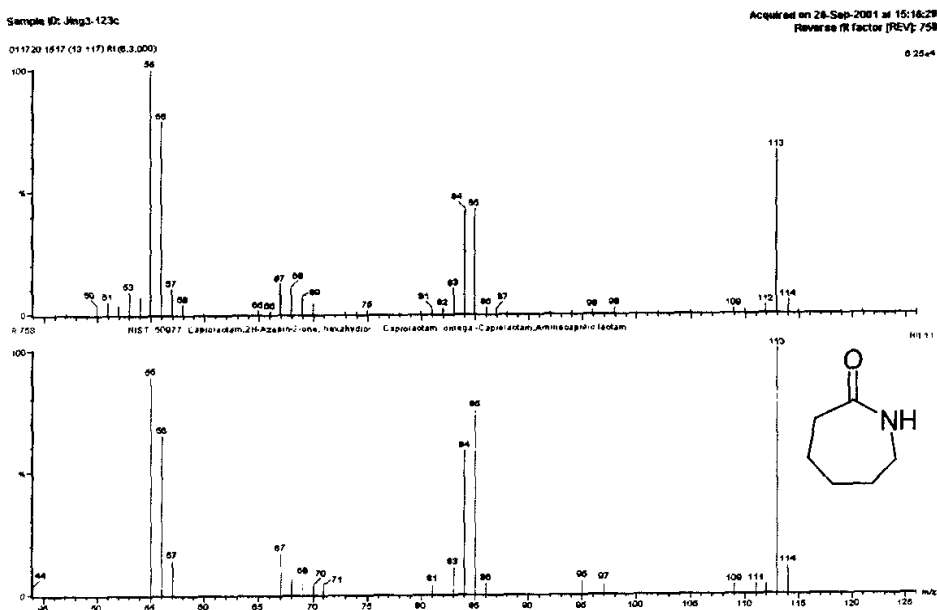


图 4-14 吡庚因酮的质谱图 (下方为标准质谱图)

Sample ID: Yang2_23c

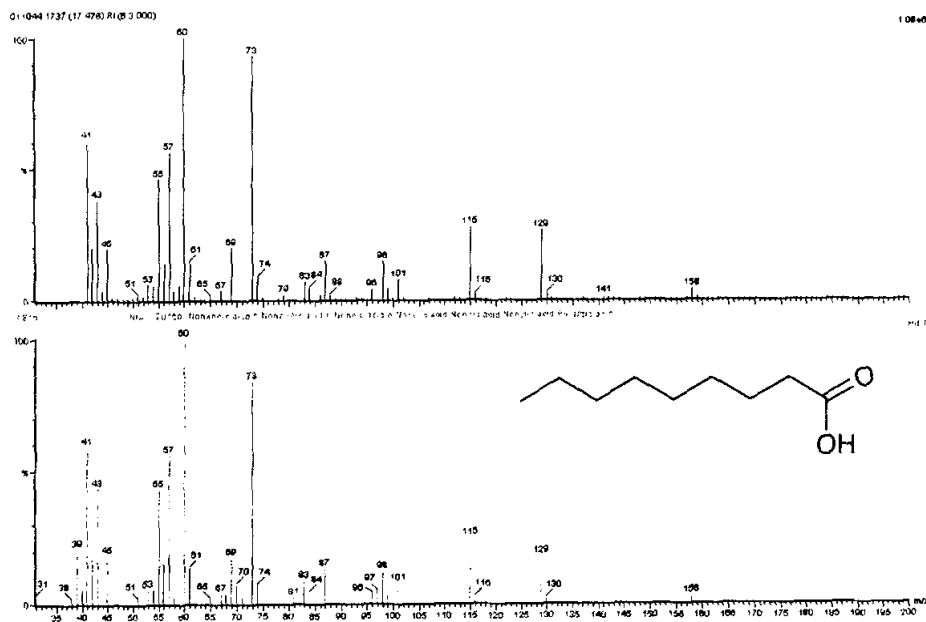
Acquired on 05-Jun-2001 at 18:02:00
Reverse factor (REV): 816

图 4-15 壬酸的质谱图 (下方为标准质谱图)

Sample ID: Yang2_23c

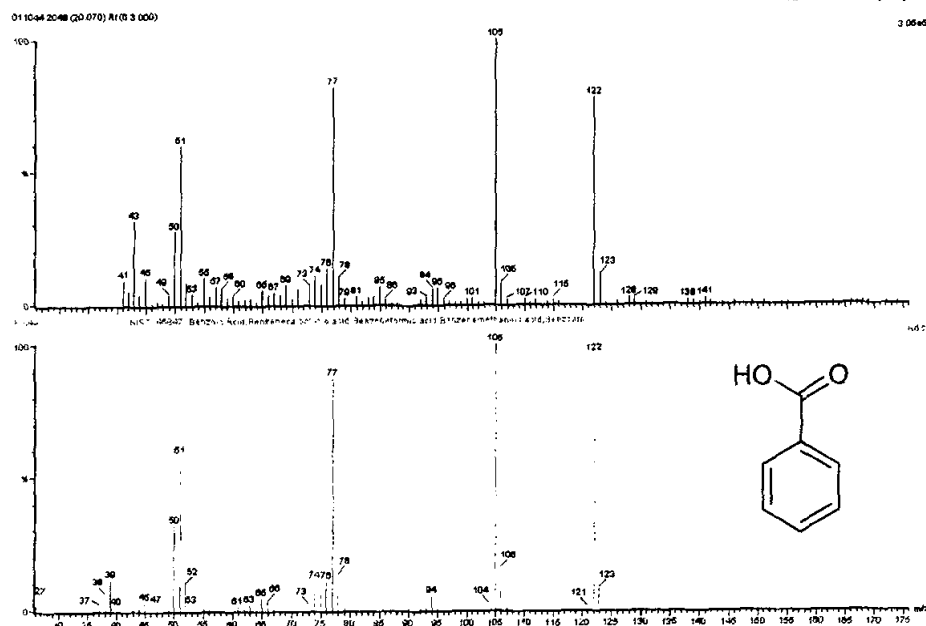
Acquired on 05-Jun-2001 at 18:02:00
Reverse factor (REV): 844

图 4-16 苯甲酸的质谱图 (下方为标准质谱图)

基本以 $C_4 \sim C_{16}$ 的脂肪酸（链状饱和酸）为主，在各采样点之间的分布差异不大，而季节特征较为明显，主要存在在秋季、冬季的 $PM_{2.5}$ 样品中检出。这与早期对上海市对 TSP 中有机物的研究结果相似。在碳数分布上，以壬酸的相对含量为最高。

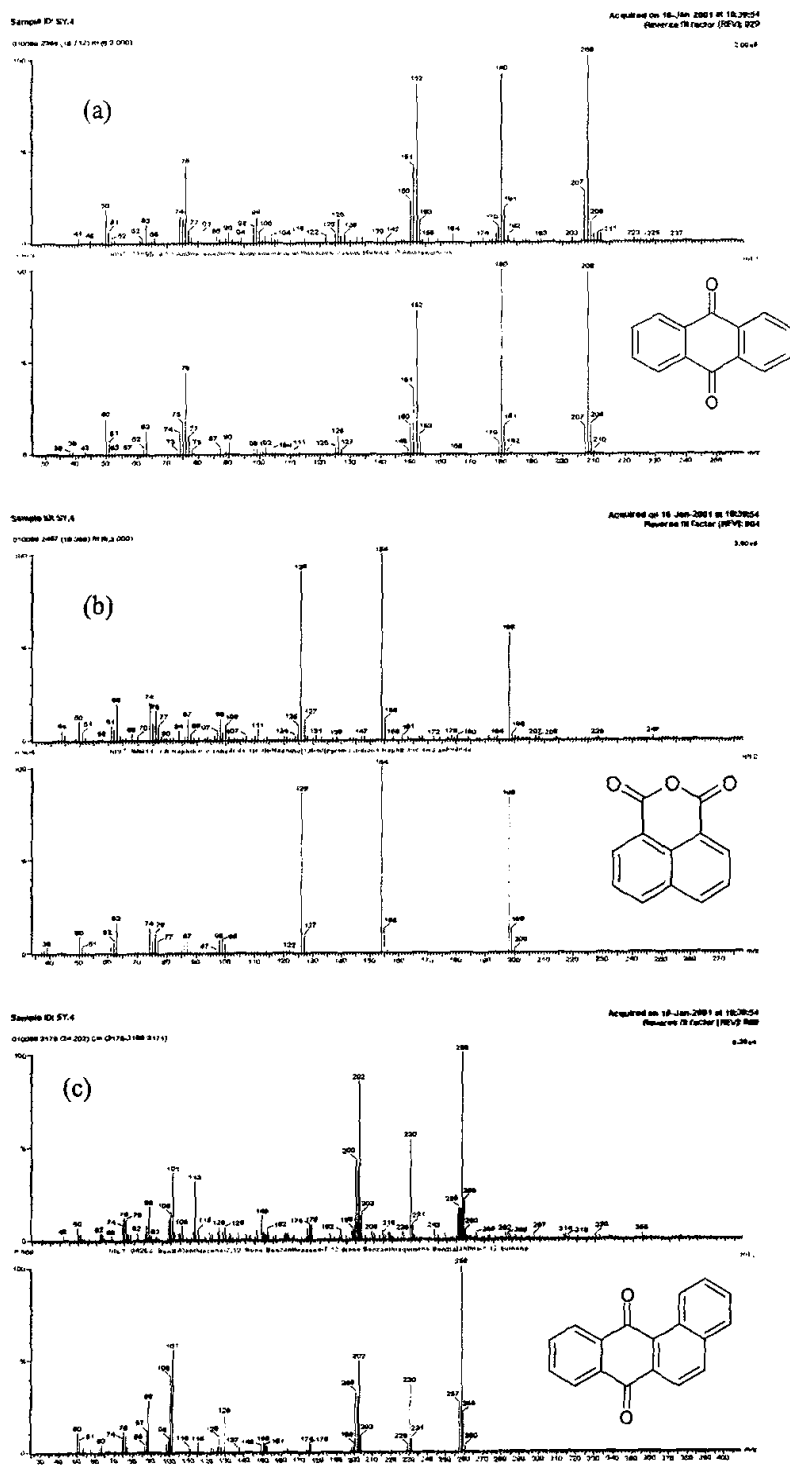
研究表明，大气颗粒物中一元脂肪酸可能是大气中直接排放的一次污染物（如烃类）在光化学条件下或其它反应中形成的二次污染物，也可能是由一些污染源直接排放^[100,104]。Yassaa 等人认为，有机物的露天燃烧和微生物的活动会增加大气颗粒物中的脂肪酸的含量^[76]。Rogge 等在有催化装置的汽车尾气颗粒中检出的脂肪酸中，壬酸（见图 4-15）的相对含量最高。根据上海市大气 $PM_{2.5}$ 中脂肪酸的分布特征判断，汽车尾气的排放是上海市大气 $PM_{2.5}$ 中的脂肪酸的一个主要来源。

另外，在上海市大气 $PM_{2.5}$ 中还检测出了苯甲酸（分子式 $C_7H_6O_2$ ，分子量 122，熔点 122.4°C ，沸点 249.2°C ，比重 1.321）等物质（见图 4-16）。作为最低级芳香族的一元酸，苯甲酸虽然对微生物对强烈的毒性^[105]，但是对人体的危害并不是很明显。也有研究在大气颗粒物中发现了苯甲酸^[102]。虽然苯甲酸主要应用于防腐剂等用途，但是需要更进一步的研究去判别大气 $PM_{2.5}$ 中苯甲酸类物质的来源。

4.2.6.3 含氧多环芳烃特征

含氧多环芳烃是一类对人体健康有一定影响的半挥发污染物质。在上海市大气 $PM_{2.5}$ 中检测出 3 种含氧多环芳烃，9,10-蒽二酮（图 4-17a），萘并[1,8-cd]吡喃二酮（图 4-17b），苯并蒽二酮（图 4-17c）。

本研究检出的含氧多环芳烃类物质是在杨浦采样点采集样品中检出的，一般认为，城市气溶胶中的含氧多环芳烃既可以由燃料燃烧排放，也可以由多环芳烃类光氧化产生^[106,107]。故初步判断，检出的含氧多环芳烃主要来自于固定燃烧源的排放，当然不排除由于检测技术带来的影响。

图 4-17 9,10-蒽二酮^a, 萘并[1,8-cd]吡喃二酮^b, 苯并蒽二酮^c的质谱图

第五章 结 语

第一节 研究总结

对上海市五个代表功能区 2000 年 10 月~2000 年 8 月间的大气 $PM_{2.5}$ 样品进行分析, 得到以下主要结论:

- ◆ 大气 $PM_{2.5}$ 中 16 种元素的总质量平均约占 $PM_{2.5}$ 总质量的 4.9%。其中含量较大的 Fe、Ca、Na、K、Zn 和 Al 等元素含量占 16 种元素的 80%。
- ◆ 宝山区受钢铁工业影响, 杨浦区受冶金工业影响, 南汇清洁对照点受海盐粒子影响都较明显, $PM_{2.5}$ 中的元素含量显现出一定的区域差异性。
- ◆ 上海市范围内 $PM_{2.5}$ 中的元素含量的季节变化在人为源和天然源以及气候条件等相互作用下具有一定的规律性。
- ◆ 受北方强沙尘暴远距离输送的影响, 上海市大气 $PM_{2.5}$ 中的 Ca、Al 等元素在 2001 年 4 月初的含量有明显的增加。
- ◆ 上海市大气 $PM_{2.5}$ 中大多数元素的含量与国内北京、广州等大城市相当。
- ◆ 结合富集因子研究、相关性研究以及因子分析等手段初步判断了上海市大气 $PM_{2.5}$ 中化学元素的来源, 初步表明, $PM_{2.5}$ 中 16 种元素的富集因子的范围在 2.0 (Al) ~3254 (As) 之间; Mg、Ca、Sr、Ba 以及其它一些元素间具有正相关性。Pb、Zn 等元素主要来源于机动车的排放, 上海市大气 $PM_{2.5}$ 中的元素主要受“地壳因子”、“交通因子”、“海盐因子”、“生物因子”、“熔炼因子”等 5 个因子的影响。
- ◆ 在上海市大气 $PM_{2.5}$ 中共检出 267 种各类可溶有机物, 其中多环芳烃类化合物 (PAHs) 82 种。
- ◆ $PM_{2.5}$ 中的正构烷烃分布显示出一定的季节变化, CPI 值在 1.09~1.70 之间, 夏季及清洁对照点的 $PM_{2.5}$ 中的正构烷烃都以植物排放为主, 而其它季节各城区采样点的正构烷烃主要受人为源影响。
- ◆ 共检出 EPA 优先控制的 16 中多环芳烃名单中的 15 种 PAHs, 并且多环芳烃、含氧多环芳烃的分布特征表明其与燃煤、气象、工业特征等因素间存在一定联系。
- ◆ 在上海市大气 $PM_{2.5}$ 检出的喹啉类含氮杂环类化合物以及有机酸等污染物的特征表现出一定的机动车排放特征。

