

复旦大学

博士学位论文

有机气溶胶理化特征、来源、长距离传输及其对灰霾形成的影响机制

姓名：侯兵

申请学位级别：博士

专业：环境科学

指导教师：庄国顺

2010-04-12

摘要

有机气溶胶是大气气溶胶的重要组成部分,占气溶胶质量的 20~60%,是由成千上万种有机化合物及其它物质组成的混合物。有机气溶胶对环境及气候产生重要的影响,主要体现在三个方面:一是有机气溶胶中含有许多具有致癌性和致畸性的有机物,对人体健康产生危害;二是有机气溶胶是可以散射和(或)吸收太阳辐射改变大气层的能量收支平衡,或形成云凝结核改变云的特性直接或间接地影响气候变化;三是粒径较小的有机气溶胶能有效地降低能见度,是大气光化学烟雾、灰霾等污染事件的重要贡献者。此外,细颗粒物的长距离传输将有机气溶胶对环境、气候变化的影响和对人类健康的威胁区域化,甚至全球化,使大气污染成为全球性问题。2001 年 IPCC 环境报告指出,有机气溶胶在直接或间接影响区域或全球环境和气候变化中起到重要的作用,但仍然存在较大的不确定性,需要更加系统、深入的研究。

上海是中国经济活动总量最大、工业门类最全、能源消耗强度最大、污染物排放密度最高的城市,也是中亚地区气溶胶向太平洋传输重要的源和汇。近年来,随着产业结构和工业布局的调整、清洁能源替代等一系列污染控制措施的实施,上海市环境空气质量总体上得到了改善,但与国际大都市相比,上海市空气质量仍处于较高的污染水平。2003 年上海市环境质量公报指出,气溶胶污染负荷居全市主要污染物之首,2007 年新一期上海市环境质量公报指出,有机气溶胶已经成为上海市最主要的空气污染物,并指出灰霾污染已经取代传统的一次污染成为上海及长三角地区常见的污染类型。

本文基于上海地区 2006-2009 四年的有机气溶胶监测数据,综合 IC、GC-MS、和 CA 多种分析手段,采用因子分析、相关性分析以及化学质量平衡(CMB)模型等多种数据分析方法,系统全面地研究了以上海为代表的中国典型城市有机气溶胶的理化特征、时空分布、来源及形成机制,并有针对性地研究了有机气溶胶对灰霾形成的影响机制以及有机气溶胶的长距离传输对下游城市有机气溶胶理化特征的影响。

本研究的主要成果有:

1. 系统研究了上海市碳质气溶胶的污染特征、时空分布及来源。结果表明:2006-2009 年,上海市城区 $\text{PM}_{2.5}$ 的年均浓度为 $43.5\text{--}59.3 \mu\text{g m}^{-3}$, 2006-2008 年,小洋山 $\text{PM}_{2.5}$ 的年均浓度为 $33.1\text{--}48.0 \mu\text{g m}^{-3}$; 碳质组分是上海市 $\text{PM}_{2.5}$ 的重要组分,在城区和小洋山分别占 $\text{PM}_{2.5}$ 质量的 17.5-33.2%和 11.1-22.1%,其

中有机碳占总碳的 60%以上。上海市碳质气溶胶的空间差异性表现在：(1) 城区 $PM_{2.5}$ 中碳质组分的相对含量 ($TC/PM_{2.5}$) 高于小洋山；(2) 小洋山 $PM_{2.5}$ 在夏季和秋季具有明显的海盐气溶胶特性，即碳质组分相对含量低，而城区 $PM_{2.5}$ 中碳质组分的相对含量 ($TC/PM_{2.5}$) 则夏季高于冬季。上海市 $PM_{2.5}$ 中有机碳和元素碳浓度具有明显的冬高夏低季节变化特征。二次有机碳是上海市城区夏季和秋季 $PM_{2.5}$ 中有机碳的重要来源，分别占有机碳质量的 49.5% 和 46.6%，冬季和春季分别为 33.5% 和 29.0%。源解析结果表明，2006 年上海市城区 $PM_{2.5}$ 有大约 57% 来自工业排放和机动车尾气，大约 21% 来自道路扬尘和气溶胶的中长距离传输，大约 7% 来自垃圾焚烧和生物质燃烧。利用 CMB 模型对有机碳进行源解析，结果表明机动车尾气是 $PM_{2.5}$ 中 OC 的主要来源，其在夏季和冬季对总 OC 的贡献率平均值分别为 30.7% 和 40.6%，其次为煤炭燃烧。

2. 系统分析了上海市 $PM_{2.5}$ 中溶剂可萃取性有机物 (Solvent Extractable Organic Compounds, SEOC)¹ 的污染特征、时空分布及来源，首次揭示了洋山深水港及上海市城区污染气溶胶对小洋山地区 $PM_{2.5}$ 中 SEOC 组分的影响。2006-2009 年，上海市城区 $PM_{2.5}$ 中 SEOC 的年均浓度为 $356.8-374.9 \text{ ng m}^{-3}$ ，其中夏季平均浓度为 184.7 ng m^{-3} ，冬季平均浓度为 638.2 ng m^{-3} 。2006-2008 年，小洋山地区 $PM_{2.5}$ 中 SEOC 的年均浓度为 $212.8-221.4 \text{ ng m}^{-3}$ ，其中夏季平均浓度为 105.8 ng m^{-3} ，冬季平均浓度为 385.8 ng m^{-3} 。上海市城区 $PM_{2.5}$ 中 SEOC 浓度明显高于小洋山地区，且呈现一致的季节变化特征。2006-2009 年，上海市城区 PAHs 的年均浓度变化不大，但明显高于 1999 年同期浓度，机动车数量的增加是造成 PAHs 浓度上升的主要原因。2007-2009 小洋山地区 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 的年均浓度呈逐年上升的趋势，PAHs 中 Phe、Flu、Pyr 及 BbF 的相对含量较高，呈现出典型的柴油燃烧副产物特征，表明洋山深水港进出口船舶及运输车辆的增加，是造成小洋山 PAHs 浓度上升的主要原因。利用多环芳烃、脂肪酸特征比值及正构烷烃 CPI 值对 SEOC 进行源解析，结果表明，机动车尾气和工业燃煤是上海市 $PM_{2.5}$ 中 SEOC 的主要本地源，北方污染气溶胶的长距离传输对冬季和春季上海市 $PM_{2.5}$ 中 SEOC 有重要贡献。
3. 首次揭示了上海市有机气溶胶在不同类型灰霾发生期间的污染特征及其对灰霾形成的影响机制。本研究共分析了发生在 2006-2007 年的 6 次严重的灰霾污染事件，其中包括发生在 2007 年 1 月 19 日上海市自 2001 年以来最严重的一次灰霾事件。在灰霾发生期间 OC、EC 及 SEOC 浓度均有不同程度的上升。结果表明，有机物、硫酸盐和硝酸盐是灰霾形成的主导因素，有机组分在夏

¹ SEOC 在本论文中只包含多环芳烃、脂肪酸和正构烷烃，(SEOC=PAHs+Fatty acids+n-alkanes)。

季和秋季灰霾形成中起主导作用，硫酸盐和硝酸盐则是冬季和春季灰霾的主要影响因素。

4. 揭示了沙尘源区—榆林和多伦地区有机气溶胶的理化特征及沙尘暴期间有机气溶胶的长距离传输对下游城市有机气溶胶组分的影响。后向轨迹分析结果表明北京和上海同时受到来自多伦和榆林地区沙尘气溶胶长距离传输的影响。发生在 2007 年春季的沙尘暴起沙范围广，影响范围大，北京和上海地区均受到了沙尘的长距离传输的影响。北京主要受到来自多伦地区的沙尘气溶胶的影响， $PM_{2.5}$ 、OC 及 EC 的浓度在沙尘期间有明显的上升，PAHs、fatty acids 及 n-alkanes 的浓度在沙尘期间变化不大或有所下降（PAHs），这主要由于多伦本地气溶胶中有机物浓度低、矿物组分高的特点决定的。上海受到来自多伦和榆林地区沙尘气溶胶的影响， $PM_{2.5}$ 、OC、EC 及 SEOC 各组分在沙尘期间的浓度有较大幅度的上升，这是因为榆林本地的沙尘气溶胶中有机组分的浓度较高，其在传输过程中途经一些污染较严重的城市与污染气溶胶混合，最后传输到上海，增加了上海 $PM_{2.5}$ 中有机组分的浓度。沙尘期间，北京及上海站点 PAH(4)/PAH(5,6)比值的上升进一步说明了沙尘气溶胶的长距离传输对北京和上海地区有机气溶胶组分的影响。

关键词： $PM_{2.5}$ 有机碳 元素碳 溶剂可提取有机物 灰霾 长距离传输 上海

本研究部分研究成果已被国际 SCI 索引杂志 *Atmospheric Environment*, *Journal of Hazardous Materials* 发表（或接受）文章 2 篇，已投出 SCI 论文 2 篇，其中第一作者 2 篇。

ABSTRACT

Organic aerosol including thousands of organic compounds is an important component of atmospheric aerosol, constituting 20~60% to the total of fine aerosol mass. Organic aerosol plays an important role in environment: (1) Organic aerosol contains lots of organic compounds, which are harmful to human health because of their mutagenic and carcinogenic properties; (2) Organic aerosol can scatter and (or) absorb solar radiation, then change the balance of radiation in atmosphere. Some organic aerosol can serve as Cloud Condensation Nuclei (CCN), which change the properties of cloud. So organic aerosol plays an important role in climate change; (3) Organic aerosols with small size diameter could be transport far away from their source regions and their climatic and environmental impact is, therefore, delocalized compared the emission areas. In 2001, IPCC reported that organic aerosol plays an important role in both the direct and the indirect aerosol forcing. However, there is an uncertainty related to this forcing that deserves further study.