第二节 对上海市大气 $PM_{2.5}$ 污染控制的一些建议

要控制上海市大气 $PM_{2.5}$ 的污染问题,虽然主要是与 SO_2 、 NO_x 等一次污染物问题密不可分,但是就本研究的内容而言,也应该从流动源与固定源的控制等方面加于控制。

首先,机动车排放的颗粒物污染问题不容忽视。上海是我国机动车保有量最多的城市之一。1949 年全市机动车保有量只有 1.0 万辆,70 年代后,机动车保有量开始缓慢增长。1970~1980 年期间,机动车数量增长了约 5 万辆左右。近 10 年来,随着国民经济的持续发展和人民生活水平的稳步提高,上海市的机动车保有量得到快速的增加。在 1990 年至 1999 年期间,年均增幅在 14% 以上。到 1999 年底已发展到 143.3 万辆,其中包括 22.9 万辆郊区沪 C 摩托车和燃油助动车 19.8 万辆。从 1999 年起,上海市公安局和环保局对燃油助动车进行验车换牌,淘汰了 14 万辆不合格燃油助动车,使全市燃油助动车由 49 万辆降低到了 35 万辆。机动车的发展在促进城市发展的同时,也带来一些环境问题。上海市 $PM_{2.5}$ 的主要污染源之一就是燃油机动车。颗粒物是机动车排放的主要污染物之一。而在机动车尾气排放的颗粒物中,小粒子占了较大的比例。

从我们的研究看来,上海市大气 $PM_{2.5}$ 中 Pb、Zn 等对人体有明显毒害作用的化学元素以及正构烷烃、含氮杂环等有毒有害物质都与机动车排放息息相关。做好机动车污染的控制工作是降低与防治 $PM_{2.5}$ 污染问题的关键。结合国内外的有效经验,一方面需要提高燃料品质,采用低污染或无污染的燃料,另一方面可以采用更为先进的汽车排气净化技术。从总体上来说,应该采取修订并完善汽车排放标准,建立地方法规和排放标准;抓紧老、旧车辆的报废和淘汰;发展城市交通网络,改善机动车运行状况等对策来缓解、控制 $PM_{2.5}$ 的污染问题。

其次,在控制固定源 $PM_{2.5}$ 的污染问题上也应该加快步伐。目前上海市在用的各种工业锅炉共 5500 多台,各种工业窑炉 1200 多台。上海市能源结构中也以煤为主。虽然近十年来,上海市委市政府已经在控制煤烟型污染方面下了很大功夫,近 2000 家生产厂(点)从市中心搬迁或停产,大幅度减少工业炉窑和燃煤,大力发展燃气工业,商业和民用气化率达到 100%,上海市煤烟型污染得到了有效控制。但是上海市的能源结构仍然不尽合理。1999 年煤炭在全市一次能源消费中仍高达 69%,对环境仍然造成很大压力。上海市目前的能源利用率也较低,虽然高于全国平均水平,但与世界先进水平相比仍有较大差距。另外,做为一个具有悠久工业历史的中国工业城市,各行业的大型企业所造成的污染也是不容忽视的。

从我们的研究看来,上海市部分功能区大气 $PM_{2.5}$ 中的某些化学元素与其工

业特征间有着一定的联系,而且多环芳烃类物质的污染很大程度上来源于工业燃煤。所以,应该从提高燃烧效率,降低煤耗;开发、运用高效经济的除尘技术;调整产业结构、工业结构和工业布局;推广清洁生产等方面入手,减少固定源的排放。

另外,政府还应该做好加强绿化,建立市场激励机制等工作,运用各种手段控制大气 $PM_{2.5}$ 的污染,使上海的天更蓝,环境更美,人民更健康。

第三节 对今后工作的一些设想

我们对于 $PM_{2.5}$ 的研究刚刚起步,在很多方面还有许多完善的地方,从本研究出发,放眼未来,在加强 $PM_{2.5}$ 常规监测分析的同时,可以看到许多复杂而又艰巨的任务正在等着我们去努力完成。

- ◆ 毒理学、流行病学研究。 $PM_{2.5}$ 之所以为研究者所关注,很大程度上决定于其做为“入肺粒子”这一特殊的人体健康作用。现在学术界对于具体的一些问题还有很多争论的地方,也就更加需要我们去深入分析和研究。
- ◆ 沙尘暴与城市大气 $PM_{2.5}$ 相互关系的研究。本研究显示上海大气 $PM_{2.5}$ 也会受到我国北方沙尘暴的影响,故而开展两者间联系的具体研究意义重大。
- ◆ $PM_{2.5}$ 中金属元素的形态分析。某些重金属在大气气溶胶中的存在形态不仅与生物有效性、毒性间有一定关系,而且通过形态分析可以对气溶胶中金属元素的来源有更进一步的了解。对于金属形态的研究可以有助于我们解释现存的一些比较难以解释的问题。
- ◆ 有机物的定量分析。我们对于 $PM_{2.5}$ 中可溶有机物的定量数据比较缺乏,也是本研究的一个遗憾,加强这方面的工作很有必要。
- ◆ 水溶性有机物的研究工作。水溶性有机物是大气 $PM_{2.5}$ 有机组成中的重要部分。开展这方面的工作对整个研究的完整性等方面有一定的帮助作用。
- ◆ 有机物和化学元素间的交互作用。对于水体颗粒物中有机物与某些金属元素的交互作用已经开展得比较透彻,但是对于大气气溶胶中的研究还很少见,开展诸如有机酸对金属元素溶解度的影响之类的研究将对我们对气溶胶的理解与认识更进一步深化。

以上是我的一些简单的设想,希望能对未来工作的开展有所帮助。

参考文献

1. 唐孝炎 主编, 大气环境化学, 高等教育出版社, 1989
2. G. Oberdörster, R.M. Gelein, J. Ferin, B. Weiss, Association of particulate air pollution and acute mortality: Involvement of ultrafine particles, *Inhalation Toxicology*, 1995, 7(1):111-124
3. D.A. Lundgren, R.M. Burton, Effect of particle size distribution on the cut point between fine and coarse ambient mass fractions, *Inhalation Toxicology*, 1995, 7(1):131-148
4. W. John, S.M. Wall, J.L. Ondo, *et al.* Modes in the Size Distributions of Atmospheric Inorganic Aerosol, *Atmos. Environ.*, 1990, 24A:2349-2359
5. J.C. Chow, Critical Review: Measurement Methods to Determine Compliance with Ambient Air Quality Standards for Suspended Particles, *JAWMA*, 1995, 45:320-382
6. R.S. Chapman, W.P. Watkinson, K.L. Dreher, *et al.* Ambient particulate matter and respiratory and cardiovascular illness in adults: particle-borne transition *met al.s* and the heart-lung axis, *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 1997, 4(3-4): 331-338
7. D.W. Dockery, C.A. Pope III, Acute Respiratory Effects of Particulate Air Pollution," *Annu. Rev. Public Health*, 1994, 15:107-132
8. P.L. Kinney, I. Kazuhiko, G.D. Thurston, A Sensitivity Analysis of Mortality/PM10 Associations in Los Angeles, *Inhalation Toxicology*, 1995, 7(1):59-70
9. M. Lippmann, K. Ito, Separating the Effects of Temperature and Season on Daily Mortality from those of Air Pollution in London: 1965-1972, *Inhalation Toxicology* 1995, 7(1):85-98
10. R.A. Goyer, Toxic Effects of *Met al.s*, in *Toxicology*, C.D. Klaassen, M.O. Amdur, J. Doull Eds., New York: Macmillan, 1986:582-635
11. 原福胜, 马亚萍, 武忠诚, 不同粒径大气颗粒物中金属元素含量及其对人双核淋巴细胞微核率的影响, 卫生研究, 1999, 28(1):21-22
12. D.V. Bates, Summary of the Colloquium, in Proceedings of the Colloquium on Particulate Air Pollution and Human Mortality and Morbidity, D.E. Gardner, Ed., *Inhalation Toxicology*, 1995, 7 (1): ix-xiii

13. 刘强, 王明星, 李晶 等. 大气气溶胶研究现状和发展趋势, 中国粉体技术 1999,5(3):17-23
14. J.T. Kiehl, Solving the aerosol puzzle, *Science*, 1999, **283**:1273-1275
15. J.M. Haywood, V. Ramaswamy, B.J. Soden, Tropospheric Aerosol Climate forcing in clear-sky satellite observation over the oceans, *Science*, 1999, **283**:1299-1303
16. R.F. Phalen, R.G. Cuddihy, G.L. Fisher, *et al.* Main Features of the Proposed NCRP Respiratory Tract Model, *Radiat. Protect. Dosim.*, 1991, **38**:179-184
17. J. Heyder, J. Gebhart, G. Rudolf, *et al.* Deposition of Particles in the Human Respiratory Tract in the Size Range 0.005-15 μ m, *J. Aerosol Sci.*, 1986, **17**(5):811-825
18. D.L. Swift, D.F. Proctor, Human Respiratory Deposition of Particles During Breathing, *Atmos. Environ.*, 1982, **16**:2279
19. 戴海夏, 宋伟民, 大气 $PM_{2.5}$ 的健康影响, 国外医学卫生学分册, 2001, **28**(5):299-303
20. R. Williams, J. Creason, R. Zweidinger, Indoor, outdoor, and personal exposure monitoring of particulate air pollution: the Baltimore elderly epidemiology-exposure pilot study, *Atmos. Environ.*, 2000, **34**(24): 4193-4204
21. K.L. Demerjian, A review of national monitoring networks in North America, *Atmos. Environ.*, 2000, **34**: 1861-1884
22. 王珉, 胡敏, 陆地与海洋气溶胶的相互输送及其对彼此环境的影响, 海洋环境科学, 2000, **19**(2): 69-73
23. 许梨, 樊小标, 石广玉 等, 对流层平流层气溶胶粒子的形态和化学组成, 气象学报, 1998, **56**(5): 551-559
24. G.C. Fang, C.N. Chang, Y.S. Wu, *et al.* The characteristic study of TSP, $PM_{2.5\sim 10}$ and $PM_{2.5}$ in the rural site of central Taiwan, *The Science of the Total Environment*, 1999, **232**(3):177-184
25. M.L. Chen, I.F. Mao, I.K. Lin, The $PM_{2.5}$ and PM_{10} Particles in urban areas of Taiwan, *The Science of the Total Environment*, 1999, **226**:227-235
26. C. Monn, Exposure assessment of air pollutants: a review on spatial heterogeneity and indoor/outdoor/personal exposure to suspended particulate matter, nitrogen dioxide and ozone, *Atmos. Environ.*, 2001, **35**(36): 1-32
27. T. Kyotani, M. Iwatsuki, Characterization of soluble and insoluble components in

- PM_{2.5} and PM₁₀ fractions of airborne particulate matter in Kofu city, Japan, *Atmos. Environ.*, 2002, **36**(4):639 - 649
28. T.R. Muraleedharan, M. Radojevic, A. Waugh, Chemical characterisation of the haze in Brunei Darussalam during the 1998 episode, *Atmos. Environ.*, 2000,**34**(7):2725-2731
29. R.L. Tanner, W.J. Parkhurst, M.L. Valente, *et al.* Impact of the 1998 Central American fires on PM_{2.5} mass and composition in the southeastern United States, *Atmos. Environ.*, 2001, **35**(36):6539 - 6547
30. J.G. Watson, J.C. Chow, A wintertime PM_{2.5} episode at the Fresno, CA, supersite, *Atmos. Environ.*, 2002, **36**(3):465 - 475
31. B.L. Davis, J.X. Guo, Airborne particulate study in five cities of China, *Atmos. Environ.*, 2000, **34** (17):2703-2711
32. J. Xu, M.H. Bergin, X. Yu, Measurement of aerosol chemical, physical and radiative properties in the Yangtze delta region of China, *Atmos. Environ.*, 2002,**36**(2): 161 - 173
33. 王 玮, 汤大钢, 刘红杰 等. 中国 PM_{2.5} 污染状况和污染特征的研究, 环境科学研究, 2000, **13**(1):1-5
34. 吴国平, 胡伟, 滕恩江, 等. 我国四城市空气中 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 的污染水平, 中国环境科学, 1999, **19**(2):133-137
35. Philip H Abelson, Airborne particulate matter, *Science*, 1998, **281**(11): 1609
36. L.L. Sloss, I.M. Smith, PM₁₀ and PM_{2.5}: an international perspective, *Fuel Processing Technology*, 2000,**65-66**: 127-141
37. 汪安璞, 大气气溶胶研究新动向, 环境化学, 1999, **18**(1)
38. 秦启宗, 济学李, 等. 上海市区颗粒物污染性质、污染源调查、输送模式和防治对策研究总报告, 1989
39. 王志麟, 邹道忠, 严燕萍, 上海市大气颗粒物有机污染的测定, 上海环境科学, 1995, **14**(7):34-37
40. V.A. Fassel, R.N. Kniseley, Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy, *Anal. Chem.*, 1974,**46**(13): 1110A-1120A
41. N.R. McQuaker, P.D. Khickner, N.C. Gok, Calibration of an Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer for the Analysis of Environmental Materials, *Anal. Chem.* 1979,**51**:888-895

42. J.N. Harman, "Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy," in *Methods of Air Sampling and Analysis*, 3rd Ed. J.P. Lodge, Ed., 1989:89-92
43. 仇志军, 王基庆, 郭盘林 等. 上海市钢铁工业尘单颗粒分析, 核技术, 2001, 24(6): 461-467
44. 郭笃发, 环境中铅和镉的来源及其对人和动物的伤害, 环境科学进展, 1994, 2(3):71-76
45. 任丽新, 游荣高, 吕位秀 等. 城市大气气溶胶的物理化学特性及其对人体健康的影响, 气候与环境研究, 1999, 4(1):67-73
46. F. Monaci, F. Moni, E. Lanciotti, *et al.* Biomonitoring of airborne metals in urban environments: new tracers of vehicle emission, in place of lead, *Environmental Pollution*, 2000, 107(3):321-327
47. 吴晓京, 陆均天, 张晓虎, 2001 年春季沙尘天气分析, 国土资源遥感, 2001, 49(3):8-10
48. J.M. Prospero, I. Olmez, M. Ames, Al and Fe in $PM_{2.5}$ and PM_{10} suspended particles in south-central Florida: The impact of the long range transport of African mineral dust, *Water Air and Soil Pollution*, 2001, 125 (1-4): 291-317
49. T.H. Lin, Long-range transport of yellowsand to Taiwan in Spring 2000:observed evidence and simulation, *Atmos. Environ.*, 1999,35:5873-5882
50. M. Fang, M. Zheng, F. Wang, *et al.* The long-range transport of aerosols from northern china to hongkong-a multi-techniques study, *Atmos. Environ.* 1999, 33:1803-1817
51. Kebin He, Fumo Yang, Yonglian Ma, *et al.* The characteristics of $PM_{2.5}$ in Beijing, china, *Atmos. Environ.*, 2001,35(29): 4959~4970
52. 陈暘, 邢琪, 陆春霞 等. 广州市空气可吸入性颗粒物化学元素组成特征. 环境科学研究, 1999, 12(4):1-5.
53. 滕恩江, 胡伟, 吴国平 等. 中国四城市空气中粗细颗粒物元素组成特征, 中国环境科学, 1999, 19(3):238-242
54. Hien P D, Binh P D, Truong Y, *et al.* Comparative receptor modelling study of TSP, PM_2 and PM_{2-10} in Hochi Minh City. *Atmos. Environ.*, 2000, 35(15): 2669-2678
55. Chan Y C, Simpson R W, Mctainsh G H, *et al.* Source apportionment of $PM_{2.5}$ and PM_{10} aerosols in Brisbane (Australia) by receptor modelling. *Atmos. Environ.*, 2000, 33 (19): 3251-3268.

56. 谢骅, 王庚辰, 任丽新 等. 北京市大气细粒态气溶胶化学成分研究, 中国环境科学, 2001, **21**(5):432-435.
57. Y.Gao, E.D. Nelson, M.P. Field, Characterization of atmospheric trace elements on PM_{2.5} particulate matter over the New York - New Jersey harbor estuary, *Atmos. Environ.*, 2002,**36**(6): 1077 - 1086
58. Judith C. Chow, John G. Watson, Sylvia A. Edgerton, *et al.* Chemical composition of PM_{2.5} and PM₁₀ in Mexico City during winter 1997, *The Science of the Total Environment*, 2002,**287**(3):177-201
59. 廖自基, 微量元素的环境化学及生物效应, 北京:中国环境科学出版社, 1992.
60. 庞金华, 上海郊县土壤和农作物中金属元素的污染评价, 植物资源与环境, 1994, **3**(1):20-26
61. 胡伟, 吴国平, 中国四城市空气颗粒物中铅的污染水平, 中国环境监测, 1999, **15**(3):5-7
62. C. Bilos, J.C. Colombo, C.N. Skorupka, *et al.* Sources, distribution and variability of airborne trace metals in La Plata City area, Argentina, *Environmental Pollution*, 2001,**111**: 149-158
63. X.H. Song, A.V. Polissar, P.K. Hopke, Sources of fine particle composition in the northeastern US, *Atmos. Environ.*, 2001,**35**: 5277 - 5286
64. P. Prati, A. Zucchiatti, F. Lucarelli, *et al.* Source apportionment near a steel plant in Genoa (Italy) by continuous aerosol sampling and PIXE analysis, *Atmos. Environ.*, 2000,**34**(19):3149-3157
65. 王红斌, 陈杰, 刘鹤 等. 西安市夏季空气颗粒物污染特征及来源分析, 气候与环境研究, 2000, **5**(1):51-57
66. K.H. Kima, J.H. Lee, M.S. Jang, Metals in airborne particulate matter from the first and second industrial complex area of Taejeon city, Korea, *Environmental Pollution*, 2002,**118**: 41-51
67. R. Chester, Trace metal chemistry of particulate aerosols from the UK mainland coastal rim of the NE Irish Sea, *Atmos. Environ.*, 2000,**34**:949-958
68. A.I. Gogou, M. Apostolaki, E.G. Stephanou, Determination of organic molecular markers in marine aerosols and sediments:one-step flash chromatography compound class fractionation and capillary chromatographic analysis, *Journal of chromatography A*, 1998,**799**(1-2):215-231

69. 成玉, 盛国英, 闵誉顺 等. 香港气溶胶烃类物质组成、分布及来源初探, 地球化学, 1997, **26**(3): 45-53
70. C. Alves, C. Pio, A. Duarte, Composition of extractable organic matter of air particles from rural and urban Portuguese areas, *Atmos. Environ.*, 2001, **35**(32) : 5485 - 5496
71. B.J. Turpin, P. Saxena, E. Andrews, Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects, *Atmos. Environ.*, 2000, **34**: 2983-3013
72. J.C. Marty, A. Saliot, Aerosols in equatorial Atlantic air *n*-Alkanes as a function of particulates size, *Nature*, 1982, **298**: 144-147
73. 汤根土, 盛国英, 傅家谟 等. 有机污染源标志物的探讨及其研究意义, 中国环境科学, **16**(3), 1996: 223-227
74. 高春梅, 全青, 冯沈迎 等. 大气环境中有机污染物的研究, 城市环境与城市生态, 1994, **7**(1): 44-48
75. LH Young, CS Wang, Characterization of *n*-alkanes in PM_{2.5} of the Taipei aerosol, *Atmos. Environ.*, 2002, **36**(3): 477-482
76. N. Yassaa, B.Y. Meklati, A. Cecinato, *et al.* Particulate *n*-alkanes, *n*-alkanoic acids and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Algiers City Area, *Atmos. Environ.*, 2001, **35**(10): 1843-1851
77. 成玉, 盛国英, 闵育顺, 等, 珠江三角洲气溶胶中正构烷烃分布规律、来源及其时空变化, 环境科学学报, 1999, **19**(1): 96-100
78. E.E. Bray, D.E. Evans, Distributions of *n*-Paraffins as a clue to recognition of source beds, *Geochim Cosmochim Acta*, 1961, **22**: 2-1511
79. C. Venkataraman, S.K. Friedlander, Size Distributions of polycyclic Aromatic Hydrocarbons and elemental carbon 1. Sampling, measurement methods, and source characterization, *ES&T*, 1994, **28**(4): 555-562
80. C. Venkataraman, S.K. Friedlander, Size Distributions of polycyclic Aromatic Hydrocarbons and elemental carbon. 2. Ambient measurements and effects of atmospheric processes, *ES&T*, 1994, **28**(4): 563-573
81. C. Venkataraman, G. Negi, S.B. Sardar, *et al.* Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosol emissions from biofuel combustion, *Aerosol Science*, 2002, **33**(3): 503 - 518
82. 刘维立, 朱先磊, 卢妍妍, 大气中多环芳烃的来源及采样方式的研究, 城市环

- 境与城市生态, 1999, 12(5):58-60
83. 潘相敏, 陈立民, 成玉 等. 气溶胶中多环芳烃光降解的初步研究, 环境化学, 1999, 18(4):328-333
84. 祁士华, 傅家谟, 盛国英 等. 澳门大气气溶胶中多环芳烃研究, 环境科学研究, 2000, 13(4):6-10
85. 祁士华, 盛国英, 傅家谟 等. 不同高程气溶胶中多环芳烃分布研究, 环境科学学报, 2000, 20(3):308-311
86. 孙韧, 朱坦, 天津局部大气颗粒物上多环芳烃分布状态, 环境科学研究, 2000, 13(4):14-17
87. 孙韧, 朱坦, 白志鹏, 大气颗粒物上多环芳烃的识别和源解析的进展, 城市环境与城市生态, 1997, 10(3):27-31
88. 朱利中, 刘勇建, 沈学优 等. 城市道路交通 PAHs 污染现状及来源解析, 环境科学学报, 2000, 20(2):183-186
89. W.A. Korfmacher, D.F.S. Natusch, D.R. Taylor, Oxidative Transformations of polycyclic aromatic Hydrocarbons adsorbed on coal fly ash, *Science*, 1980, 207:763-765
90. B.R. Simoneit, D.H. Smith, G. Eglinton, Application of real-time mass spectrometric techniques to environmental organic geochemistry I., *Archives of Environ. Contam. & Toxic.*, 1975-1976, 3:385-409
91. Mayol-Bracero, O. Rosario, C.E. Corrigan, chemical characterization of submicron organic aerosols in the tropical trade winds of the caribbean using gas chromatography/mass spectrometry, *Atmos. Environ.*, 2001, 35(10): 1735-1745
92. 朱利中, 松下秀鹤, 空气中多环芳烃的研究现状, 环境科学进展, 1997, 5(5):18-29
93. J.O. Allen, N.M. Dookeran, K.A. Smith, Measurement of polycyclic aromatic Hydrocarbons associated with size-segregated atmospheric aerosols in Massachusetts, *ES&T*, 1996, 30(3):1023-1031
94. S.R. McCow, Q. Sun, M. Vartiainen, *et al.* Effect of composition and State of organic components on polycyclic aromatic hydrocarbon decay in atmospheric aerosol, *Atmos. Environ.*, 1994, 28(12):2147-2153
95. X.M. Pan, L.M. Chen, Y. Cheng, *et al.* Photodegradation of PAHs in aerosols sorbed on Quartz filters, *Journal of Fudan University*, 1999, 38(1):119-122

96. 黄翠玲, 徐文菁, 赵国栋 等. 北京市大气颗粒物中多环芳烃的组成, 环境科学, 2001, **22**(4):
97. J.M. Bayona, K.E. Markides, M.L. Lee, Characterization of polar polycyclic aromatic compounds in a heavy-duty diesel exhaust particulate by capillary column GC and high-resolution MS, *ES&T*, 1988, **22**(12):1440-1447
98. M. Wada, H. Kido, N. Kishikawa, *et al.* Assessment of air pollution in Nagashaki city: determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and their nitrated derivatives. and some metals, *Environment Pollution*, 2001, **115**(1):139-147
99. J.H. Xu, S.C. Lee, Quantification of nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter, *Analytica Chimica Acta*, 2000, **416**(1) :111-115
100. W.F. Rogge, L.M. Hildemann, M.A. Mazyrek, *et al.* Source of fine organic aerosol 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks. *ES&T*, 1993, **27**: 636-651
101. G. Kiss, B. Varga, A. Gelencser, Characterisation of polar organic compounds in fog water, *Atmos. Environ.*, 2001, **35**(12):2193-2200
102. Y. Yokouchi, Y. Ambe, Characterization of polar organics in airborne particulate matter, *Atmos. Environ.*, 1986, **20**(19): 1727-1734
103. Ming-Yen Wey, Chia-Yung Chao, Ming-Chi Wei, *et al.* The influence of heavy metals on partitioning of PAHs during incineration, *Journal of Hazardous Materials A*, 2000, **77**(1-3):77-87
104. K. Kawamura, R. Kaplan, Motor exhaust emissions as a primary source for dicarboxylic acids in Los Angeles Ambient air, *ES&T*, 1987, **21**(1): 105-109
105. 堀口博 编, 公害与毒物、危险物(有机篇), 石油化学工业出版社, 1978
106. J.O. Allen, N.M. Dookeran, K. Taghizadeh, Measurement of polycyclic aromatic Hydrocarbons associated with size-segregated urban aerosols, *ES&T*, 1997, **31**(7):2064-2070
107. R.M. Kamens, H. Karam, J. Guo, The behavior of oxygenated polycyclic aromatic Hydrocarbons on atmospheric soot particles, *ES&T*, 1989, **23**(7): 801-806