Shanghai has been one of the largest cities with rapid economic development, which processes the most complete industry categories, the largest energy consumption intensity and the highest density of emission sources. During the past decades, with the application of air pollution air control measures, such as the adjustment of industrial structure and layout, alternatives of cleaner energy and comprehensive pollution control on the industrial parks, the ambient air quality in Shanghai has been improved generally. However, the air pollution is still serious in Shanghai comparing with the other international megacities. In the Report of Environmental Quality of Shanghai in 2003, aerosol was identified as the most abundant pollutant in urban area. In the Report of Environmental Quality of Shanghai in 2007, organic aerosol was identified as the main air pollutants in urban area and haze has been a regular air pollution mode taking place of traditional air pollution.

The temporal and spatial distribution, sources of organic aerosol in Shanghai, a typical urban of China, and its impact on the regional environment and implication on the formation of haze were systematically studied. A four-year long term organic aerosol samples from 2006 to 2009 in Shanghai were collected, and then analyzed by IC, GC-MS and CA. The aerosol data were dealt with by combining factor analysis, correlation analysis and Chemical Mass Balance (CMB) model. In addition, characteristics, sources of organic aerosol in dust source areas, the evolution of organic aerosol during long-range transport and its impact on the components of

organic aerosol in downwind cities were systematically studied based on samples collected in dust season in 2007.

The major results are showed below:

1. Characteristics, temporal-spatial variation and sources of carbonaceous species in $PM_{2.5}$ in Shanghai were systematically investigated. The results showed that: The annual average concentration of $PM_{2.5}$ in urban area was in the reange of $43.5\text{--}59.3\ \mu\text{g m}^{-3}$ from 2006 to 2009, and in the range of $33.1\text{--}48.0\ \mu\text{g m}^{-3}$ in Xiaoyanshan isle from 2006 to 2008. Carbonaceous species constitutes significantly 17.5–33.2% and 11.1–22.1% to the total mass of $PM_{2.5}$, of which OC accounts more than 60% for total carbon (TC). Clear spatial variation between urban area and YYS isle was observed. (1) The ratio of TC/ $PM_{2.5}$ in urban area was higher than that in YYS isle; (2) Low value of TC/ $PM_{2.5}$ in YYS isle in summer and winter showed that $PM_{2.5}$ has property of sea-salt aerosol. Clear seasonal variation of OC and EC concentrations were observed with high concentrations in winter and low concentrations in summer. However, the ratio of TC/ $PM_{2.5}$ in summer was higher than that in winter. Secondary organic carbon was an important source of OC in urban area, which contributes 49.5% and 46.6% to OC in summer and autumn, respectively, while those were 33.5% and 29.0% in winter and spring, respectively. Source apportionment showed that ~57% $PM_{2.5}$ come from industry and vehicle emissions, ~21% $PM_{2.5}$ come from dust and middle-long range transport, ~7% come from incineration and biomass burning. The results of CMB showed that vehicle emission is the main source of OC in $PM_{2.5}$, which has a contribution of 30.7% and 40.6% in summer and winter followed by coal combustion.
2. Characteristics, temporal-spatial variation of SEOC in $PM_{2.5}$ in Shanghai were systematically investigated and it is the first time to study the impact of urban pollutant aerosol on SEOC compositions of $PM_{2.5}$ in YYS isle. The annual average concentration of SEOC in $PM_{2.5}$ ranged from 356.8 to $374.9\ \text{ngm}^{-3}$ and 212.8 to $221.4\ \text{ngm}^{-3}$ in urban area and YYS isle, respectively, with higher concentration in winter and lower concentration in summer. Clear spatial variation of SEOC concentration was observed with high concentration in urban area and low concentration in YYS isle. The annual average concentration of SEOC from 2006 to 2009 was much higher than that in 1999, attributing to the increasion of mobile vehichles. The SEOC concentrations in $PM_{2.5}$ in YYS isle increased year by year, attributing to the increasion of ships and trucks in YS port. Special ratios of PAHs and fatty acids combined with CPI values of n-alkanes was used to

analyze source apportionment of SEOC in Shanghai. The results showed that vehicle emissions and industrial emissions were the major local sources of SEOC and long-range transport had an important contribution to SEOC in Shanghai in winter and spring.

3. The implication of organic aerosol to the formation of various haze were investigated in Shanghai. A total of 6 different haze episodes were observed during sampling campaign from 2006 to 2007. Haze happened on January 19, 2007 was the heaviest haze recorded in history. The concentration of OC, EC and SEOC were higher in haze days than that in normal days. Organic component, sulfate and nitrate are major factors of the formation of haze. The results show that sulfate and nitrate are responsible for the formation of haze in winter and spring, whereas organic component is responsible for the formation of haze in summer and autumn.
4. Characteristics, sources of PAHs, Fatty acids in dust sources-Duolun and Yulin, the impact of long-range transport during dust storm were studied. The results show that the concentrations of organic matter in $PM_{2.5}$ in Yulin were very high and mainly come from coal combustion. The concentration of organic matter was much higher in dust days than that in normal days. Compared to Yulin, the concentration of organic matter in $PM_{2.5}$ in Duolun was low. Therefore, the impact of aerosol on organic aerosol in downwind cities lied on the dust sources and parthways of transport. The concentrations of $PM_{2.5}$, OC and EC were higher in dust days than that in non-dust days, whereas the concentrations of PAHs, fatty acids and n-alkanes were comparable or lower (PAHs) with that in non-dust days at BNU site. The concentrations of $PM_{2.5}$, OC, EC as well as PAHs, fatty acids, and n-alkanes were higher in dust days than that in non-dust days at FDU and YYS sites. This significant difference between Beijing and Shanghai was attributed to different dust sources and parthways of long-range transport. The ratio of PAH(4)/PAH(5,6) increased in dust days at BNU, FDU and YYS sites, indicating further that long-range transport of dust aerosol has important impact on the compositon of organic aerosol.

Keywords: $PM_{2.5}$ Organic Carbon; Elemental Carbon; SEOC; Haze; Long-range transport; Shanghai

第一章 综述

大气气溶胶是由大气介质和混合于其中的固体或液体颗粒组成的体系,是大气系统的重要组成部分,对大气中发生的物理化学过程都有重要的影响。气溶胶能吸收和散射太阳辐射从而改变地、水、气系统的能量收支平衡,进而影响全球气候变化^[1]。粒径较小的气溶胶也可以通过形成云凝结核(Cloud Condensation Nuclear, CCN)增加云滴的数密度,减小云滴的平均半径,使云对太阳辐射的反射率增加或使云的存在时间变长,间接影响气候变化^[2, 3]。气溶胶的研究已经成为大气化学研究的热点领域。

有机气溶胶是大气气溶胶尤其是细颗粒物(PM_{2.5})的重要组成部分,对全球气候变化产生重要影响^[4]。Novakov 和 Penner (1993)^[5]发现,有机气溶胶比硫酸盐气溶胶对形成云凝结核的贡献更大,有机气溶胶提供了大量的云凝结核,其中甲酸、乙酸、草酸的有机物都是形成云凝结核重要的前体物。有机气溶胶除了对气候变化的影响外,也是形成灰霾的重要因素之一^[6]。根据中国气象局《地面气象观测规范》对灰霾的定义,灰霾又称大气棕色云团(Atmospheric Brown Cloud, ABC)是指大气极细的干尘粒等均与地悬浮在空中,使水平能见度小于 10 千米的空气普遍有浑浊现象,使远处光亮物带黄、红色,使黑暗物带蓝色。灰霾已经成为我国严重的大气污染类型。目前,在我国的部分区域存在着 4 个严重的灰霾地区:黄淮海地区、长江河谷、四川盆地和珠江三角洲^[7]。上海市灰霾污染严重,并呈现出逐年上升的趋势,取代传统的一次污染,成为上海市空气污染控制的重点和难点^[8]。

有机气溶胶的组成十分复杂,是由上千种有机化合物组成的混合物。其中含有大量的对人体健康有害的物质,如 PAHs 及其衍生物具有极强的致癌、致畸性;细颗粒可随着呼吸作用进入人体肺部,引发各种呼吸道疾病^[9, 10]。

因此,有机气溶胶关乎全球气候变化、灰霾以及人体健康,全面了解有机气溶胶的理化特征、时空分布、来源及其演化对治理空气污染、改善人类居住环境以及应对全球气候变化有着非常重要的意义。

1.1 有机气溶胶的组成及来源

1.1.1 有机气溶胶的组成

有机气溶胶的组成复杂且各种组分化学性质差异较大。受到采样方法、前处理及分析手段的限制,目前能够检测和鉴别的有机化合物仅占气溶胶总量的10~15%,主要有烷烃、烷酸、二元脂肪酸、三萜酸、1-甲基-7-异丙基菲、PAHs、多环芳酮、多环芳醌、类固醇和含氮有机物等^[11-14]。按照有机物在气溶胶中的存在形式及化学性质,可以将其分为有机碳(Organic Carbon, OC)和元素碳(EC),通常 OC、EC 是指不包括与之相关的氢、氧和氮元素的碳的含量, Wolff 等人(1991)^[15]发现,总有机物的质量是 OC、EC 质量的1.4~2.6倍。OC 和 EC 是有机气溶胶的重要组分,研究发现,在农村等偏远地区,OC、EC 占气溶胶质量浓度的10~20%,城市污染较严重的地区可达80%以上^[16]。按照有机气溶胶的来源可将其分为一次有机气溶胶和二次有机气溶胶^[17]。一次有机气溶胶主要来自于燃烧源、化学源、地质源以及一些自然(生物质)源的排放,人类活动是一次有机气溶胶的重要来源,如在城市环境中,主要的人为源有汽车尾气、烹饪、木材燃烧、煤、石油等化石燃料的燃烧。二次有机气溶胶主要是一些低挥发性的有机气体的氧化产物转化为固态颗粒,形成有机气溶胶。在大气中可挥发性的有机物从气态向颗粒态的转化会形成具有高度反应活性的二次有机气溶胶,他们大多存在于粒径小于2 μm 的细颗粒物中^[18, 19]。