附件 1 2000 年至 2001 年上海市大气 PM_{2.5} 中元素浓度

*宝为宝山区采样点采集样品;
 杨为杨浦区采样点采集样品;
 静为静安区采样点采集样品;
 南为南汇区采样点采集样品;
 浦为浦东新区采样点采集样品

附件 1-1 2000 年 11 月上海市大气 PM_{2.5} 中元素浓度

单位: μg/mg	Al	As	Ca	Cr	Cu	Fe	Mg	Ni	Pb	Ba	Mn	Sr	Ti	K	Na	Zn
宝—4#	3.51	1.60	4.38	0.135	1.110	12.20	2.21	0.047	0.70	0.08	1.12	0.041	0.12	4.50	2.14	9.14
宝—5#	4.52	<0.2	5.88	0.346	0.573	11.70	2.22	0.516	0.45	0.08	0.86	0.041	0.17	4.69	3.88	1.28
宝—6#	3.89	0.43	4.97	0.101	0.611	7.70	2.41	0.040	0.44	0.11	0.76	0.030	0.05	3.77	3.49	2.44
宝—7#	7.96	0.62	8.44	0.084	1.020	9.07	2.52	0.046	1.25	0.12	1.24	0.074	0.21	7.55	2.75	3.80
宝—8#	5.28	1.57	4.00	0.228	2.150	16.00	1.95	0.114	2.27	0.08	3.99	0.038	0.12	9.34	4.47	8.55
宝—9#	5.70	0.57	5.11	0.106	0.538	10.50	2.02	0.043	1.83	0.09	1.09	0.033	0.13	9.90	2.68	6.47
杨—4#	4.84	0.61	3.84	0.121	0.971	6.91	1.01	0.071	0.97	0.13	0.70	0.030	0.10	4.97	2.43	3.62
杨—5#	5.91	1.94	5.34	0.146	3.000	7.83	2.51	0.030	3.28	0.10	1.01	0.045	0.13	6.36	8.15	3.66
杨—6#	10.20	<0.2	6.87	0.384	1.520	5.78	1.46	0.062	0.69	0.24	0.46	0.025	0.15	5.57	5.36	3.53
杨—7#	5.09	0.45	4.65	0.205	0.814	7.74	1.34	0.058	1.07	0.10	0.94	0.021	0.11	5.42	4.14	6.12
杨—8#	4.59	2.86	2.83	0.119	1.830	4.50	0.96	0.043	2.28	0.09	0.40	0.029	0.09	8.34	5.53	9.17
杨—9#	5.93	1.15	3.83	0.110	1.170	7.29	1.79	0.064	2.41	0.10	0.51	0.050	0.11	9.47	5.92	5.40
静—4#	4.57	0.53	5.28	0.155	1.880	8.78	1.47	0.090	1.34	0.12	0.94	0.037	0.13	7.14	2.83	5.95
静—5#	16.20	0.80	14.80	0.205	1.550	10.60	4.18	0.091	<0.1	0.25	0.57	0.068	0.30	<0.2	16.40	3.14

单位: μg/mg	Al	As	Ca	Cr	Cu	Fe	Mg	Ni	Pb	Ba	Mn	Sr	Ti	K	Na	Zn
静—6#	4.37	0.95	6.14	0.085	0.872	4.62	1.15	0.036	1.81	0.12	0.56	0.040	0.11	8.43	2.61	6.21
静—7#	2.41	0.64	3.74	0.033	2.590	3.41	0.74	0.040	1.52	0.11	0.47	0.022	0.07	8.56	1.99	10.20
静—8#	1.68	0.42	1.51	0.022	1.220	3.43	0.35	0.027	1.11	0.06	0.32	0.013	0.05	5.98	1.97	11.10
静—9#	2.87	0.31	2.31	0.027	0.524	2.79	0.57	0.023	1.52	0.11	0.25	0.020	0.05	8.14	2.04	4.27
南—4#	7.86	<0.2	8.92	0.159	0.953	14.70	1.75	0.026	0.41	0.25	0.24	0.026	0.16	4.70	2.25	1.94
南—5#	8.84	0.37	5.29	0.172	0.897	5.45	2.26	0.048	0.52	0.17	0.26	0.029	0.12	6.26	5.04	2.43
南—6#	5.43	<0.2	3.36	<0.02	0.818	3.85	1.05	0.022	<0.1	0.14	0.15	0.011	0.09	4.92	1.60	2.24
南—7#	1.94	0.51	1.21	<0.02	1.460	3.12	0.56	<0.02	1.14	0.09	0.22	0.018	0.06	9.90	1.64	7.39
南—8#	2.78	0.83	3.63	0.051	2.640	5.65	1.05	0.057	1.52	0.51	0.40	0.028	0.05	10.20	4.32	8.67

备注：浦东新区采样点由于采样器未到位，故 2000 年 11 月未采集样品

附件 1-2 2000 年 12 月至 2001 年 1 月上海市大气 PM_{2.5} 中元素浓度

单位: μg/mg	Al	As	Ca	Cr	Cu	Fe	Mg	Ni	Pb	Ba	Mn	Sr	Ti	K	Na	Zn
杨-2-1#	3.37	1.45	3.79	0.068	2.56	3.89	1.12	0.051	4.62	0.77	0.35	0.27	0.05	6.31	4.77	3.93
杨-2-2#	2.23	1.17	5.45	0.053	0.46	3.92	1.50	0.353	1.49	1.88	0.23	0.43	0.07	4.20	5.94	2.39
杨-2-3#	1.54	0.62	5.92	0.067	3.50	6.90	2.02	0.060	5.22	1.45	0.87	0.45	0.08	1.70	7.25	8.34
杨-2-4#	6.12	0.63	16.40	0.061	2.34	9.11	4.33	0.068	4.71	2.16	0.53	1.00	0.18	2.86	8.35	3.54
杨-2-5#	6.79	4.85	19.40	0.062	1.54	7.51	4.29	0.112	1.60	2.71	0.47	1.18	0.12	8.98	16.30	8.77
杨-2-6#	3.57	1.87	8.70	0.064	0.83	4.41	1.79	0.040	1.90	1.41	0.28	0.62	0.09	1.96	7.18	3.93
宝-2-1#	13.50	0.36	4.81	0.162	0.84	11.20	2.28	0.321	1.37	1.31	1.02	0.42	0.12	6.77	5.32	3.82
宝-2-2#	4.41	1.42	8.44	0.066	1.25	7.11	2.29	0.066	1.10	1.00	0.77	0.59	0.09	4.03	4.67	3.96

单位: μg/mg	Al	As	Ca	Cr	Cu	Fe	Mg	Ni	Pb	Ba	Mn	Sr	Ti	K	Na	Zn
宝-2-3#	3.98	0.12	9.03	0.101	0.52	21.30	4.67	0.115	0.48	1.62	2.15	0.73	0.07	3.68	8.16	2.38
宝-2-4#	7.09	0.22	12.40	0.098	0.49	14.30	4.70	0.480	1.21	1.55	2.40	0.83	0.22	4.93	6.61	2.10
宝-2-5#	3.51	<0.2	6.62	0.202	0.62	6.28	7.89	0.127	0.98	1.66	0.89	0.64	0.08	3.95	7.94	3.70
宝-2-6#	3.08	0.20	6.66	0.897	0.38	10.90	4.39	0.640	1.25	1.06	1.67	0.57	0.23	3.74	5.16	3.56
静-2-1#	5.84	0.75	4.62	0.040	0.83	4.28	1.57	0.043	2.34	1.15	0.42	0.45	0.10	6.25	4.85	3.74
静-2-2#	2.19	0.64	4.95	0.038	0.41	8.59	1.59	0.060	1.23	2.06	0.63	0.42	0.06	4.73	5.55	4.63
静-2-3#	1.91	0.68	7.61	0.083	0.84	6.83	2.27	0.039	1.15	2.55	0.64	0.63	0.10	<0.2	6.91	4.78
静-2-4#	4.29	<0.2	11.90	0.059	0.85	7.26	3.31	0.054	1.24	1.85	0.55	0.78	0.17	<0.2	6.18	3.68
静-2-5#	7.03	<0.2	6.08	0.053	0.54	7.56	2.52	0.048	1.14	1.40	0.41	0.50	0.13	<0.2	5.73	3.26
静-2-6#	1.51	<0.2	6.77	0.090	0.65	4.18	1.30	0.067	1.65	1.25	0.37	0.46	0.09	3.64	4.63	4.78
浦-2-1#	1.61	0.79	5.18	0.045	0.81	4.34	1.31	0.032	1.64	0.74	0.48	0.34	0.06	6.76	4.93	3.63
浦-2-2#	1.61	0.48	3.90	0.049	0.72	3.12	1.35	0.046	1.38	0.90	0.27	0.36	0.05	4.48	4.03	3.20
浦-2-3#	2.24	0.77	6.29	0.045	1.47	3.89	1.84	0.066	1.98	2.47	0.72	0.49	0.07	2.17	6.30	6.10
浦-2-4#	4.42	0.25	9.31	0.040	1.62	6.72	3.44	0.010	1.84	1.76	0.43	0.72	0.16	4.64	6.42	2.31
浦-2-5#	5.50	<0.2	4.94	0.043	1.73	3.86	2.25	0.050	1.03	1.08	0.20	0.43	0.06	4.15	5.74	3.17
浦-2-6#	1.89	<0.2	6.75	0.066	0.83	3.52	1.13	0.066	1.58	0.84	0.35	0.41	0.06	3.78	5.82	2.60
南-2-1#	1.78	0.45	2.23	0.040	0.46	1.91	0.95	0.034	1.24	0.59	0.19	0.26	0.04	6.66	3.98	2.70
南-2-2#	1.56	0.18	4.97	0.049	0.49	2.99	1.55	0.044	1.30	0.82	0.23	0.36	0.04	4.03	5.52	3.31
南-2-3#	<0.15	<0.2	0.22	0.024	0.33	<0.02	0.41	<0.02	0.39	0.17	<0.01	0.07	0.06	<0.2	<0.1	1.41
南-2-4#	4.40	<0.2	7.95	0.034	0.42	5.52	3.89	0.054	0.96	1.46	0.18	0.68	0.09	4.64	6.33	2.74
南-2-5#	1.23	<0.2	5.62	0.072	0.50	1.86	2.19	0.027	0.87	1.53	0.09	0.42	0.12	3.02	7.39	1.77
南-2-6#	1.39	<0.2	8.42	0.051	0.62	2.50	1.44	0.040	1.04	1.54	0.08	0.49	0.07	<0.2	8.38	7.62

附件 1-3 2001 年 3 月至 2001 年 4 月上海市大气 PM_{2.5} 中元素浓度

单位: μg/mg	Al	As	Ca	Cr	Cu	Fe	Mg	Ni	Pb	Ba	Mn	Sr	Ti	K	Na	Zn
南-3-1#	14.00	<0.2	10.70	0.13	0.74	4.69	3.04	0.382	0.80	3.09	0.36	0.69	0.096	4.70	2.02	2.85
南-3-2#	11.80	<0.2	10.90	0.37	0.77	5.24	3.19	<0.02	0.93	2.68	0.68	0.91	0.114	9.98	2.52	4.63
南-3-3#	5.55	<0.2	11.80	0.45	0.65	4.39	3.90	0.198	0.21	4.93	0.90	0.81	0.042	2.84	2.99	2.32
南-3-4#	9.53	<0.2	13.00	0.18	0.30	9.14	6.67	<0.02	0.85	5.24	0.68	1.17	0.266	8.56	1.54	1.94
南-3-5#	8.07	<0.2	12.60	0.16	0.22	8.24	6.29	<0.02	0.46	3.96	0.50	1.25	0.298	5.67	1.88	1.60
南-3-6#	3.53	<0.2	11.00	0.35	0.51	2.31	2.17	<0.02	<0.1	3.21	0.34	0.87	0.048	4.50	4.30	1.45
杨-3-1#	3.49	0.51	5.57	0.18	0.39	4.97	1.86	<0.02	1.11	1.60	0.65	0.48	0.073	4.04	1.31	2.08
杨-3-2#	2.67	2.53	8.52	0.14	3.29	2.56	1.54	<0.02	5.22	1.57	0.38	0.40	0.056	4.43	1.12	3.72
杨-3-3#	2.80	<0.2	14.40	0.22	0.70	3.11	1.81	<0.02	1.11	3.10	0.28	0.65	0.067	1.56	1.32	1.84
杨-3-4#	7.06	0.40	8.59	0.18	0.44	7.94	5.09	0.066	1.34	2.61	0.54	0.88	0.223	6.25	1.34	1.74
杨-3-5#	10.20	0.54	25.40	0.14	0.24	12.20	8.53	0.043	0.78	2.68	0.78	1.85	0.371	5.89	2.22	2.44
杨-3-6#	2.46	<0.2	11.10	0.18	0.19	2.92	1.96	<0.02	0.13	2.91	0.28	0.69	0.090	2.52	2.18	1.34
宝-3-1#	9.11	0.89	15.50	0.26	0.60	31.90	11.20	0.152	0.78	2.90	11.70	0.94	0.152	8.81	2.19	15.60
宝-3-2#	3.36	0.66	9.11	0.65	0.56	23.60	7.77	0.118	2.50	1.59	7.58	0.54	0.092	6.99	1.46	9.03
宝-3-3#	4.20	0.36	10.70	0.38	0.76	10.70	4.88	0.060	1.24	2.70	1.40	0.82	0.130	5.06	2.31	6.03
宝-3-4#	8.02	0.92	12.40	0.20	0.64	18.30	7.49	0.022	2.34	2.05	5.01	1.02	0.220	7.51	1.40	14.90
宝-3-5#	7.53	1.75	27.70	0.58	1.20	21.70	7.96	<0.02	0.41	6.77	4.49	1.56	0.345	7.93	4.02	17.90
宝-3-6#	5.23	<0.2	36.60	0.85	1.24	15.60	15.60	<0.02	<0.1	12.10	1.03	1.53	0.000	3.84	2.85	5.19
静-3-1#	3.16	<0.2	9.03	0.19	0.30	4.14	1.94	<0.02	0.97	2.75	0.43	0.70	0.097	4.28	2.03	1.97
静-3-2#	2.94	0.35	9.56	0.38	0.33	4.48	1.97	<0.02	0.82	2.80	0.43	0.65	0.086	8.03	1.44	2.49
静-3-3#	4.35	0.63	17.10	0.19	0.52	5.57	2.52	0.094	0.72	5.06	0.41	1.00	0.170	5.16	1.95	3.38

单位: μg/mg	Al	As	Ca	Cr	Cu	Fe	Mg	Ni	Pb	Ba	Mn	Sr	Ti	K	Na	Zn
静-3-4#	7.62	<0.2	11.50	0.15	0.26	7.62	4.86	0.022	0.82	2.25	0.59	0.96	0.246	<0.2	1.16	2.07
静-3-5#	6.64	<0.2	15.00	0.24	0.28	7.65	5.30	0.047	1.10	3.05	0.68	1.30	0.249	6.24	1.50	2.70
静-3-6#	2.61	0.31	7.52	0.23	0.30	3.42	1.64	0.100	0.32	2.97	0.47	1.68	0.115	4.70	1.45	2.01
浦-3-1#	3.94	<0.2	5.84	0.20	0.28	5.13	1.66	<0.02	0.61	2.04	0.60	0.47	0.082	3.19	1.24	1.53
浦-3-2#	3.26	0.38	7.05	0.16	0.41	3.50	1.63	0.030	0.86	2.08	0.44	0.54	0.112	5.65	1.07	1.97
浦-3-3#	3.21	<0.2	7.29	0.25	0.53	3.38	1.88	0.021	0.60	2.82	0.29	0.52	0.090	7.89	2.21	2.19