1.1.2 有机气溶胶的主要来源

城市中大气颗粒物的各种排放源成分谱研究的主要内容是建立源采样方法、有机物成分谱及有机物示踪物等。其中主要排放源的成分谱研究主要包括:烧烤和烹饪源、汽车和柴油车尾气、道路扬尘、自然物的排放、天然气燃烧、化石燃料的燃烧、森林火灾以及屋顶、道路柏油的排放等,将这些数据作为排放源清单放入数学模型中定量地了解大气中有机气溶胶的来源。下面分别介绍有机气溶胶的主要来源:

(1) 汽车尾气

可吸入悬浮颗粒物(Respiratory Suspended Particulate, RSP)中有相当一部分是来自于汽车尾气的排放。上世纪60年代的研究表明汽车尾气排放能够造成能见度的降低并对人体健康产生负面影响^[20]。以韩国为例,汽车尾气排放的一次细颗粒物对 Gwangju 地区大气中气溶胶的贡献率约为21%^[21, 22]。由于汽车尾气是流动排放源,并且在汽车加速、滞速或者减速过程中排放的有机物也不尽相同,因此汽车尾气样品的采集主要考虑各方面的因素。研究发现汽车尾气排放的有机

1.1 有机气溶胶的组成及来源

1.1.1 有机气溶胶的组成

有机气溶胶的组成复杂且各种组分化学性质差异较大。受到采样方法、前处理及分析手段的限制,目前能够检测和鉴别的有机化合物仅占气溶胶总量的10~15%,主要有烷烃、烷酸、二元脂肪酸、三萜酸、1-甲基-7-异丙基菲、PAHs、多环芳酮、多环芳醌、类固醇和含氮有机物等^[11-14]。按照有机物在气溶胶中的存在形式及化学性质,可以将其分为有机碳(Organic Carbon, OC)和元素碳(EC),通常 OC、EC 是指不包括与之相关的氢、氧和氮元素的碳的含量, Wolff 等人(1991)^[15]发现,总有机物的质量是 OC、EC 质量的 1.4~2.6 倍。OC 和 EC 是有机气溶胶的重要组分,研究发现,在农村等偏远地区,OC、EC 占气溶胶质量浓度的 10~20%,城市污染较严重的地区可达 80%以上^[16]。按照有机气溶胶的来源可将其分为一次有机气溶胶和二次有机气溶胶^[17]。一次有机气溶胶主要来自于燃烧源、化学源、地质源以及一些自然(生物质)源的排放,人类活动是一次有机气溶胶的重要来源,如在城市环境中,主要的人为源有汽车尾气、烹饪、木材燃烧、煤、石油等化石燃料的燃烧。二次有机气溶胶主要是一些低挥发性的有机气体的氧化产物转化为固态颗粒,形成有机气溶胶。在大气中可挥发性的有机物从气态向颗粒态的转化会形成具有高度反应活性的二次有机气溶胶,他们大多存在于粒径小于 2 μm 的细颗粒物中^[18, 19]。

1.1.2 有机气溶胶的主要来源

城市中大气颗粒物的各种排放源成分谱研究的主要内容是建立源采样方法、有机物成分谱及有机物示踪物等。其中主要排放源的成分谱研究主要包括:烧烤和烹饪源、汽车和柴油车尾气、道路扬尘、自然物的排放、天然气燃烧、化石燃料的燃烧、森林火灾以及屋顶、道路柏油的排放等,将这些数据作为排放源清单放入数学模型中定量地了解大气中有机气溶胶的来源。下面分别介绍有机气溶胶的主要来源:

(1) 汽车尾气

可吸入悬浮颗粒物(Respiratory Suspended Particulate, RSP)中有相当一部分是来自于汽车尾气的排放。上世纪 60 年代的研究表明汽车尾气排放能够造成能见度的降低并对人体健康产生负面影响^[20]。以韩国为例,汽车尾气排放的一次细颗粒物对 Gwangju 地区大气中气溶胶的贡献率约为 21%^[21, 22]。由于汽车尾气是流动排放源,并且在汽车加速、滞速或者减速过程中排放的有机物也不尽相同,因此汽车尾气样品的采集主要考虑各方面的因素。研究发现汽车尾气排放的有机

1.1 有机气溶胶的组成及来源

1.1.1 有机气溶胶的组成

有机气溶胶的组成复杂且各种组分化学性质差异较大。受到采样方法、前处理及分析手段的限制,目前能够检测和鉴别的有机化合物仅占气溶胶总量的10~15%,主要有烷烃、烷酸、二元脂肪酸、三萜酸、1-甲基-7-异丙基菲、PAHs、多环芳酮、多环芳醌、类固醇和含氮有机物等^[11-14]。按照有机物在气溶胶中的存在形式及化学性质,可以将其分为有机碳(Organic Carbon, OC)和元素碳(EC),通常OC、EC是指不包括与之相关的氢、氧和氮元素的碳的含量,Wolff等人(1991)^[15]发现,总有机物的质量是OC、EC质量的1.4~2.6倍。OC和EC是有机气溶胶的重要组分,研究发现,在农村等偏远地区,OC、EC占气溶胶质量浓度的10~20%,城市污染较严重的地区可达80%以上^[16]。按照有机气溶胶的来源可将其分为一次有机气溶胶和二次有机气溶胶^[17]。一次有机气溶胶主要来自于燃烧源、化学源、地质源以及一些自然(生物质)源的排放,人类活动是一次有机气溶胶的重要来源,如在城市环境中,主要的人为源有汽车尾气、烹饪、木材燃烧、煤、石油等化石燃料的燃烧。二次有机气溶胶主要是一些低挥发性的有机气体的氧化产物转化为固态颗粒,形成有机气溶胶。在大气中可挥发性的有机物从气态向颗粒态的转化会形成具有高度反应活性的二次有机气溶胶,他们大多存在于粒径小于 $2\mu\text{m}$ 的细颗粒物中^[18, 19]。

1.1.2 有机气溶胶的主要来源

城市中大气颗粒物的各种排放源成分谱研究的主要内容是建立源采样方法、有机物成分谱及有机物示踪物等。其中主要排放源的成分谱研究主要包括:烧烤和烹饪源、汽车和柴油车尾气、道路扬尘、自然物的排放、天然气燃烧、化石燃料的燃烧、森林火灾以及屋顶、道路柏油的排放等,将这些数据作为排放源清单放入数学模型中定量地了解大气中有机气溶胶的来源。下面分别介绍有机气溶胶的主要来源:

(1) 汽车尾气

可吸入悬浮颗粒物(Respiratory Suspended Particulate, RSP)中有相当一部分是来自于汽车尾气的排放。上世纪60年代的研究表明汽车尾气排放能够造成能见度的降低并对人体健康产生负面影响^[20]。以韩国为例,汽车尾气排放的一次细颗粒物对Gwangju地区大气中气溶胶的贡献率约为21%^[21, 22]。由于汽车尾气是流动排放源,并且在汽车加速、滞速或者减速过程中排放的有机物也不尽相同,因此汽车尾气样品的采集主要考虑各方面的因素。研究发现汽车尾气排放的有机

物主要包括：有机酸、烷烃、PAHs 等有毒有害物质^[23]。

(2) 煤、石油等化石燃料的燃烧

煤、石油作为重要的能源和工业原料，消耗量大，排放密度高，是重要的污染源。煤和石油的燃烧是大气颗粒物中有机气溶胶的主要输入者，煤和石油燃烧排放的废气对大气化学、大气的光学和辐射特性都有直接或间接的影响^[16, 24-27]。化石燃料燃烧排放的有机物随着燃烧温度条件的变化而变化。化石燃料燃烧排放的废气中的主要有机物有烷烃、PAHs、脂肪酸、酚、酮等。

(3) 生物质燃烧

生物质燃烧是自然源排放和人为源排放的主要形式。来自于人为和自然的生物质燃烧所排放的颗粒物会通过其对太阳辐射和地面辐射的直接吸收和散射作用或者作为云凝结核直接或间接的影响全球气候变化。目前估计生物质燃烧的排放速率约为 $1 \times 10^{11} \text{ kgC/yr}$ ^[28-30]。由于涉及生物质燃烧的生物质种类繁多，因此不同的生物质燃烧排放的气溶胶特征也不相同。通常用非海洋源的钾作为秸秆等生物质燃烧的示踪物，左旋葡萄糖也可以作为生物质燃烧的示踪物^[29]。

(4) 气-固转化

有机气溶胶中一部分有机物是通过气-固转化而来的。一些低挥发性的有机气体的氧化产物转化为颗粒态，形成有机气溶胶。在大气中可挥发性有机物从气态向颗粒态转化会形成具有高度反应活性的二次有机气溶胶。它们大多存在于粒径小于 $2\mu\text{m}$ 的细颗粒物中^[13, 19, 31, 32]。这可在有机气体浓度超过其饱和度时，由低气压的可挥发性有机物凝结在颗粒物表面上形成；也可在亚饱和状态下，由其它有机物在颗粒物表面发生物理或化学吸附方式形成。挥发性有机物（Volatile Organic Compound, VOC）在大气氧化作用下形成二次有机气溶胶决定于三个因素：挥发性有机物在大气中的浓度、化学活性及产物的挥发性。二次有机气溶胶对形成灰霾产生重要的影响^[32]。

(5) 其它

有机气溶胶组成复杂、来源广泛，除上述主要来源外，有机气溶胶的来源还包括：烹饪源、道路扬尘、轮胎磨损、刹车尘、铺装道路尘、建筑扬尘、吸烟、天然气、森林大火、火山活动、植物排放等^[33]。

1.2 有机气溶胶对气候和人类健康的影响

1.2.1 有机碳和元素碳

含碳化合物是气溶胶的重要组成部分,广泛存在于空气中的总悬浮颗粒物(Total Suspended Particulates, TSP)和细悬浮颗粒物(Fine Suspended Particulates, FSP or $PM_{2.5}$)中。根据含碳类化合物的化学特性的不同,可将其分为两类—OC和EC^[34-36]。根据分析方法的不同,OC、EC的定义也有所不同。一般来讲,OC在400℃的惰性气体中或340℃的纯氧气中可以被完全氧化,而EC在相同条件下没有反应,在温度为850℃以上时,OC和EC均可被气化或者氧化^[37, 38]。在一些研究中,EC或被称为黑炭(Black Carbon, BC),但是两者又不完全相同,比如,EC除包含BC外还包括一些具有类似石墨结构官能团的有机物质,因此在比较不同地区OC、EC含量的时候,应注意分析方法的不同,两者的定义也有所不同^[39]。EC是化石燃料不完全燃烧的副产物,来自一次排放源,而OC既可以来源于化石燃料的不完全燃烧、生物质燃烧及植物表面挥发等一次排放,也可以通过光化学反应或气溶胶表面复相反应发生气-固转化形成,后者属于SOC(Secondary Organic Carbon, SOC)。OC和EC主要存在于粒径在0~2.5 μm 的细颗粒物中,在粒径为2.5-10 μm 的粗颗粒物中少量存在,而细颗粒物在空气中的停留时间长,容易随呼吸进入人类肺部,给人类健康带来负面影响,本研究主要是对收集的 $PM_{2.5}$ 中的OC、EC进行了分析。

气溶胶对全球气候的影响复杂,如硫酸盐对光的反射作用产生负强迫致冷效应,认为气溶胶可以平衡温室气体产生的增温效应,对全球气候有积极作用^[40, 41]。但是气溶胶组分复杂,不同组分对太阳辐射的作用不同,如图1-1所示。硫酸盐、OC主要是光散射作用,产生致冷效应,而EC则主要是吸收太阳辐射,产生增温效应^[42]。Jacobson^[43]通过对气溶胶中各化学组分的形成机制的模拟研究发现,EC主要以内部混合的形式存在,从而提出EC的增温效应高于以前的估算,而EC极有可能成为继 CO_2 之后的第二大温室效应物质。Menon等^[44]应用GISS SI2000全球气候模式进行了气溶胶气候效应方面的研究,发现如果在模式中加入的气溶胶中含有高比例的EC时,模式模拟的降雨和温度的变化与实际观测值非常接近。中国是EC高污染的国家之一,有科学家估计,中国排放的EC约占全球人为排放EC的四分之一。模式研究结果表明,中国和印度排放的大量EC是造成中国过去20年南涝北旱现象的重要原因之一^[44]。与EC不同,OC主要作为散射介质散射太阳辐射,对全球变暖有制冷效应。除了对全球气候变化所产生影响以外,OC和EC均可以通过吸收和散射可见光降低能见度。气溶胶的化学组分是影响能见度的主要因素之一^[45-47]。研究发现,长三角地区大气气溶胶

1.2 有机气溶胶对气候和人类健康的影响

1.2.1 有机碳和元素碳

含碳化合物是气溶胶的重要组成部分,广泛存在于空气中的总悬浮颗粒物(Total Suspended Particulates, TSP)和细悬浮颗粒物(Fine Suspended Particulates, FSP or $PM_{2.5}$)中。根据含碳类化合物的化学特性的不同,可将其分为两类—OC和EC^[34-36]。根据分析方法的不同,OC、EC的定义也有所不同。一般来讲,OC在400℃的惰性气体中或340℃的纯氧气中可以被完全氧化,而EC在相同条件下没有反应,在温度为850℃以上时,OC和EC均可被气化或者氧化^[37, 38]。在一些研究中,EC或被称为黑炭(Black Carbon, BC),但是两者又不完全相同,比如,EC除包含BC外还包括一些具有类似石墨结构官能团的有机物质,因此在比较不同地区OC、EC含量的时候,应注意分析方法的不同,两者的定义也有所不同^[39]。EC是化石燃料不完全燃烧的副产物,来自一次排放源,而OC既可以来源于化石燃料的不完全燃烧、生物质燃烧及植物表面挥发等一次排放,也可以通过光化学反应或气溶胶表面复相反应发生气-固转化形成,后者属于SOC(Secondary Organic Carbon, SOC)。OC和EC主要存在于粒径在0~2.5 μm 的细颗粒物中,在粒径为2.5-10 μm 的粗颗粒物中少量存在,而细颗粒物在空气中的停留时间长,容易随呼吸进入人类肺部,给人类健康带来负面影响,本研究主要是对收集的 $PM_{2.5}$ 中的OC、EC进行了分析。

气溶胶对全球气候的影响复杂,如硫酸盐对光的反射作用产生负强迫致冷效应,认为气溶胶可以平衡温室气体产生的增温效应,对全球气候有积极作用^[40, 41]。但是气溶胶组分复杂,不同组分对太阳辐射的作用不同,如图1-1所示。硫酸盐、OC主要是光散射作用,产生致冷效应,而EC则主要是吸收太阳辐射,产生增温效应^[42]。Jacobson^[43]通过对气溶胶中各化学组分的形成机制的模拟研究发现,EC主要以内部混合的形式存在,从而提出EC的增温效应高于以前的估算,而EC极有可能成为继CO₂之后的第二大温室效应物质。Menon等^[44]应用GISS SI2000全球气候模式进行了气溶胶气候效应方面的研究,发现如果在模式中加入的气溶胶中含有高比例的EC时,模式模拟的降雨和温度的变化与实际观测值非常接近。中国是EC高污染的国家之一,有科学家估计,中国排放的EC约占全球人为排放EC的四分之一。模式研究结果表明,中国和印度排放的大量EC是造成中国过去20年南涝北旱现象的重要原因之一^[44]。与EC不同,OC主要作为散射介质散射太阳辐射,对全球变暖有制冷效应。除了对全球气候变化所产生影响以外,OC和EC均可以通过吸收和散射可见光降低能见度。气溶胶的化学组分是影响能见度的主要因素之一^[45-47]。研究发现,长三角地区大气气溶胶

的散射消光占了总消光的 75%，而大气气溶胶的吸收对消光的作用也不可忽视，其中广州市区大气气溶胶引起的消光（散射加吸收）约占大气消光的 90%，成为影响水平能见度的首要污染物^[48]。OC 和 EC 对能见度的影响主要体现在两个方面：一方面是直接散射和吸收可见光降低能见度，另一方面由 OC 和 EC 的化学特性引起的间接效应，OC 和 EC 在一定程度上增强了气溶胶的表面吸湿性，引起气溶胶的吸湿长大，改变颗粒物的折射率，间接降低了能见度。

上世纪 90 年代，国内外科学工作者已经广泛开展对 OC、EC 的研究，研究领域主要集中在有机气溶胶的粒径分布，OC、EC 对能见度的降低等领域^[49-53]。随着全球气候变化问题的不断加剧，OC、EC 在气候变化中的重要作用也成为气溶胶研究的重要领域。我国从本世纪初逐渐开展气溶胶中 OC、EC 的研究，研究区域主要集中在北京、南京、香港以及珠三角地区城市^[37, 54-56]，上海地区 OC、EC 的起步较晚，从 2003 年开始，陆续开展有关领域的研究^[8, 57, 58]。目前上海地区 OC 和 EC 的研究主要存在三方面的不足之处：一、采样周期短，很难在较长的时间尺度上系统地反映上海市碳质气溶胶的污染特征；二、采样点少且只集中在上海，很难定性地分析本地污染源和外来源对上海市 OC、EC 的贡献；三、对 OC、EC 对灰霾形成机制影响的研究还是空白。因此，长时间尺度的 OC、EC 观测和分析，有利于系统地了解上海市碳质气溶胶的污染特征、时空分布、来源及其对形成灰霾的重要作用。

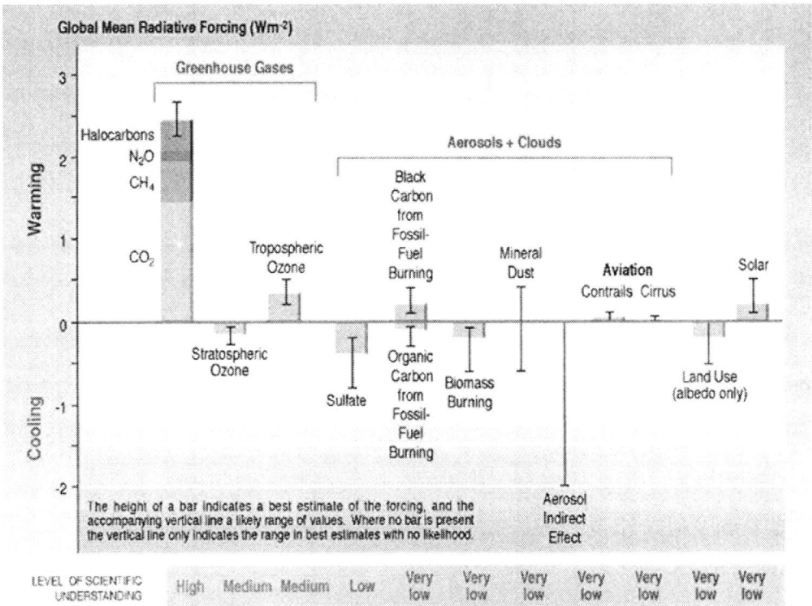


图 1-1 不同物质的全球平均辐射强迫及确定程度²

² 图片来源于 IPCC 2001 年报告。

1.2.2 多环芳烃、脂肪酸及正构烷烃

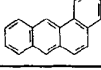
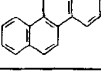
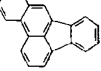
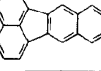
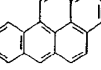
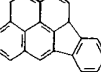
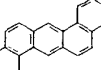
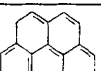
(1) 多环芳烃 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)