备注: 浦-3-4#, 5#, 6# 样品由于样品量过低, 无法检测

附件 1-4 2001 年 7 月上海市大气 PM_{2.5} 中元素浓度

单位: μg/mg	Al	As	Ca	Cr	Cu	Fe	Mg	Ni	Pb	Ba	Mn	Sr	Ti	K	Na	Zn
南-4-1#	3.10	0.40	11.00	<0.02	0.28	6.53	2.87	<0.02	2.98	2.50	<0.005	0.71	0.09	0.20	12.40	5.28
南-4-2#	3.94	0.85	6.46	<0.02	0.27	<0.02	3.37	<0.02	1.16	3.57	<0.005	0.78	<0.01	5.27	16.20	5.20
南-4-3#	2.99	1.00	6.92	<0.02	0.51	<0.02	4.16	<0.02	2.06	1.40	<0.005	0.37	<0.01	0.28	19.90	3.74
南-4-4#	7.87	<0.2	11.90	<0.02	0.31	0.66	3.02	<0.02	2.98	6.59	<0.005	0.66	<0.01	6.05	54.80	3.99
南-4-5#	10.00	2.00	4.62	<0.02	0.19	23.90	3.67	<0.02	3.86	3.28	<0.005	0.62	<0.01	<0.2	17.70	3.62
南-4-6#	9.22	<0.2	11.40	<0.02	0.45	<0.02	6.10	<0.02	<0.1	1.88	<0.005	0.91	<0.01	<0.2	29.40	4.55
杨-4-1#	2.66	1.09	9.59	<0.02	1.04	4.63	1.82	<0.02	0.62	2.43	0.482	0.65	0.35	4.96	6.42	9.84
杨-4-2#	1.57	1.25	7.15	<0.02	0.54	2.68	1.27	<0.02	1.19	1.03	0.255	0.49	0.06	0.70	4.07	4.40
杨-4-3#	2.48	0.88	7.53	<0.02	0.34	2.15	1.42	<0.02	3.72	3.60	0.268	0.71	0.05	2.77	4.77	4.76
杨-4-4#	2.00	0.94	11.80	<0.02	0.54	2.59	2.47	<0.02	2.89	1.83	0.219	0.83	0.13	1.30	5.27	4.36
杨-4-5#	2.36	3.96	12.70	<0.02	0.84	1.24	2.40	<0.02	4.16	6.04	<0.005	0.76	<0.01	1.48	6.08	5.56

单位: μg/mg	Al	As	Ca	Cr	Cu	Fe	Mg	Ni	Pb	Ba	Mn	Sr	Ti	K	Na	Zn
杨-4-6#	3.54	0.69	7.53	<0.02	0.52	11.70	1.73	<0.02	2.73	2.33	0.198	0.60	0.04	<0.2	7.11	4.68
宝-4-1#	1.91	1.44	7.44	0.16	0.74	22.40	4.20	0.098	5.20	0.96	6.570	0.53	0.06	8.51	5.41	13.30
宝-4-2#	3.06	0.61	5.14	0.38	0.27	9.50	5.35	0.174	3.60	1.06	2.260	0.54	0.11	4.33	5.64	8.88
宝-4-3#	1.82	0.29	9.10	0.24	0.40	20.40	7.30	<0.02	2.41	1.02	3.960	0.63	0.10	5.90	5.25	11.30
宝-4-4#	1.10	0.49	5.04	0.05	0.30	19.60	3.07	<0.02	2.11	0.76	1.830	0.53	<0.01	2.81	4.83	7.89
宝-4-5#	1.57	0.48	8.26	0.16	0.25	61.20	4.72	0.133	1.79	2.31	2.970	0.65	0.09	3.28	5.57	6.96
宝-4-6#	2.16	0.84	9.45	0.08	0.64	59.80	4.20	0.137	2.33	2.78	2.870	0.85	0.15	4.68	8.08	20.90
静-4-1#	2.16	0.42	7.42	<0.02	0.36	3.53	1.37	0.116	2.11	2.06	0.373	0.63	0.11	6.49	4.08	4.56
静-4-2#	1.98	0.67	5.97	<0.02	0.40	3.30	1.29	0.082	1.54	1.24	0.344	0.55	0.10	3.44	4.18	3.43
静-4-3#	3.54	1.13	12.00	<0.02	0.41	6.25	2.53	<0.02	3.08	4.12	0.757	0.82	0.19	9.63	7.69	6.59
静-4-4#	4.59	1.07	11.20	<0.02	0.47	4.37	1.96	0.186	3.75	4.56	0.303	1.14	0.29	4.09	7.06	4.39
静-4-6#	6.62	<0.2	13.30	<0.02	0.28	28.30	2.79	<0.02	2.92	3.40	0.245	1.04	0.21	1.47	10.60	2.85
浦-4-1#	1.89	0.29	6.68	<0.02	0.34	4.78	1.55	<0.02	0.94	1.13	0.222	0.45	0.07	3.45	4.91	4.03
浦-4-2#	10.30	<0.2	12.50	<0.02	0.84	18.50	3.14	<0.02	3.05	2.43	0.614	1.00	0.16	7.98	12.20	7.89
浦-4-4#	8.08	1.34	10.60	<0.02	0.60	19.40	3.16	<0.02	3.76	1.53	0.083	0.79	0.06	2.91	9.46	5.29

备注: 静-4-5#, 浦-4-3#, 5#, 6# 样品由于样品量过低, 无法检测

附件 2 2000-2001 年上海市大气 PM_{2.5} 中检出的可溶有机物种类

附件 2-1 2000 年 11 月¹和 2001 年 12 月-2001 年 1 月²上海市大气 PM_{2.5} 中的可溶有机物种类

B 为宝山区采样点采集样品;
J 为杨浦区采样点采集样品;
Y 为静安区采样点采集样品;
N 为南汇区采样点采集样品;
P 为浦东新区采样点采集样品
(附件 2-2 同)

“* ” 代表检出

化合物名称	分子式	分子量	BI	BI'	JI	YI	YI'	NI	B2	B2'	J2	J2'	Y2	Y2'	N2	N2'	P2	P2'
烷烃																		
1-异丙基-2,2-二甲基-3-甲基-环丙烷	C ₁₀ H ₂₀	140	*	*							*				*		*	*
1-丙基-4-甲基-环己烷	C ₁₀ H ₂₀	140									*	*						
1-丙基-3-甲基-环己烷	C ₁₀ H ₂₀	140	*		*		*		*		*					*	*	*
1-丙基-2-甲基-环己烷	C ₁₀ H ₂₀	140	*		*								*	*		*		
癸烷	C ₁₀ H ₂₀	142									*			*				
十一烷	C ₁₁ H ₂₄	156				*					*			*			*	
(3,6-二甲基) 癸烷	C ₁₂ H ₂₆	170																
十二烷	C ₁₂ H ₂₆	170				*					*			*		*	*	
三甲基癸烷	C ₁₃ H ₂₈	184			*	*											*	*
2-甲基-6-乙基-癸烷	C ₁₃ H ₂₈	184							*									*
十三烷	C ₁₃ H ₂₈	184	*	*	*	*			*		*	*				*	*	*
壬烷基环戊烷	C ₁₄ H ₂₈	196			*	*												
十四烷	C ₁₄ H ₃₀	198	*		*	*			*		*		*	*			*	
十五烷	C ₁₅ H ₃₂	212	*		*	*					*		*	*			*	
十烷基环己烷	C ₁₆ H ₃₂	224	*								*				*			
1-壬烷基-2-丁烷基环丙烷	C ₁₆ H ₃₂	224			*	*			*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
十六烷	C ₁₆ H ₃₄	226	*	*	*	*			*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
十一烷基环己烷	C ₁₇ H ₃₄	238											*					
十七烷	C ₁₇ H ₃₆	240	*	*	*	*			*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
1-壬烷基-2-己烷基环丙烷	C ₁₈ H ₃₆	252											*				*	
十二烷基环己烷	C ₁₈ H ₃₆	252											*		*			
十八烷	C ₁₈ H ₃₈	254	*	*	*	*			*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
十三烷基环己烷	C ₁₉ H ₃₈	266																
十九烷	C ₁₉ H ₄₀	268	*	*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
十五烷基环戊烷	C ₂₀ H ₄₀	280							*		*	*						*
十四烷基环己烷	C ₂₀ H ₄₀	280	*	*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
二十烷	C ₂₀ H ₄₂	282	*	*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
十六烷基环戊烷	C ₂₁ H ₄₂	294							*	*	*	*						*
十五烷基环己烷	C ₂₁ H ₄₂	294	*		*				*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
二十一烷	C ₂₁ H ₄₄	296	*	*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
十七烷基环戊烷	C ₂₂ H ₄₄	308			*				*	*	*	*						*
十六烷基环己烷	C ₂₂ H ₄₄	308	*		*				*	*	*	*						*
二十二烷	C ₂₂ H ₄₆	310	*	*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
十八烷基环戊烷	C ₂₃ H ₄₆	322			*				*	*	*	*						*
十七烷基环己烷	C ₂₃ H ₄₆	322	*		*	*			*	*	*	*	*	*			*	*

化合物名称	分子式	分子量	B1	B1'	J1	Y1	Y1'	N1	B2	B2'	J2	J2'	Y2	Y2'	N2	N2'	P2	P2'
二十三烷	C ₂₃ H ₄₈	324	*	*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
十九烷基环戊烷	C ₂₄ H ₄₈	336				*			*	*	*	*						*
十八烷基环己烷	C ₂₄ H ₄₈	336		*		*	*		*	*	*	*				*		*
二十四烷	C ₂₄ H ₅₀	338	*	*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
二十烷基环戊烷	C ₂₅ H ₅₀	350				*					*							
十九烷基环己烷	C ₂₅ H ₅₀	350							*									
三十五烷	C ₂₅ H ₅₂	352	*	*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
二十烷基环己烷	C ₂₆ H ₅₂	364					*											
二十六烷	C ₂₆ H ₅₄	366	*	*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
二十七烷	C ₂₇ H ₅₆	380	*	*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
二十八烷	C ₂₈ H ₅₈	394	*	*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
二十九烷	C ₂₉ H ₆₀	408		*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
三十烷	C ₃₀ H ₆₂	422		*	*	*	*		*	*	*	*		*	*		*	*
三十一烷	C ₃₁ H ₆₄	436		*	*						*			*	*		*	*
三十二烷	C ₃₂ H ₆₆	450			*										*			
三十三烷	C ₃₃ H ₆₈	462			*													
高级脂肪烃					*											*		
烯烃																		
3,4,5-三甲基烯	C ₉ H ₁₈	126			*											*	*	
1-异丙基-4-甲基-3-环己烯	C ₁₀ H ₁₆	136					*		*							*	*	
1-异丙基-3-甲基-3-环己烯	C ₁₀ H ₁₆	136					*				*		*	*				
1-异丙基-4-乙基-2-环己烯	C ₁₀ H ₁₆	136		*	*	*	*		*	*	*			*		*	*	*
2,3,4,5-四甲基-1,4-己二烯	C ₁₀ H ₁₈	138												*		*	*	*
1-异丙基-2,2-二甲基-3-甲基环丙烷	C ₁₀ H ₁₈	138			*				*		*		*			*		*
3-乙基-1-辛烯	C ₁₀ H ₂₀	140									*		*					
2,2-二甲基-3-辛烯	C ₁₀ H ₂₀	140	*	*	*		*		*	*	*		*	*				*
3-甲基-2-壬烯	C ₁₀ H ₂₀	140			*		*		*	*						*	*	*
绿叶烯	C ₁₅ H ₂₄	204	*	*	*	*	*		*		*	*						*
角鲨烯	C ₃₀ H ₅₀	410									*	*						*
醇、酚																		
2-甲基-2,3-戊二醇	C ₆ H ₁₄ O ₂	118																
1-异丁基环己烷-2-醇	C ₁₀ H ₂₀ O	156							*					*				
二甲苯酚	C ₈ H ₁₀ O	122							*									
对羟基苯酚	C ₆ H ₆ O ₂	122							*	*		*	*	*	*	*	*	*
2,6-二叔丁基对甲苯酚	C ₁₅ H ₂₄ O	220	*	*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
2,4-二叔丁基邻甲苯酚	C ₁₅ H ₂₄ O	220			*		*		*	*		*	*	*	*	*	*	*
2,6-二叔丁基对甲苯酚	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	234	*			*	*				*							
2,6-二叔丁基对乙氧基苯酚	C ₁₆ H ₂₄ O ₂	248															*	
2,4,6-三叔丁基苯酚	C ₁₈ H ₃₀ O	262																
酸																		
丁酸	C ₄ H ₈ O ₂	88			*		*		*	*		*	*	*	*	*	*	*
戊酸	C ₅ H ₁₀ O ₂	102			*		*		*		*	*	*	*	*	*	*	*
己酸	C ₆ H ₁₂ O ₂	116			*				*	*		*	*	*	*	*	*	*
庚酸	C ₇ H ₁₄ O ₂	130							*	*		*	*	*	*	*	*	*
辛酸	C ₈ H ₁₆ O ₂	144	*	*		*			*	*		*	*	*	*	*	*	*
壬酸	C ₉ H ₁₈ O ₂	158	*	*		*			*	*		*	*	*	*	*	*	*
癸酸	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172	*	*		*			*	*		*	*	*	*	*	*	*
十二酸	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200			*	*	*		*		*		*	*	*	*	*	*
十三酸	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	214				*												
十四酸	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228				*												
十五酸	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	242				*	*		*	*		*	*	*	*	*	*	*

化合物名称	分子式	分子量	B1	B1'	J1	Y1	Y1'	N1	B2	B2'	J2	J2'	Y2	Y2'	N2	N2'	P2	P2'
十六酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	*		*	*	*											
十七酸	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270					*											
十八酸	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284				*												
苯甲酸	C ₇ H ₆ O ₂	122			*							*	*		*			*
对异丁基苯甲酸	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	178														*		
酯																		
邻苯二甲酸内酯	C ₈ H ₆ O ₂	134										*	*		*	*		
苯甲酸甲酯	C ₈ H ₈ O ₂	136																
磷酸三丁酯	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P	266				*			*				*					*
间苯二甲酸二甲酯	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	194																
己二酸二甲酯	C ₈ H ₁₄ O ₄	174																
醋精(乙酸甘油酯)	C ₇ H ₁₂ O ₅	176				*							*	*				*
甲氯酸异辛酯	C ₉ H ₁₇ O ₂ Cl	192																
异丙酸-2,2-二甲基-1-(2-羟基-1-异丙基)丙酯	C ₁₂ H ₂₄ O ₃	216		*	*	*	*		*				*	*				
十六酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270			*		*		*	*	*	*	*	*				*
十四酸异丙酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270			*		*		*	*	*	*	*	*				*
邻苯二甲酸二(异)丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
对苯二甲酸二异丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278		*					*								*	
邻苯二甲酸二丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	*	*	*	*	*	*	*	**	*	*	*	*	*	*	*	*
十六酸乙酯	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284																
十六酸异丙酯	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	298															*	
十八酸甲酯	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	298				*					*							
十六酸丁酯	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	312																
罗汉松酸甲酯	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	314					*											
三苯磷酸酯(TPP)	C ₁₈ H ₁₅ O ₄ P	326	*															
邻苯二甲酸二己酯	C ₂₀ H ₃₀ O ₄	334		*											*			
油酸二乙基酯	C ₂₂ H ₄₂ O ₄	370			*	*	*	*	*				*					
二十四酸甲酯	C ₂₅ H ₅₀ O ₂	382																
邻苯二甲酸二异辛酯	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390	*	*		*	*	*							*		*	
单环芳烃																		
苯胺	C ₆ H ₇ N	93			*		*											
乙烯苯	C ₈ H ₈	104			*				*	*	*			??			*	*
间二甲苯	C ₈ H ₁₀	106			*		*				*							
邻二甲苯	C ₈ H ₁₀	106			*		*				*					*		
对二甲苯	C ₈ H ₁₀	106			*				*	*	*					*	*	*
乙苯	C ₈ H ₁₀	106							*		*		*	*		*	*	*
丙烯苯	C ₉ H ₁₀	118				*					*							
环丙烷苯	C ₉ H ₁₀	118					*										*	
异丙基苯	C ₉ H ₁₂	120			*	*			*		*			*			*	
三甲苯	C ₉ H ₁₂	120	*		*	*	*	*	*		*		*	*	*	*	*	*
对乙基甲苯	C ₉ H ₁₂	120			*	*	*											
二甲基乙烯苯	C ₁₀ H ₁₂	132			*	*	*		*		*	*	*	*	*	*	*	*
甲基苯并环戊烷	C ₁₀ H ₁₂	132				*					*			*				
1,2,3,4-四甲苯	C ₁₀ H ₁₄	134	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
1,2,3,5-四甲苯	C ₁₀ H ₁₄	134	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
1-乙基-2,6-二甲基苯	C ₁₀ H ₁₄	134		*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
1-乙基-2,3-二甲基苯	C ₁₀ H ₁₄	134	*	*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
1-乙基-2,4-二甲基苯	C ₁₀ H ₁₄	134			*	*					*		*	*	*	*	*	*
1-乙基-3,5-二甲基苯	C ₁₀ H ₁₄	134	*		*				*		*		*	*	*	*	*	*
邻二乙基苯	C ₁₀ H ₁₄	134			*						*							
对二乙基苯	C ₁₀ H ₁₄	134			*	*	*						*		*	*	*	*
邻丙基甲苯	C ₁₀ H ₁₄	134	*		*	*	*		*		*		*	*			*	

化合物名称	分子式	分子量	B1	B1'	J1	Y1	Y1'	N1	B2	B2'	J2	J2'	Y2	Y2'	N2	N2'	P2	P2'
间丙基甲苯	C ₁₀ H ₁₄	134	*			*	*		*		*					*	*	*
异丙基甲苯	C ₁₀ H ₁₄	134	*			*			*		*		*	*		*	*	*
四碳烷基苯	C ₁₀ H ₁₄	134			*	*	*		*	*	*	*		*		*		*
8,8-二甲基-1,2-苯并环戊烷	C ₁₁ H ₁₄	146	*	*	*	*	*		*	*	*		*	*		*	*	*
1,7-二甲基-1,2-苯并环戊烷	C ₁₁ H ₁₄	146		*	*	*	*				*		*	*	*	*	*	
对异丁基甲苯	C ₁₁ H ₁₆	148		*	*	*	*		*	*	*			*		*	*	
对叔丁基甲苯	C ₁₁ H ₁₆	148				*	*							*				*
1,4-二乙基-2-甲基苯	C ₁₁ H ₁₆	148				*	*		*	*			*	*	*			
对异丙基乙基苯	C ₁₁ H ₁₆	148		*		*												
间异丙基乙基苯	C ₁₁ H ₁₆	148			*	*	*				*		*					
1-乙基-2,3,4-三甲基苯	C ₁₁ H ₁₆	148				*	*											
1-乙基-2,4,5-三甲基苯	C ₁₁ H ₁₆	148		*		*			*		*		*	*				*
1,2,3,4,5-五甲基苯	C ₁₁ H ₁₆	148		*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
1-异丙基-3,5-二甲基苯	C ₁₁ H ₁₆	148				*												
叔丁基甲苯	C ₁₁ H ₁₆	148			*													
五碳烷基苯	C ₁₁ H ₁₆	148		*	*		*		*	*	*							
九烷基苯	C ₁₅ H ₂₄	204											*					
十烷基苯	C ₁₆ H ₂₆	218											*					
十一烷基苯	C ₁₇ H ₂₈	232							*		*		*				*	
十二烷基苯	C ₁₈ H ₃₀	246							*		*		*		*			
十三烷基苯	C ₁₉ H ₃₂	260				*			*		*		*		*			
多环芳烃																		
萘	C ₁₀ H ₈	128		*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
α-甲基萘	C ₁₁ H ₁₀	142	*	*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
β-甲基萘	C ₁₁ H ₁₀	142		*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
乙烯基萘	C ₁₁ H ₁₀	142				*												
蒽	C ₁₂ H ₈	152			*				*		*							
二苯环丁烷	C ₁₂ H ₈	152		*		*								*				*
二联苯	C ₁₂ H ₁₀	154			*		*											
乙烯基萘	C ₁₂ H ₁₀	154		*	*				*	*	*			*	*			
二甲基萘	C ₁₂ H ₁₂	156	*	*	*	*	*		*	*	*		*	*	*	*		*
乙基萘	C ₁₂ H ₁₂	156		*	*										*			
蒽	C ₁₃ H ₁₀	166		*	*								*					
胺蒽	C ₁₂ H ₉ N	167		*														
乙氧萘	C ₁₂ H ₉ N	167			*													
甲基二联苯	C ₁₃ H ₁₂	168		*							*			*				
氧蒽	C ₁₂ H ₈ O	168		*	*				*		*			*				*
三甲基萘	C ₁₃ H ₁₄	170		*	*						*							
蒽	C ₁₄ H ₁₀	178		*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*		*
菲	C ₁₄ H ₁₀	178		*	*				*				*					
甲基蒽	C ₁₄ H ₁₂	180		*							*							
甲基氧蒽	C ₁₃ H ₁₀ O	182		*	*				*		*							
二甲基二联苯	C ₁₄ H ₁₄	182											*	*			*	
蒽	C ₁₂ H ₈ S	184		*					*									*
苯并(def)蒽	C ₁₅ H ₁₀	190		*		*				*	*		*					
甲基蒽	C ₁₅ H ₁₂	192		*	*	*			*	*			*					*
甲基菲 (多种异构体)	C ₁₅ H ₁₂	192		*	*	*			*	*	*		*	*				*
芘	C ₁₆ H ₁₀	202	*	*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
萤蒽	C ₁₆ H ₁₀	202	*	*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
苯基萘	C ₁₆ H ₁₂	204		*	*	*			*		*		*					*
二氢芘	C ₁₆ H ₁₂	204		*									*				*	
二甲基菲 (多种异构体)	C ₁₆ H ₁₄	206		*	*	*			*	*	*		*	*			*	*
二甲基蒽	C ₁₆ H ₁₄	206		*					*		*		*					

化合物名称	分子式	分子量	B1	B1'	J1	Y1	Y1'	N1	B2	B2'	J2	J2'	Y2	Y2'	N2	N2'	P2	P2'
乙基萘	C ₁₆ H ₁₄	206		*							*							
二苯基环丁烷	C ₁₆ H ₁₆	208		*														
六氢茚	C ₁₆ H ₁₆	208		*									*	*			*	
1,2,3-三甲基-4-丙烯基萘	C ₁₆ H ₁₈	210																
二乙基二联苯	C ₁₆ H ₁₈	210																
四甲基二联苯	C ₁₆ H ₁₈	210							*		*	*						
二异丙基萘	C ₁₆ H ₂₀	212							*		*							
甲基萘萘	C ₁₇ H ₁₂	216		*	*								*				*	*
甲基茚	C ₁₇ H ₁₂	216		*	*	*			*	*	*		*	*			*	*
苯并b芴	C ₁₇ H ₁₂	216		*	*	*			*	*			*				*	*
苯并a芴	C ₁₇ H ₁₂	216		*		*			*	*	*	*	*	*				*
苯并c芴	C ₁₇ H ₁₂	216		*	*	*			*	*	*	*	*	*				*
苯并氧芴(1)	C ₁₆ H ₁₀ O	218		*					*	*	*			*				*
苯并氧芴(2)	C ₁₆ H ₁₀ O	218		*					*									*
苯并(k)氧杂萘	C ₁₆ H ₁₀ O	218		*					*		*			*				*
三甲基菲	C ₁₇ H ₁₆	220							*	*	*							
苯并[ghi]萘萘	C ₁₈ H ₁₀	226		*	*	*	*		*	*			*	*	*	*	*	*
屈	C ₁₈ H ₁₂	228		*														
苯并[e]菲	C ₁₈ H ₁₂	228																
苯并[i]菲	C ₁₈ H ₁₂	228	*			*	*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
苯并[a]萘	C ₁₈ H ₁₂	228		*	*	*	*		*	*	*	*	*	*			*	*
丁省	C ₁₈ H ₁₂	228			*								*				*	
3,4-二氢环戊烯并[cd]茚	C ₁₈ H ₁₂	228	*	*														
二甲基茚	C ₁₈ H ₁₄	230		*							*							
四甲基菲	C ₁₉ H ₁₈	234									*	*	*					
苯并硫芴	C ₁₆ H ₁₀ S	234		*					*		*							
甲基屈	C ₁₉ H ₁₄	242		*	*	*	*		*	*	*	*	*	*			*	*
甲基苯并[i]菲	C ₁₉ H ₁₄	242		*		*			*								*	*
甲基苯并[a]萘	C ₁₉ H ₁₄	242		*													*	
k-苯并萘萘	C ₂₀ H ₁₂	252	*	*	*	*	*		*	*	*	*	*	*			*	*
j-苯并萘萘	C ₂₀ H ₁₂	252		*		*			*	*	*	*	*	*			*	*
b-苯并萘萘	C ₂₀ H ₁₂	252		*					*	*	*	*	*	*			*	
苯并[a]茚	C ₂₀ H ₁₂	252		*	*	*			*	*			*				*	*
苯并[e]茚	C ₂₀ H ₁₂	252		*	*				*	*			*	*			*	
花	C ₂₀ H ₁₂	252		*	*				*	*			*	*			*	
二氢苯并(a)茚	C ₂₀ H ₁₄	254		*					*		*						*	
苯联萘/菲	C ₂₀ H ₁₄	254		*	*	*			*		*	*	*	*			*	*
二联萘	C ₂₀ H ₁₄	254		*	*				*		*		*	*			*	
茚并[2,1-b]菲	C ₂₁ H ₁₄	266		*	*	*			*		*	*	*	*			*	*
茚并[2,1-a]菲	C ₂₁ H ₁₄	266		*	*	*			*		*	*	*	*			*	*
甲基花	C ₂₁ H ₁₄	266		*	*				*		*		*	*			*	*
苯并[ghi]花	C ₂₂ H ₁₂	276		*	*	*			*	*	*	*	*	*			*	*
茚并[1,2,3-cd]茚	C ₂₂ H ₁₂	276		*	*	*			*	*	*	*	*	*			*	*
二苯并屈	C ₂₂ H ₁₂	276		*	*				*	*		*	*	*			*	*
茚并萘萘	C ₂₂ H ₁₂	276			*	*							*				*	
二苯并萘	C ₂₂ H ₁₄	278		*					*		*			*			*	*
戊省	C ₂₂ H ₁₄	278		*					*					*			*	
二苯并菲	C ₂₂ H ₁₄	278		*										*			*	
叠苯	C ₂₄ H ₁₂	300															*	
四联苯1	C ₂₄ H ₁₈	306			*				*	*	*	*	*	*			*	*
四联苯2	C ₂₄ H ₁₈	306																
醛、酮																		
苯甲醛(安息香醛)	C ₇ H ₆ O	106					*		*	*			*					