PAHs 是指分子中含有两个或两个以上苯环的有机化合物, 根据苯环的联接方式可以分为联苯和联多苯类、多苯代脂肪烃和稠环芳香烃。一般意义上 PAHs 指由若干个苯环稠合在一起或是由若干个苯环和环戊二烯稠合在一起组成的稠环多环芳香烃类。PAHs 中含有 π 键形成的共轭体系, 电子具有较强的流动性, 化学键稳定, 使得整个分子体系比较稳定, 难以通过化学反应在自然环境中降解, 从而使得 PAHs 在环境中广泛存在。

PAHs 的致癌、致畸性早在 1775 年就已经被发现, 英国外科医生 Pervival Pott 指出, 伦敦烟囱清扫工人患阴囊癌是烟囱里的烟灰 (soot) 长期沉积在阴囊褶皱上造成的。从此, 世界各地的学者在这方面进行了深入的研究和探索。1930 年, Kennawaw 发现了 PAHs—二苯并[a,h]蒽的致癌性, 1933 年, Cook 等人从煤焦油 (Coal tar) 中分离出多种 PAHs, 其中包括致癌性很强的苯并[a]芘, 后来又有多种具有致癌、致畸性的 PAHs 陆续被分离和鉴定^[60-62]。PAHs 中不同化合物对人类健康的毒害作用不同, 本论文主要对 16 种对人类健康毒害较大的美国 EPA 优先控制的 PAHs (见表 1-1) 进行了研究。

PAHs 的分布极其广泛, 研究发现, 空气、水、土壤、生物体均受到 PAHs 的污染。随着工业化的不断发展, 焦化等石油工业的兴起, 现代交通工具的尾气排放极大的加重了 PAHs 对环境的污染。气溶胶中, PAHs 主要存在与粒径在 1-10 μm 的细颗粒物中, 这些颗粒物可以随着呼吸作用进入呼吸系统, 从而引发癌症和其它疾病, 与人类健康息息相关, 因此气溶胶中 PAHs 的研究已经成为气溶胶研究的热点问题之一^[63, 64]。气溶胶中的 PAHs 的来源主要有两个方面: (1) 天然源, 森林草原火灾、火山爆发、动植物的自然排放均可产生 PAHs; (2) 人为源, 化石燃料 (煤、石油) 的燃烧, 木材、烟草的不完全燃烧、汽车尾气、垃圾焚烧等均产生 PAHs。目前空气中的 PAHs 主要来源于人类活动, 即人为源。污染源排放的 PAHs 最初大多以气态形式存在, 部分冷却后会直接形成颗粒物或吸附在颗粒物表面, 因此环境空气中 PAHs 以气态和固态两种形式存在, 而且在一定条件下可以相互转化。

表 1-1 16 种 USEPA 优控 PAHs 化学特征及毒性当量系数

No	化合物 (英文名)	英文缩写	分子式	结构	分子量	毒性当量 系数
1	萘 (naphthalene)	Nap	C ₁₀ H ₈		128.18	0.001
2	苊 (acenaphthylen)	Acy	C ₁₂ H ₈		152.2	0.001
3	二氢苊 (acenaphthene)	Ace	C ₁₂ H ₁₀		154.2	0.001
4	芘 (fluorene)	Flo	C ₁₃ H ₁₀		166.23	0.001
5	菲 (phenanthrene)	Phe	C ₁₄ H ₁₀		178.24	0.001
6	蒽 (anthracene)	Ant	C ₁₄ H ₁₀		178.24	0.01
7	荧蒽 (fluoranthene)	Flu	C ₁₆ H ₁₀		202.26	0.001
8	芘 (pyrene)	Pyr	C ₁₆ H ₁₀		202.26	0.001
9	苯并[a]蒽 (benzo[a]anthracene)	BaA	C ₁₈ H ₁₂		228.3	0.1
10	屈 (chrysene)	Chry	C ₁₈ H ₁₂		228.3	0.01
11	苯并[b]荧蒽 (benzo[b]fluoranthene)	BbF	C ₂₀ H ₁₂		252.32	0.1
12	苯并[k]荧蒽 (benzo[k]fluoranthene)	BkF	C ₂₀ H ₁₂		252.32	0.1
13	苯并[a]芘 (benzo[a]pyrene)	BaP	C ₂₀ H ₁₂		252.32	1
14	苝并[1,2,3-cd]芘 (indeno[1,2,3-cd]pyrene)	InP	C ₂₂ H ₁₂		276.34	0.1
15	二苯并[a,h]蒽 (dibenzo[a,h]anthracene)	DbA	C ₂₂ H ₁₄		278.35	5
16	苯并[ghi]芘 (benzo[ghi]perylene)	BgP	C ₂₂ H ₁₂		276.34	0.01

上海市是 PAHs 污染比较严重的城市之一，主要受到机动车尾气及工业排放的影响。Feng 等^[57, 65-67]曾经对上海市气溶胶中的溶剂可萃取性（Solvent-extractable organic compounds, SEOC）有机物进行研究，发现 PAHs 具有明显的季节变化特征，呈现冬高夏低的特点，分析了温度等气象参数与 PAHs 时间分布之间的关系，并利用指示物法对 PAHs 的源做了初步探讨。以往的研究采样时间相对较短，每次采样持续一周左右，并多集中在夏季和冬季。受到样品数量的限制，很难全面系统地了解 PAHs 在全年的污染特征、时空分布及其来源。此外，上海市关于 PAHs 在灰霾期间环境行为的研究目前还是空白。

（2） 脂肪酸（Fatty acids）和正构烷烃（n-Alkanes）

脂肪酸是气溶胶中含量较高的一类有机化合物，其来源非常广泛。主要可以分为人为源和自然源两大类。人为源主要是来自化石燃料的不完全燃烧、垃圾焚烧以及生活中食物烹调等活动；自然源主要是生物质燃烧、生物排放（如高等植物蜡和在空气中悬浮的花粉、细菌、孢子等）等。气溶胶中的脂肪酸对人体健康的危害虽然没有多环芳烃大，但是同样对人体健康产生负面作用。此外，气溶胶中的脂肪酸可以通过吸收可见光减低能见度，是形成灰霾的重要贡献者^[33, 49]。

正构烷烃是指分子中只含有碳和氢两种元素，碳原子彼此相连成链，而不形成环的一类化合物。根据碳原子间键的种类-单键、双键、三键，可分为烷烃或石蜡烃、烯烃、二烯烃、炔烃。含有双键或三键的叫做不饱和烃。烷烃的分子通式为 C_nH_{2n+2} 、烯烃为 C_nH_{2n} 、炔烃和二烯烃为 C_nH_{2n-2} 。n-Alkanes 是气溶胶中一类重要的有机化合物，是 OC 的重要组成部分，对全球气候变化产生重要影响。此外，n-Alkanes 在气溶胶中可能发生化学变化产生甲酸、草酸等物质，后者是形成云凝结核的重要前体物。

由于 fatty acids (FAs) 和 n-alkanes 在气溶胶中的浓度较高，所以早在上世纪 80 年代就引起学者的注意^[49]。受到前处理方法和化学分析方法的限制，较早的研究主要集中在比较常见和易分离的 FAs、n-alkanes。本论文采用全二维气相色谱-质谱方法对 22 种 FAs（见表 1-2）和 20 种 n-alkanes（见表 1-3）进行了定量分析，系统全面地研究了两类物质在上海市 $PM_{2.5}$ 中的理化特征、时空分布及来源。此外，FAs、n-alkanes 中的某些化合物是研究气溶胶重要的指示物，本文通过多种数据方法对气溶胶中 FAs、n-alkanes 进行源解析，对全面了解有机气溶胶的化学、物理性质及来源有重要意义。

表 1-2 22 种脂肪酸 (FAs) 名称及分子式

No	化合物	英文名称	分子式
1	十二酸; 月桂酸	lauric acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
2	十三酸	tridecanoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$
3	十四酸; 肉豆蔻酸	myristic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
4	十五酸	pentadecanoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{COOH}$
5	十六酸; 棕榈酸	palmitic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
6	十七酸; 珠光脂酸	margaric acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$
7	十八碳烯酸, 油酸	9-octadecenoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
8	十八酸; 硬脂酸	stearic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
9	十九酸	nonadecanoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{COOH}$
10	二十酸; 花生酸	arachidic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$
11	二十一酸	heneicosanoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{19}\text{COOH}$
12	二十二酸; 山酸	behenic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$
13	二十三酸	tricosanoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{21}\text{COOH}$
14	二十四酸	tetracosanoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$
15	二十五酸	pentacosanoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{23}\text{COOH}$
16	二十六酸; 蜡酸	cerotic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{COOH}$
17	二十七酸	heptacosanoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{25}\text{COOH}$
18	二十八酸	octacosanoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{26}\text{COOH}$
19	二十九酸	nonacosanoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{27}\text{COOH}$
20	三十酸	triacontanoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{28}\text{COOH}$
21	三十一酸; 蜂花酸	melissic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{29}\text{COOH}$
22	三十二酸; 虫漆蜡酸	lacceroic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{30}\text{COOH}$

表 1-3 20 种正构烷烃 (n-alkanes) 名称及分子式

No	化合物	英文名称	分子式
1	十四烷	Tetradecane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$
2	十五烷	Pentadecane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$
3	十六烷	Hexadecane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$
4	十七烷	Heptadecane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$
5	十八烷	Octadecane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$
6	十九烷	Nonadecane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$
7	二十烷	Icosane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CH}_3$
8	二十一烷	Henicosane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{19}\text{CH}_3$
9	二十二烷	Docosane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{CH}_3$
10	二十三烷	Tricosane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{21}\text{CH}_3$
11	二十四烷	Tetracosane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{CH}_3$
12	二十五烷	Pentacosane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{23}\text{CH}_3$
13	二十六烷	Hexacosane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{CH}_3$
14	二十七烷	Heptacosane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{25}\text{CH}_3$
15	二十八烷	Octacosane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{26}\text{CH}_3$
16	二十九烷	Nonacosane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{27}\text{CH}_3$
17	三十烷	triacontane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{28}\text{CH}_3$
18	三十一烷	Hentriacontane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{29}\text{CH}_3$
19	三十二烷	Dotriacontane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{30}\text{CH}_3$
20	三十三烷	Trtriacontane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{31}\text{CH}_3$

1.3 上海及长三角地区的灰霾污染

1.3.1 灰霾的成因及危害

灰霾作为一种大气污染现象,其形成有三方面的因素:一是水平风速小,随着城市建设的迅速发展,大楼越建越高,增大了地面摩擦系数,使风流经城区时风速明显减弱。水平风速小,不利于大气污染物向城区外围扩散,并容易在城区内累积成高浓度污染;二是垂直方向的逆温现象,逆温层使城市上空出现了高空比低空空气温度更高的逆温现象。污染物在正常天气条件下,从气温高的低空向气温低的高空扩散,逐渐循环稀释。但在逆温条件下,低空气温反而更低,导致污染物不能及时排放出去;三是悬浮颗粒物的增加^[68-70],近年来随着工业的发展,机动车辆的增多,污染物排放和城市悬浮物大量增加,直接导致了能见度降低。

灰霾的危害主要体现在四个方面。一是影响身体健康。灰霾组成成分非常复杂,包括污染性气体、可吸入性粒子。其中危害人类健康的主要是直径小于 $10\mu\text{m}$ 的气溶胶粒子,它能直接进入并粘附在人体上下呼吸道和肺叶中。二是影响心理健康。灰霾天气容易让人产生悲观情绪。三是影响交通安全。出现灰霾天气时,室外能见度低,污染持续,容易造成交通事故。四是影响区域气候。区域极端气候事件频繁,气象灾害增加,灰霾还造成了城市遭受光化学烟雾污染的提前到来。

灰霾污染已经在全世界范围内成为大气污染研究的热点领域。Okada^[71]研究了灰霾期间单颗粒物的理化特征,揭示了灰霾对人类健康的危害。Menon^[44]通过模式研究分析了灰霾对云的形成以及气候变化产生的重要影响。Wang^[72]对灰霾期间气溶胶中的化学组分进行了分析,指出水溶性离子及碳化合物是形成灰霾的重要贡献者。Kim^[73]通过对美国城市灰霾的观测和分析后发现,减少细颗粒物和 SO_2 的排放可以有效减少灰霾发生的次数。庄国顺、孙业乐等^[33, 55, 72, 74]研究了北京灰霾发生期间气溶胶的理化性质,发现铵盐、硫酸盐对形成灰霾产生重要的影响。本文通过对上海市灰霾发生及前后有机气溶胶中各化学组分的分析结合对气象参数的分析,系统全面地研究了有机气溶胶在灰霾形成中的贡献,提出了上海市典型灰霾污染的可能形成机制。

1.3.2 上海市灰霾污染

上海是中国经济活动总量最大、工业门类最全、能源消耗强度最大、污染物排放密度最大的城市。上海市经过了二十多年的大气污染治理和连续三轮实施环保“三年行动计划”综合治理,结合产业结构、产品机构和布局调整,先后实施了烟尘消除、扬尘污染控制,建立基本无燃煤区及中心城区建设污染煤区,清洁

1.3 上海及长三角地区的灰霾污染

1.3.1 灰霾的成因及危害

灰霾作为一种大气污染现象,其形成有三方面的因素:一是水平风速小,随着城市建设的迅速发展,大楼越建越高,增大了地面摩擦系数,使风流经城区时风速明显减弱。水平风速小,不利于大气污染物向城区外围扩散,并容易在城区内累积成高浓度污染;二是垂直方向的逆温现象,逆温层使城市上空出现了高空比低空空气温度更高的逆温现象。污染物在正常天气条件下,从气温高的低空向气温低的高空扩散,逐渐循环稀释。但在逆温条件下,低空气温反而更低,导致污染物不能及时排放出去;三是悬浮颗粒物的增加^[68-70],近年来随着工业的发展,机动车辆的增多,污染物排放和城市悬浮物大量增加,直接导致了能见度降低。

灰霾的危害主要体现在四个方面。一是影响身体健康。灰霾组成成分非常复杂,包括污染性气体、可吸入性粒子。其中危害人类健康的主要是直径小于 $10\mu\text{m}$ 的气溶胶粒子,它能直接进入并粘附在人体上下呼吸道和肺叶中。二是影响心理健康。灰霾天气容易让人产生悲观情绪。三是影响交通安全。出现灰霾天气时,室外能见度低,污染持续,容易造成交通事故。四是影响区域气候。区域极端气候事件频繁,气象灾害增加,灰霾还造成了城市遭受光化学烟雾污染的提前到来。

灰霾污染已经在全世界范围内成为大气污染研究的热点领域。Okada^[71]研究了灰霾期间单颗粒物的理化特征,揭示了灰霾对人类健康的危害。Menon^[44]通过模式研究分析了灰霾对云的形成以及气候变化产生的重要影响。Wang^[72]对灰霾期间气溶胶中的化学组分进行了分析,指出水溶性离子及碳化合物是形成灰霾的重要贡献者。Kim^[73]通过对美国城市灰霾的观测和分析后发现,减少细颗粒物和 SO_2 的排放可以有效减少灰霾发生的次数。庄国顺、孙业乐等^[33, 55, 72, 74]研究了北京灰霾发生期间气溶胶的理化性质,发现铵盐、硫酸盐对形成灰霾产生重要的影响。本文通过对上海市灰霾发生及前后有机气溶胶中各化学组分的分析结合对气象参数的分析,系统全面地研究了有机气溶胶在灰霾形成中的贡献,提出了上海市典型灰霾污染的可能形成机制。

1.3.2 上海市灰霾污染

上海是中国经济活动总量最大、工业门类最全、能源消耗强度最大、污染物排放密度最大的城市。上海市经过了二十多年的大气污染治理和连续三轮实施环保“三年行动计划”综合治理,结合产业结构、产品机构和布局调整,先后实施了烟尘消除、扬尘污染控制,建立基本无燃煤区及中心城区建设污染煤区,清洁

能源替代等多项措施,使上海市空气质量总体上得到了改善。空气污染指数(API)优良率连续6年保持在85%以上,传统的大气污染状况得到了显著改善。但与国际大都市相比,上海市环境空气质量不容乐观,SO₂、PM₁₀等主要大气污染指标是发达国家的2~5倍,细颗粒物PM_{2.5}的年平均浓度高达0.05~0.059mgm⁻³,是美国国家标准年平均值0.015mgm⁻³的3~4倍。而且,随着上海市社会经济的持续快速发展,能源需求大幅增长,本市复合型大气污染特征日益凸显。城市和区域大气中二次颗粒物污染日趋加重,灰霾污染正呈现区域蔓延态势,并且灰霾天数迅速上升。上海地区的大气污染类型正由传统和单一的煤烟型污染,向多物种共存、相互影响、互为源汇的复合型大气污染转变,呈现出冬、春灰霾多,春夏臭氧高,春夏灰霾和臭氧并存的大气污染格局。

此外,长三角地区经济的迅速发展也给上海市环境保护带来了重大挑战。长江三角洲地处太平洋西岸,亚洲大陆东沿,三面环海,属于北亚热带季风气候,常年气候温和湿润,尤其利于气态污染物向颗粒态污染物转化和累积。利用EOS/MODIS资料反演的气溶胶光学厚度(AOD)显示,长三角地区的气溶胶光学厚度呈明显的上升趋势:气溶胶光学厚度从2000年到2007年增加了月20%,而最大光学厚度增加了1.5倍,气溶胶光学厚度大于0.5的覆盖面积增加了11%,高AOD覆盖面积(AOD>1)增加了几十倍^[75]。随着长三角区域经济一体化、城市化的加速推进,空气污染问题由单个城市向城市群迅速蔓延,各城市间空气污染变化表现出高度的一致性,以灰霾为代表的区域复合型空气污染问题日益凸显。上海市空气环境质量的API优良率与PM₁₀年平均浓度具有良好的相关性,相关系数为 $R^2=0.94$,说明随着PM₁₀污染水平的改善,本市环境空气质量优良率将进一步好转。但是,从近几年PM₁₀的年平均浓度变化可以看出,目前上海市环境空气中的PM₁₀浓度正进入“瓶颈”阶段,以二次气溶胶为核心的细颗粒物污染将成为上海市大气环境保护工作的重要课题。

1.4 有机气溶胶的长距离传输

据统计在中国从1951-2001年的50年间有65%的沙尘事件发生在中国的西北部^[76]。沙尘暴不仅影响中国内陆地区,而且会传输到日本、韩国、太平洋,甚至是北美和美洲西部^[50, 77, 78]。大多数针对沙尘时间的研究集中在沙尘气溶胶无机组分的长距离传输及其对全球生物地球化学循环和地球气候系统的影响^[72, 79]。然而有关沙尘事件中有机化合物的特征信息却很少,尤其是有关有机示踪物在沙尘事件中的长途传输的报道几乎没有。

有机气溶胶是许多工业化城市大气中细颗粒物的主要贡献者。如在北京地

区,夏季和冬季的含碳有机物占 $\text{PM}_{2.5}$ 的 18.4%和 37.2%,而 OC 约占总碳的 70%,甚至更多^[33, 80-82]。同时有机物中的多环芳烃、脂肪酸和正构烷烃包括很多生物标识物,这些标识物可以成功地用于颗粒物的源解析。因此开展大气颗粒物中有机物的研究不仅可以提供有机气溶胶的特征信息,还可以提供气溶胶长距离传输途径、相关排放源的信息。本研究中,我们采集了从沙尘源区,沙尘传输图中,到入海区域的 4 个城市 5 个采样点的沙尘季 $\text{PM}_{2.5}$ 样品,对其中的 PAHs、脂肪酸和正构烷烃的浓度变化、污染特征等进行了分析。