化合物名称	分子式	分子量	B1	B1'	J1	Y1	Y1'	N1	B2	B2'	J2	J2'	Y2	Y2'	N2	N2'	P2	P2'
吡庚因酮	C ₆ H ₁₁ ON	113							*			*	*	*	*	*		*
苯乙酮	C ₈ H ₈ O	120			*				*	*	*			*		*		*
水杨醇(邻羟基苯醛)	C ₇ H ₆ O ₂	122							*			*	*	*				
壬醛	C ₉ H ₁₈ O	142			*	*	*		*	*				*			*	
壬酮	C ₉ H ₁₈ O	142		*	*				*					*	*			
癸醛	C ₁₀ H ₂₀ O	156							*								*	
十三醛	C ₁₃ H ₂₆ O	198				*											*	
萘并吡喃二酮	C ₁₂ H ₆ O ₃	198				*												
9,10-蒽二酮	C ₁₄ H ₈ O ₂	208				*												
2,6-二叔丁基苯醌	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	220		*	*		*										*	
苯并蒽二酮	C ₁₈ H ₁₀ O ₂	258				*												
1,5,9,13-四甲基-十四酮	C ₁₈ H ₃₆ O	268	*			*	*			*	*							
含氮化合物																		
吡啶	C ₅ H ₅ N	79					*		*	*			*					
二甲基乙酰胺	C ₄ H ₉ ON	87								*					*			
氨基嘧啶	C ₄ H ₅ N ₃	95																
M-吡咯	C ₅ H ₅ ON	99					*		*	*			*		*		*	
二甲基吡啶	C ₇ H ₉ N	107					*											
亚硝基吗啉	C ₄ H ₈ O ₂ N ₂	116			*													
二甲基尿素	C ₅ H ₁₂ ON ₂	116																
噻啉	C ₉ H ₇ N	129							*	*		*	*	*				*
苯并异噻唑	C ₇ H ₅ NS	135		*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
甲基噻啉	C ₁₀ H ₉ N	143								*								*
米噻斯明	C ₉ H ₁₀ N ₂	146																
甲氧基苯基月亏	C ₈ H ₉ O ₂ N	151																
二吡啶	C ₁₀ H ₈ N ₂	156																
二甲基噻啉	C ₁₁ H ₁₁ N	157								*								*
甲基基吡咯	C ₁₁ H ₁₁ N	157								*								
尼古丁	C ₁₀ H ₁₄ N ₂	162																
三甲基噻啉	C ₁₂ H ₁₃ N	171																
五甲基二乙撑三胺	C ₉ H ₂₃ N ₃	173																
p-二甲乙基三胺	C ₁₂ H ₁₇ ON	191	*		*													

备注：浦东新区采样点 2000 年 11 月由于采样器未到位，无数据

附件 2-1 2001 年 3 月-4 月³和 2001 年 7 月⁴上海市大气 PM_{2.5} 中的可溶有机物种类

化合物名称	分子式	分子 量	B3	B3'	J3	J3'	Y3	Y3'	N3	N3'	P3	P3'	B4	B4'	J4	J4'	Y4	Y4'	N4	P4	P4'
烷烃																					
1-异丙基-2,2-二甲基-3-甲基-环丙烷	C ₁₀ H ₂₀	140		*	*	*			*	*	*	*		*	*	*			*	*	*
1-丙基-4-甲基-环己烷	C ₁₀ H ₂₀	140																			*
1-丙基-3-甲基-环己烷	C ₁₀ H ₂₀	140		*	*	*				*	*								*		
1-丙基-2-甲基-环己烷	C ₁₀ H ₂₀	140	*		*	*			*	*		*		*	*	*			*	*	*
癸烷	C ₁₀ H ₂₀	142			*		*				*										
十一烷	C ₁₁ H ₂₄	156	*		*		*	*	*		*			*	*	*					
(3,6-二甲基) 癸烷	C ₁₂ H ₂₆	170															*				
十二烷	C ₁₂ H ₂₆	170	*		*		*		*		*	*		*		*					
三甲基癸烷	C ₁₃ H ₂₈	184		*				*							*		*	*	*	*	*
2-甲基-6-乙基-癸烷	C ₁₃ H ₂₈	184	*					*						*	*	*		*		*	
十三烷	C ₁₃ H ₂₈	184	*		*		*		*		*			*							
壬烷基环戊烷	C ₁₄ H ₂₈	196		*	*			*			*			*							
十四烷	C ₁₄ H ₃₀	198	*		*		*	*	*		*	*		*	*	*	*	*	*	*	*
十五烷	C ₁₅ H ₃₂	212	*		*		*	*			*			*	*	*	*	*	*	*	*
十烷基环己烷	C ₁₆ H ₃₂	224		*												*					
1-壬烷基-2-丁烷基环丙烷	C ₁₆ H ₃₂	224		*											*				*	*	*
十六烷	C ₁₆ H ₃₄	226	*		*	*	*	*	*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*
十一烷基环己烷	C ₁₇ H ₃₄	238									*							*			
十七烷	C ₁₇ H ₃₆	240	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*
1-壬烷基-2-己烷基环丙烷	C ₁₈ H ₃₆	252		*		*									*	*	*	*	*		
十二烷基环己烷	C ₁₈ H ₃₆	252						*													
十八烷	C ₁₈ H ₃₈	254	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*
十三烷基环己烷	C ₁₉ H ₃₈	266																*			
十九烷	C ₁₉ H ₄₀	268	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*
十五烷基环戊烷	C ₂₀ H ₄₀	280																			
十四烷基环己烷	C ₂₀ H ₄₀	280																			
二十烷	C ₂₀ H ₄₂	282	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*
十六烷基环戊烷	C ₂₁ H ₄₂	294										*									
十五烷基环己烷	C ₂₁ H ₄₂	294			*	*	*					*									
二十一烷	C ₂₁ H ₄₄	296	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*
十七烷基环戊烷	C ₂₂ H ₄₄	308		*	*	*	*	*			*	*									
十六烷基环己烷	C ₂₂ H ₄₄	308		*		*	*			*	*										
二十二烷	C ₂₂ H ₄₆	310	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*
十八烷基环戊烷	C ₂₃ H ₄₆	322		*	*	*	*	*			*	*									
十七烷基环己烷	C ₂₃ H ₄₆	322		*		*		*			*	*									
二十三烷	C ₂₃ H ₄₈	324	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*
十九烷基环戊烷	C ₂₄ H ₄₈	336			*	*	*				*	*									
十八烷基环己烷	C ₂₄ H ₄₈	336																			
二十四烷	C ₂₄ H ₅₀	338	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*
二十烷基环戊烷	C ₂₅ H ₅₀	350																			
十九烷基环己烷	C ₂₅ H ₅₀	350																			
二十五烷	C ₂₅ H ₅₂	352	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*		*	*			*	*	*	*
二十烷基环己烷	C ₂₆ H ₅₂	364																			
二十六烷	C ₂₆ H ₅₄	366	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*		*	*			*	*	*	*
二十七烷	C ₂₇ H ₅₆	380	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*
二十八烷	C ₂₈ H ₅₈	394	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*
二十九烷	C ₂₉ H ₆₀	408	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*

化合物名称	分子式	分子量	B3	B3'	J3	J3'	Y3	Y3'	N3	N3'	P3	P3'	B4	B4'	J4	J4'	Y4	Y4'	N4	P4	P4'
三十烷	C ₃₀ H ₆₂	422	*	*	*	*	*	*			*	*			*		*		*	*	*
三十一烷	C ₃₁ H ₆₄	436	*	*	*	*	*	*			*	*			*	*	*		*	*	*
三十二烷	C ₃₂ H ₆₆	450	*				*				*			*						*	*
三十三烷	C ₃₃ H ₆₈	462					*													*	*
高级脂肪烃				*												*				*	
烯烃																					
3,4,5-三甲基己烯	C ₉ H ₁₈	126																			
1-异丙烯基-4-甲基-3-环己烯	C ₁₀ H ₁₆	136																			
1-异丙烯基-3-甲基-3-环己烯	C ₁₀ H ₁₆	136						*													
1-异丙基-4-乙基-2-环己烯	C ₁₀ H ₁₆	136	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
2,3,4,5-四甲基-1,4-己二烯	C ₁₀ H ₁₈	138	*		*	*			*	*	*	*		*				*	*	*	*
1-异丙烯基-2,2-二甲基-3-甲基-环丙烷	C ₁₀ H ₁₈	138		*		*			*	*	*					*				*	*
3-乙基-1-辛烯	C ₁₀ H ₂₀	140		*																	
2,2-二甲基-3-辛烯	C ₁₀ H ₂₀	140	*	*		*			*		*										
3-甲基-2-壬烯	C ₁₀ H ₂₀	140				*															
绿叶烯	C ₁₅ H ₂₄	204	*		*		*		*	*	*										
角鲨烯	C ₃₀ H ₅₀	410																			
醇、酚																					
2-甲基-2,3-戊二醇	C ₆ H ₁₄ O ₂	118		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*						*	
1-异丁基环己烷-2-醇	C ₁₀ H ₂₀ O	156																			
二甲苯酚	C ₈ H ₁₀ O	122																			
对磷酸基苯酚	C ₆ H ₇ O ₄ P	174		*	*	*					*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
2,6-二叔丁基对甲苯酚	C ₁₅ H ₂₄ O	220	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
2,4-二叔丁基邻甲苯酚	C ₁₅ H ₂₄ O	220				*														*	
2,6-二叔丁基对甲酚苯酚	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	234																			
2,6-二叔丁基对乙酚苯酚	C ₁₆ H ₂₄ O ₂	248																			
2,4,6-三叔丁基苯酚	C ₁₈ H ₃₀ O	262		*			*				*										
酸																					
丁酸	C ₄ H ₈ O ₂	88																			
戊酸	C ₅ H ₁₀ O ₂	102								*											
己酸	C ₆ H ₁₂ O ₂	116																			
庚酸	C ₇ H ₁₄ O ₂	130																			
辛酸	C ₈ H ₁₆ O ₂	144																			
壬酸	C ₉ H ₁₈ O ₂	158	*																	*	*
癸酸	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172															*				
十二酸	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200																			
十三酸	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	214																			
十四酸	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228																			
十五酸	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	242																	*		
十六酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256				*															
十七酸	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270																			
十八酸	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284																			
苯甲酸	C ₇ H ₆ O ₂	122																			
酯																					
对异丁基苯甲酸	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	178																			
邻苯二甲酸内酯	C ₈ H ₆ O ₂	134																			*
苯甲酸甲酯	C ₈ H ₈ O ₂	136												*	*						
磷酸三丁酯	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P	266		*	*	*	*	*	*				*			*	*	*	*	*	*
间苯二甲酸二甲酯	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	194	*		*	*	*	*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*	*
己二酸二甲酯	C ₈ H ₁₄ O ₄	174									*										

化合物名称	分子式	分子量	B3	B3'	J3	J3'	Y3	Y3'	N3	N3'	P3	P3'	B4	B4'	J4	J4'	Y4	Y4'	N4	P4	P4'
醇精 (乙酸甘油酯)	C ₇ H ₁₂ O ₅	176																			
甲氯酸异辛酯	C ₉ H ₁₇ O ₂ Cl	192	*		*		*	*		*	*	*									
异丙酸-2,2-二甲基-1-(2-羟基-1-异丙基)丙酯	C ₁₂ H ₂₄ O ₃	216				*													*	*	*
十六酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	*					*		*		*									
十四酸异丙酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270										*									
邻苯二甲酸二(异)丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	*			*		*		*		*		*	*	*	*	*	*	*	*
对苯二甲酸二异丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278			*					*	*				*	*	*	*	*	*	*
邻苯二甲酸二丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	*		*	*	*	*	*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*
十六酸乙酯	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284										*									
十六酸异丙酯	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	298	*																		
十八酸甲酯	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	298	*					*				*									
十六酸丁酯	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	312	*																		
罗汉松酸甲酯	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	314										*									
三苯磷酸酯(TPP)	C ₁₈ H ₁₅ O ₄ P	326																			
邻苯二甲酸二己酯	C ₂₀ H ₃₀ O ₄	334																			
油酸二乙基酯	C ₂₂ H ₄₂ O ₄	370											*								
二十四酸甲酯	C ₂₅ H ₅₀ O ₂	382										*									
邻苯二甲酸二异辛酯	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390			*		*	*	*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*
单环芳烃																					
苯胺	C ₆ H ₇ N	93	*		*					*	*									*	
乙烯苯	C ₈ H ₈	104																		*	
间二甲苯	C ₈ H ₁₀	106																			
邻二甲苯	C ₈ H ₁₀	106																			
对二甲苯	C ₈ H ₁₀	106			*	*	*	*	*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*
乙苯	C ₈ H ₁₀	106			*	*	*	*	*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*
丙烯苯	C ₉ H ₁₀	118																			
环丙烷苯	C ₉ H ₁₀	118																			
异丙基苯	C ₉ H ₁₂	120																			
三甲苯	C ₉ H ₁₂	120	*		*		*	*		*	*			*	*						
对乙基甲苯	C ₉ H ₁₂	120											*								
二甲基乙烯苯	C ₁₀ H ₁₂	132	*								*				*						
甲基苯并环戊烷	C ₁₀ H ₁₂	132																			
1,2,3,4-四甲苯	C ₁₀ H ₁₄	134	*		*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
1,2,3,5-四甲苯	C ₁₀ H ₁₄	134	*		*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
1-乙基-2,6-二甲基苯	C ₁₀ H ₁₄	134	*		*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
1-乙基-2,3-二甲基苯	C ₁₀ H ₁₄	134	*		*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
1-乙基-2,4-二甲基苯	C ₁₀ H ₁₄	134			*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
1-乙基-3,5-二甲基苯	C ₁₀ H ₁₄	134	*		*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
邻二乙基苯	C ₁₀ H ₁₄	134					*	*	*	*	*	*									
对二乙基苯	C ₁₀ H ₁₄	134	*		*		*	*	*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*
邻丙基甲苯	C ₁₀ H ₁₄	134	*		*		*	*	*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*
间丙基甲苯	C ₁₀ H ₁₄	134	*		*		*	*	*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*
异丙基甲苯	C ₁₀ H ₁₄	134	*		*		*	*	*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*
四碳烷基苯	C ₁₀ H ₁₄	134																			
8,8-二甲基-1,2-苯并环戊烷	C ₁₁ H ₁₄	146	*		*		*	*	*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*
1,7-二甲基-1,2-苯并环戊烷	C ₁₁ H ₁₄	146	*		*		*	*	*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*
对叔丁基甲苯	C ₁₁ H ₁₆	148	*		*		*	*	*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*
对叔丁基甲苯	C ₁₁ H ₁₆	148	*		*		*	*	*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*
1,4-二乙基-2-甲基苯	C ₁₁ H ₁₆	148			*				*	*	*	*									
对异丙基乙基苯	C ₁₁ H ₁₆	148					*	*	*	*	*	*									
间异丙基乙基苯	C ₁₁ H ₁₆	148	*		*		*	*	*	*	*	*									
1-乙基-2,3,4-三甲基苯	C ₁₁ H ₁₆	148					*	*	*	*	*	*					*	*	*	*	*
1-乙基-2,4,5-三甲基苯	C ₁₁ H ₁₆	148	*		*		*	*	*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*

化合物名称	分子式	分子量	B3	B3'	J3	J3'	Y3	Y3'	N3	N3'	P3	P3'	B4	B4'	J4	J4'	Y4	Y4'	N4	P4	P4'
1,2,3,4,5-五甲基苯	C ₁₁ H ₁₆	148	*		*		*	*	*	*	*					*	*			*	
1-异丙基-3,5-二甲基苯	C ₁₁ H ₁₆	148																			
叔丁基甲苯	C ₁₁ H ₁₆	148					*	*	*					*	*						
五碳烷基苯	C ₁₁ H ₁₆	148																			
九烷基苯	C ₁₅ H ₂₄	204																			
十烷基苯	C ₁₆ H ₂₆	218																			
十一烷基苯	C ₁₇ H ₂₈	232																			
十二烷基苯	C ₁₈ H ₃₀	246																			
十三烷基苯	C ₁₉ H ₃₂	260													*	*		*			*
多环芳烃																					
萘	C ₁₀ H ₈	128	*		*			*		*	*		*	*	*	*	*	*	*	*	*
α-甲基萘	C ₁₁ H ₁₀	142	*		*		*	*		*	*	*			*	*	*	*	*	*	*
β-甲基萘	C ₁₁ H ₁₀	142	*		*		*	*		*	*		*	*	*	*	*	*	*	*	*
乙烯基萘	C ₁₁ H ₁₀	142											*								
萘烯	C ₁₂ H ₈	152	*																		
二苯环丁烷	C ₁₂ H ₈	152						*							*			*			
二联苯	C ₁₂ H ₁₀	154																			
乙烯萘	C ₁₂ H ₁₀	154							*												
二甲基萘	C ₁₂ H ₁₂	156	*		*		*	*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*	*
乙基萘	C ₁₂ H ₁₂	156						*					*				*				
芴	C ₁₃ H ₁₀	166			*		*	*		*					*						*
胺芴	C ₁₂ H ₉ N	167																			
乙氧萘	C ₁₂ H ₉ N	167																			
甲基二联苯	C ₁₃ H ₁₂	168																			
氧芴	C ₁₂ H ₈ O	168	*				*														
三甲基萘	C ₁₃ H ₁₄	170					*		*				*	*			*	*			
蒽	C ₁₄ H ₁₀	178	*		*		*	*	*	*			*	*			*	*			
菲	C ₁₄ H ₁₀	178	*				*								*	*				*	
甲基芴	C ₁₄ H ₁₂	180																			
甲基氧芴	C ₁₃ H ₁₀ O	182																			
二甲基二联苯	C ₁₄ H ₁₄	182																			
硫芴	C ₁₂ H ₈ S	184																			
苯并(def)芴	C ₁₄ H ₁₀	190					*		*												
甲基蒽	C ₁₅ H ₁₂	192	*		*		*	*	*	*	*		*	*	*		*				
甲基菲 (多种异构体)	C ₁₅ H ₁₂	192	*		*		*	*	*	*	*		*	*	*		*		*		*
花	C ₁₆ H ₁₀	202	*		*		*	*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*	*
萤蒽	C ₁₆ H ₁₀	202	*		*		*	*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*	*
苯基萘	C ₁₆ H ₁₂	204	*		*		*	*	*	*	*		*	*	*		*				
二氢花	C ₁₆ H ₁₂	204							*												
二甲基菲 (多种异构体)	C ₁₆ H ₁₄	206			*								*	*	*		*				
二甲基蒽	C ₁₆ H ₁₄	206													*			*			
乙基蒽	C ₁₆ H ₁₄	206													*			*			
二苯基环丁烷	C ₁₆ H ₁₆	208																			
六氢花	C ₁₆ H ₁₆	208																			
1,2,3-三甲基-4-丙烯基萘	C ₁₆ H ₁₈	210											*	*							
二乙基二联苯	C ₁₆ H ₁₈	210			*		*	*	*	*					*						
四甲基二联苯	C ₁₆ H ₁₈	210																			*
二异丙基萘	C ₁₆ H ₂₀	212																			
甲基萤蒽	C ₁₇ H ₁₂	216	*		*		*	*					*	*	*						
甲基花	C ₁₇ H ₁₂	216	*		*		*			*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
苯并b芴	C ₁₇ H ₁₂	216	*		*		*		*	*	*		*	*	*		*	*	*	*	*
苯并a芴	C ₁₇ H ₁₂	216			*		*			*	*		*	*	*						*
苯并c芴	C ₁₇ H ₁₂	216			*		*			*	*						*				*

化合物名称	分子式	分子量	B3	B3'	J3	J3'	Y3	Y3'	N3	N3'	P3	P3'	B4	B4'	J4	J4'	Y4	Y4'	N4	P4	P4'
苯并氧芴(1)	C ₁₆ H ₁₀ O	218		*			*	*			*										
苯并氧芴(2)	C ₁₆ H ₁₀ O	218	*																		
苯并(kh)氧杂蒽	C ₁₆ H ₁₀ O	218					*														
三甲苯菲	C ₁₇ H ₁₆	220																			
苯并[ghi]萤蒽	C ₁₈ H ₁₀	226	*		*		*	*		*	*		*	*	*	*	*	*	*	*	*
屈	C ₁₈ H ₁₂	228	*		*		*						*		*	*	*				
苯并[c]菲	C ₁₈ H ₁₂	228	*						*				*	*	*	*	*			*	
苯并[fi]菲	C ₁₈ H ₁₂	228	*	*	*		*	*		*	*							*			
苯并[a]蒽	C ₁₈ H ₁₂	228		*			*		*		*				*	*	*				
丁省	C ₁₈ H ₁₂	228	*															*		*	
3,4-二氢环戊烯并[cd]芘	C ₁₈ H ₁₂	228								*											
二甲苯花	C ₁₈ H ₁₄	230																			
四甲基菲	C ₁₉ H ₁₈	234																			
苯并硫芴	C ₁₆ H ₁₀ S	234	*				*														
甲基屈	C ₁₉ H ₁₄	242	*		*		*	*			*		*	*	*	*	*	*			
甲基苯并[i]菲	C ₁₉ H ₁₄	242	*		*						*										
甲基苯并[a]蒽	C ₁₉ H ₁₄	242	*				*	*		*	*		*	*	*	*	*	*	*	*	*
k-苯并萤蒽	C ₂₀ H ₁₂	252	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
j-苯并萤蒽	C ₂₀ H ₁₂	252	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
b-苯并萤蒽	C ₂₀ H ₁₂	252	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
苯并[a]芘	C ₂₀ H ₁₂	252	*	*	*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
苯并[c]芘	C ₂₀ H ₁₂	252	*				*	*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
花	C ₂₀ H ₁₂	252	*		*		*			*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
二氢苯并(a)芘	C ₂₀ H ₁₄	254	*		*		*			*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
苯联萘/菲	C ₂₀ H ₁₄	254		*		*	*			*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
二联萘	C ₂₀ H ₁₄	254	*																		
蒽并[2,1-b]菲	C ₂₁ H ₁₄	266	*				*						*	*	*	*	*	*	*	*	*
蒽并[2,1-a]菲	C ₂₁ H ₁₄	266	*										*	*	*	*	*	*	*	*	*
甲基花	C ₂₁ H ₁₄	266												*							
苯并[ghi]芘	C ₂₂ H ₁₂	276	*		*		*			*	*		*	*	*	*	*	*	*	*	*
蒽并[1,2,3-cd]芘	C ₂₂ H ₁₂	276	*		*		*	*		*	*		*	*	*	*	*	*	*	*	*
二苯并屈	C ₂₂ H ₁₂	276											*	*	*	*	*	*	*	*	*
蒽并萤蒽	C ₂₂ H ₁₂	276	*		*		*			*	*						*	*	*	*	*
二苯并蒽	C ₂₂ H ₁₄	278						*					*	*							
戊省	C ₂₂ H ₁₄	278																			
二苯并菲	C ₂₂ H ₁₄	278	*																		
晕苯	C ₂₄ H ₁₂	300																			
四联苯1	C ₂₄ H ₁₈	306		*		*				*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
四联苯2	C ₂₄ H ₁₈	306	*																	*	
醛、酮																					
苯甲醛(安息香醛)	C ₇ H ₆ O	106																			
呋庚因酮	C ₆ H ₁₁ ON	113	*		*	*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
苯乙酮	C ₈ H ₈ O	120					*	*			*										
水杨醛(邻羟基苯醛)	C ₇ H ₆ O ₂	122																			
壬醛	C ₉ H ₁₈ O	142													*	*					
壬酮	C ₉ H ₁₈ O	142																			
癸醛	C ₁₀ H ₂₀ O	156																			
十三醛	C ₁₃ H ₂₆ O	198														*					
蔡并吡喃二酮	C ₁₂ H ₆ O ₃	198																			
9,10-蒽二酮	C ₁₄ H ₈ O ₂	208						*													
2,6-二叔丁基苯醌	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	220	*		*		*	*	*	*	*	*				*	*				*
苯并蒽二酮	C ₁₈ H ₁₀ O ₂	258																			
1,5,9,13-四甲基-十四酮	C ₁₈ H ₃₆ O	268										*									

化合物名称	分子式	分子量	B3	B3'	J3	J3'	Y3	Y3'	N3	N3'	P3	P3'	B4	B4'	J4	J4'	Y4	Y4'	N4	P4	P4'
含氮化合物																					
吡啶	C ₅ H ₅ N	79			*																
二甲基乙酰胺	C ₅ H ₉ ON	87	*	*	*	*	*	*				*	*		*					*	
氨基嘧啶	C ₄ H ₃ N ₃	95								*											
M-吡咯	C ₃ H ₅ ON	99	*				*			*	*	*									
二甲基吡啶	C ₇ H ₉ N	107																			
亚硝基吗啉	C ₄ H ₈ O ₂ N ₂	116			*	*					*	*	*		*		*	*	*	*	*
二乙基尿素	C ₅ H ₁₂ ON ₂	116									*										
喹啉	C ₉ H ₇ N	129		*						*	*	*	*								
苯并异噻唑	C ₇ H ₅ NS	135					*		*				*	*	*		*	*	*	*	
甲基咪唑	C ₁₀ H ₉ N	143		*		*	*			*											
米厘斯明	C ₉ H ₁₀ N ₂	146				*					*										
甲氧基苯基胍	C ₈ H ₉ O ₂ N	151	*		*	*				*											
二吡啶	C ₁₀ H ₈ N ₂	156									*										
二甲基咪唑	C ₁₁ H ₁₁ N	157											*		*		*				
甲基苯基吡咯	C ₁₁ H ₁₁ N	157			*																
尼古丁	C ₁₀ H ₁₄ N ₂	162	*			*		*	*	*	*		*		*		*	*	*	*	
三甲基咪唑	C ₁₂ H ₁₃ N	171												*		*	*	*	*	*	*
五甲基二乙撑三胺	C ₉ H ₂₁ N ₃	173														*			*		
p-二甲乙基三胺	C ₁₂ H ₁₇ ON	191	*	*	*	*		*	*	*	*								*		

致 谢

本论文是在我的导师陈立民教授的悉心指导下完成的。陈老师不仅给我的学习和研究工作提供了良好的条件，还给予了很多有建设性和启发性的意见，使我在这短暂的三年多时间里能够认真细致地去认识这个我曾经陌生的领域。其间，陈老师严谨的治学态度、敏锐的科学洞察力、坚定的科学献身精神，还有对待学生的关心和信任都给我留下了深刻的印象，让我受益匪浅。我相信，不仅是这三年，在将来很长一段时间内，它们都会影响我求学和人生的态度。

我还要感谢课题组的郑志坚老师、余琦老师和高效江老师以及上海市环科院大气所的李德老师、钱华老师和陈明华老师以及复旦大学分析测试中心的胡耀铭老师、孙久宽老师，在他们热情的指导和帮助下，我的项目研究工作在困难中得以前进，在前进中得以丰富。

深深地感谢 Evelyn 在我完成论文期间给予我的欢乐与微笑，真实与憧憬，希望与力量。感谢 Puppy、Diar、GsG 和我的同学们，和他们一起三年的日子，漫长而又短暂，给了我很多灵感的火花和前进的动力。感谢黄懿瑜、雍怡、常克艺、郭红连等同学，他们在研究工作中的努力是我所难以忘记的。感谢所有的老师和朋友，他们给予我的信任与支持，是我心中坚强的后盾。

我要把这篇论文送给我的父母，他们给我的关爱与支持，是引领我生命风帆的风向。

论文独创性声明

本论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。论文中除了特别加以标注和致谢的地方外,不包含其他人或其它机构已经发表或撰写过的研究成果。其他同志对本研究的启发和所做的贡献均已在论文中作了明确的声明并表示了谢意。

作者签名: 江/4/3 日期: 2002.5.08

论文使用授权声明

本人完全了解复旦大学有关保留、使用学位论文的规定,即:学校有权保留送交论文的复印件,允许论文被查阅和借阅;学校可以公布论文的全部或部分内容,可以采用影印、缩印或其它复制手段保存论文。保密的论文在解密后遵守此规定。

作者签名: 江/4/3 导师签名: 陈之庆 日期: 2002.4.8