1.5 本研究的目标内容及拟解决的关键问题

1.5.1 研究背景及意义

有机气溶胶是目前城市大气环境中主要的污染物之一,直接或间接的影响气候变化、大气环境质量及人体健康,有机气溶胶的研究成为大气环境科学的前沿课题。对于人类生存所必需的大气环境来说,进行及时的、长时间的大气环境观测,特别是研究大气气溶胶中有机物如有机碳、元素碳、多环芳烃、脂肪酸、脂肪烃类物质的时空分布、来源、形成机理及演化,以便制定合理有效的相关治理措施和政策法规更是当务之急。气溶胶中的有机物组成复杂、来源广泛,化学性质多样,受到采样和分析技术的限制,目前有机气溶胶的研究仍有广阔的深入空间。在国外许多国家,特别是 70 年代以来,科学工作者对有机气溶胶的组分、分布、来源的研究逐步深入,并建立起比较完善的监测方法,在国内,对有机气溶胶的研究从 80 年代开始,北京、天津、广州、南京、香港等城市已经开展对有机气溶胶由浅入深的研究,对制定相关的治理措施提供可靠的数据。

与国内外其它大城市比较,上海市有机气溶胶方面的研究相对较少,缺少长时间的连续观测以及对多种有机组分的系统分析,较多研究集中在有机气溶胶中某一特定组分的研究,如 Liu 等^[83]研究了上海市路尘中多环芳烃的污染特征, Feng 等^[67]分析了 $\text{PM}_{2.5}$ 中有机碳和元素碳的来源, Li 等^[84]对气溶胶中有机酸的定量方法进行了研究。2002 年, Feng 等^[65]对上海市冬季和夏季有机气溶胶中主要有机组分的来源进行了分析,发现上海市空气污染城郊差距减小,煤炭和机动车尾气是多环芳烃的主要来源。然而经过近 10 年的发展及工业结构调整,上海市的污染源结构、类型及排放强度都发生了非常大的变化,上海市的空气污染也由传统的燃煤型一次污染转变成二次污染,灰霾发生频率及强度都在逐年加剧。目前,上海市有机气溶胶的污染特征是什么?有机气溶胶的主要来源是什么?各污染源的分担率是多少?有机气溶胶对灰霾形成的影响机制是什么?长距离传输对上海市有机气溶胶的影响是什么?解决这些问题已迫在眉睫。

区,夏季和冬季的含碳有机物占 $\text{PM}_{2.5}$ 的 18.4%和 37.2%,而 OC 约占总碳的 70%,甚至更多^[33, 80-82]。同时有机物中的多环芳烃、脂肪酸和正构烷烃包括很多生物标识物,这些标识物可以成功地用于颗粒物的源解析。因此开展大气颗粒物中有机物的研究不仅可以提供有机气溶胶的特征信息,还可以提供气溶胶长距离传输途径、相关排放源的信息。本研究中,我们采集了从沙尘源区,沙尘传输图中,到入海区域的 4 个城市 5 个采样点的沙尘季 $\text{PM}_{2.5}$ 样品,对其中的 PAHs、脂肪酸和正构烷烃的浓度变化、污染特征等进行了分析。

1.5 本研究的目标内容及拟解决的关键问题

1.5.1 研究背景及意义

有机气溶胶是目前城市大气环境中主要的污染物之一,直接或间接的影响气候变化、大气环境质量及人体健康,有机气溶胶的研究成为大气环境科学的前沿课题。对于人类生存所必需的大气环境来说,进行及时的、长时间的大气环境观测,特别是研究大气气溶胶中有机物如有机碳、元素碳、多环芳烃、脂肪酸、脂肪烃类物质的时空分布、来源、形成机理及演化,以便制定合理有效的相关治理措施和政策法规更是当务之急。气溶胶中的有机物组成复杂、来源广泛,化学性质多样,受到采样和分析技术的限制,目前有机气溶胶的研究仍有广阔的深入空间。在国外许多国家,特别是 70 年代以来,科学工作者对有机气溶胶的组分、分布、来源的研究逐步深入,并建立起比较完善的监测方法,在国内,对有机气溶胶的研究从 80 年代开始,北京、天津、广州、南京、香港等城市已经开展对有机气溶胶由浅入深的研究,对制定相关的治理措施提供可靠的数据。

与国内外其它大城市比较,上海市有机气溶胶方面的研究相对较少,缺少长时间的连续观测以及对多种有机组分的系统分析,较多研究集中在有机气溶胶中某一特定组分的研究,如 Liu 等^[83]研究了上海市路尘中多环芳烃的污染特征, Feng 等^[67]分析了 $\text{PM}_{2.5}$ 中有机碳和元素碳的来源, Li 等^[84]对气溶胶中有机酸的定量方法进行了研究。2002 年, Feng 等^[65]对上海市冬季和夏季有机气溶胶中主要有机组分的来源进行了分析,发现上海市空气污染城郊差距减小,煤炭和机动车尾气是多环芳烃的主要来源。然而经过近 10 年的发展及工业结构调整,上海市的污染源结构、类型及排放强度都发生了非常大的变化,上海市的空气污染也由传统的燃煤型一次污染转变成二次污染,灰霾发生频率及强度都在逐年加剧。目前,上海市有机气溶胶的污染特征是什么?有机气溶胶的主要来源是什么?各污染源的分担率是多少?有机气溶胶对灰霾形成的影响机制是什么?长距离传输对上海市有机气溶胶的影响是什么?解决这些问题已迫在眉睫。

1.5.2 研究的主要内容

1. 2006-2009 年,连续四年分季节对上海市城区以及上海附近海域中小洋山岛(2006-2008)的有机气溶胶进行持续监测,并对样品进行系统的化学分析,目标分析组分包括:有机碳和元素碳、主要水溶性离子以及溶剂可萃取性有机物,需要指出的是,本研究中溶剂可萃取性有机物(Solvent Extractable Organic Compounds, SEOC)只包括多环芳烃、脂肪酸以及正构烷烃等对环境影响较大的有机组分,并未将非可溶性复杂化合物(Unresolved Complex Mixture, UCM)及其它有机组分计算在内。
2. 2006-2007 年不同季节灰霾发生期间,对上海市有机气溶胶进行观测和分析,分析的目标组分与主要内容(1)相同,此外,对灰霾和非灰霾期间气态污染物(SO_2 、 NO_2)以及气象因素(风速、相对湿度及能见度)进行观测和分析。
3. 2007 年春季沙尘暴发生期间,在沙尘源区—榆林、多伦,沙尘长距离传输途经城市—北京、上海(包括小洋山)进行同步采样,并对样品中有机碳、元素碳及 SEOC 进行了分析。

1.5.3 拟解决的关键科学问题

1. 提供上海市 $\text{PM}_{2.5}$ 中有机碳、元素碳、多环芳烃、脂肪酸及正构烷烃的最新时空分布详尽数据,系统化上海市城区及小洋山岛不同季节上述组分的理化特征,综合利用已有的数据资源解析其来源,为相关部门制定环境保护政策提供第一手资料和理论依据。
2. 探讨和揭示有机气溶胶对灰霾形成的影响机制。系统研究上海市不同季节灰霾发生期间有机气溶胶的污染特征,有机组分特别是碳质组分和硫酸盐、硝酸盐组分对灰霾形成的影响机制,并详细阐述灰霾期间多环芳烃、脂肪酸及正构烷烃的浓度分布及污染特征。
3. 通过研究沙尘传输过程中碳质组分以及多环芳烃、脂肪酸和正构烷烃的变化,研究沙尘气溶胶对城市有机气溶胶形成及来源的影响。为进一步了解沙尘气溶胶的组成、来源、在传输过程中的成分变化提供第一手资料,为研究沙尘及城市气溶胶对城市及海洋生态环境影响作出贡献。

1.5.4 本论文的主要创新点

1. 城市有机气溶胶研究的系统性和全面性。本课题采样时间从 2006 年一直持续到 2009 年，涵盖了春、夏、秋、冬四个季节，分析了气溶胶中的有机碳、元素碳及溶剂可萃取性有机物以及水溶性离子组分，将有机组分和无机组分结合的方式来研究上海市有机气溶胶的污染现状及来源。
2. 首次对小洋山岛的有机气溶胶进行了全面、系统的分析。利用有机组分特征比值等方法分析了上海市城区以及洋山深水港排放的污染物对小洋山岛海盐气溶胶中有机组分的影响，结果表明小洋山岛气溶胶在夏季和秋季表现出明显的海盐气溶胶特性，而冬季和春季则表现出明显的城市污染气溶胶特性。
3. 首次分析和探讨了有机气溶胶对上海市灰霾形成的影响机制。揭示了有机气溶胶作为气溶胶中重要的散射物质在灰霾形成中的作用，结果表明有机气溶胶是上海市夏季和秋季灰霾的主要影响因素，硫酸盐和硝酸盐是冬季和春季灰霾的主要影响因素。在此基础上进一步阐明了灰霾期间气溶胶有机组分的污染特征及来源，为上海市治理灰霾污染制定相应的措施提供理论依据。
4. 首次揭示了沙尘源区沙尘暴发生期间及非沙尘暴期间有机气溶胶的理化特征及来源，并对有机气溶胶的长距离传输对下游城市有机气溶胶组分的影响进行了深入探讨。结果显示同为沙尘源区的多伦和榆林的有机气溶胶存在明显的差异性，榆林地区气溶胶中含有高浓度的有机组分，而多伦地区气溶胶中有机组分含量低。气溶胶的长距离传输对下游城市有机气溶胶的影响主要取决于气溶胶的源区以及传输路径。

第二章 实验部分

由于大气气溶胶中的有机物组成十分复杂，含量极低，且多数以挥发性或半挥发性等非均一状态存在，因此建立有效的分析方法对于研究大气气溶胶中有机物至关重要。本研究在有机气溶胶采样点的设置、样品采集、前处理、仪器分析等环节进行了优化。

2.1 样品采集

2.1.1 采样点

本课题根据不同的研究目的分别设置采样站点和采样时间。为研究上海市有机气溶胶的理化特征、时空分布及灰霾的形成机制，在上海市不同功能区设立 3 个地面采样站点；为研究沙尘期间有机气溶胶在长途传输中的演化特征及沙尘气溶胶与污染气溶胶的混合机制及对下游城市有机气溶胶的影响，在沙尘源区、传输途径 4 城市共设置 5 个采样点。

2.1.1.1 上海站点

在上海市不同功能区设置三个采样点，包括：复旦大学第四教学楼采样点，普陀区环境监测站采样点和小洋山气象监测站采样点（图 2-1）。其中，复旦大学采样点位于杨浦区五角场商业、教育区，采样点位于校园内第四教学楼顶，附近没有工业污染源，主要受到道路扬尘、汽车尾气等污染源影响。该采样点是研究城市有机气溶胶污染特征及来源、二次有机气溶胶形成机制的理想站点；普陀区环境监测站采样点位于上海市普陀区，其规划功能定位为服务长三角的开放性生产力服务中心和服务上海西北地区的城市公共活动中心，该采样点是研究城市中心地区空气污染的重要站点，主要研究机动车尾气排放对上海市有机气溶胶的贡献及对城市灰霾形成机制的影响。小洋山采样点位于小洋山岛，靠近洋山深水港区，位于杭州湾口外的浙江省嵊泗崎岖列岛，有大、小洋山等数十个岛屿组成。小洋山西北距上海市南汇芦潮港约 32 公里，南至宁波北仑港约 90 公里，向东经黄泽洋水道直通外海，距离国际航线仅 45 海里，该站点是研究陆地气溶胶对海洋气溶胶的影响以及船舶污染影响陆地气溶胶重要的站点。从 2006 年至 2009 年持续四年每季度在上述三个采样点同步采集有机气溶胶样品，每个样品采集周期为 24 小时（FDU：2006-2009；PT：2006-2007；XYS：2006-2008）。根据分析不同组分的需要，分别采用 Whatman® 41 滤膜（Whatman Inc., Maidstone, UK）

第二章 实验部分

由于大气气溶胶中的有机物组成十分复杂，含量极低，且多数以挥发性或半挥发性等非均一状态存在，因此建立有效的分析方法对于研究大气气溶胶中有机物至关重要。本研究在有机气溶胶采样点的设置、样品采集、前处理、仪器分析等环节进行了优化。

2.1 样品采集

2.1.1 采样点

本课题根据不同的研究目的分别设置采样站点和采样时间。为研究上海市有机气溶胶的理化特征、时空分布及灰霾的形成机制，在上海市不同功能区设立 3 个地面采样站点；为研究沙尘期间有机气溶胶在长途传输中的演化特征及沙尘气溶胶与污染气溶胶的混合机制及对下游城市有机气溶胶的影响，在沙尘源区、传输途径 4 城市共设置 5 个采样点。

2.1.1.1 上海站点

在上海市不同功能区设置三个采样点，包括：复旦大学第四教学楼采样点，普陀区环境监测站采样点和小洋山气象监测站采样点（图 2-1）。其中，复旦大学采样点位于杨浦区五角场商业、教育区，采样点位于校园内第四教学楼顶，附近没有工业污染源，主要受到道路扬尘、汽车尾气等污染源影响。该采样点是研究城市有机气溶胶污染特征及来源、二次有机气溶胶形成机制的理想站点；普陀区环境监测站采样点位于上海市普陀区，其规划功能定位为服务长三角的开放性生产力服务中心和服务上海西北地区的城市公共活动中心，该采样点是研究城市中心地区空气污染的重要站点，主要研究机动车尾气排放对上海市有机气溶胶的贡献及对城市灰霾形成机制的影响。小洋山采样点位于小洋山岛，靠近洋山深水港区，位于杭州湾口外的浙江省嵊泗崎岖列岛，有大、小洋山等数十个岛屿组成。小洋山西北距上海市南汇芦潮港约 32 公里，南至宁波北仑港约 90 公里，向东经黄泽洋水道直通外海，距离国际航线仅 45 海里，该站点是研究陆地气溶胶对海洋气溶胶的影响以及船舶污染影响陆地气溶胶重要的站点。从 2006 年至 2009 年持续四年每季度在上述三个采样点同步采集有机气溶胶样品，每个样品采集周期为 24 小时（FDU：2006-2009；PT：2006-2007；XYS：2006-2008）。根据分析不同组分的需要，分别采用 Whatman® 41 滤膜（Whatman Inc., Maidstone, UK）

收集气溶胶样品，用于分析元素和离子；采用石英滤膜收集气溶胶样品分析有机气溶胶。

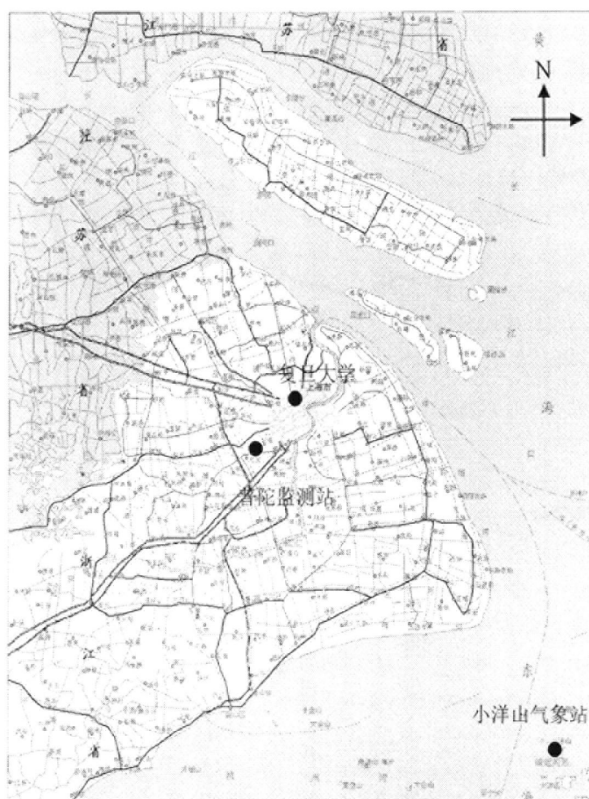


图 2-1 上海市 PM_{2.5} 采样点分布图

2.1.1.2 沙尘长途传输站点

在位于中国西北主要沙尘源区的陕西榆林、内蒙古多伦、沙尘传输经过的北京、上海分别设置采样点，采集沙尘发生期间的气溶胶样品（图 2-2）。在 2007 年春季沙尘暴发生期间，在上述站点同步收集气溶胶样品。在沙尘发生前后，每个样品的采集时间为 24 小时，沙尘发生期间每个样品采集时间为 6 小时。与上海市采样相同，根据分析不同组分的需求，分别采用 Whatman® 41 滤膜（Whatman Inc., Maidstone, UK）收集气溶胶样品，用于分析元素和离子；采用石英滤膜收集气溶胶样品分析有机气溶胶组分，包括 OC、EC、fatty acids、n-alkanes、PAHs 等物质。

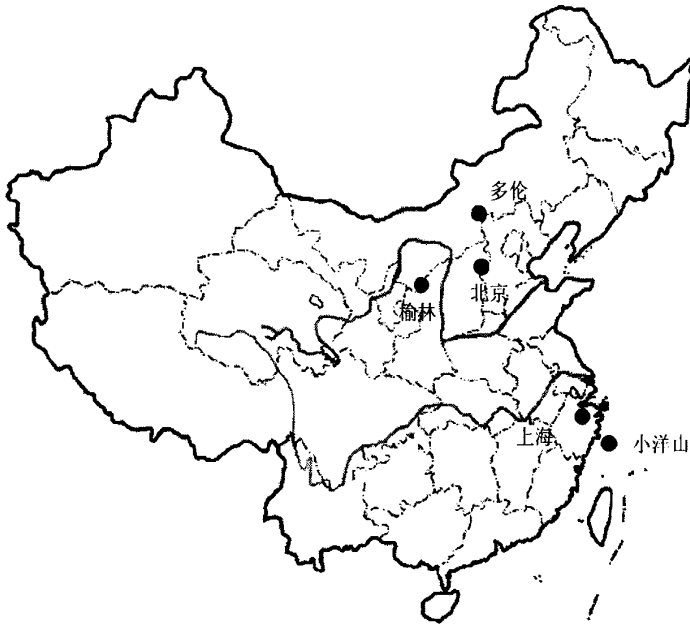


图 2-2 全国有机气溶胶采样点分布图

2.1.2 PM_{2.5} 的采集

使用北京迪克机电技术有限公司生产的 TSP/PM₁₀/PM_{2.5}-2 型颗粒物采样器采集 TSP、PM_{2.5} 样品,流量为 77.59L min⁻¹。用 Whatman® 41 滤膜 (Whatman Inc., Maidstone, UK)采集样品并分析其中的元素和离子,用石英滤膜采集有机气溶胶样品并分析其中的有机组分。采样后滤膜放入聚乙烯塑料袋中并保存在冰箱里。采样前后所有滤膜均恒温(20±5°C)恒湿(40±2%)24h 后,用分析天平(Sartorius 2004MP, 准确度 10⁻⁶ g)称量。本研究中所采集的气溶胶样品都有严格的质量控制以避免对样品可能的污染。

2.1.3 气象及痕量污染气体

本研究中,从 <http://www.wunderground.com> 下载温度、露点、风速、相对湿度(RH)、气压等气象数据。从 <http://www.sepb.gov.cn> 下载痕量气体 SO₂, NO₂

的空气污染指数(API, API=100 相对于国家空气质量二级标准) 数据, 并用下面公式换算为浓度:

$$C = C_{低} + [(I - I_{低}) / (I_{高} - I_{低})] \times (C_{高} - C_{低})$$

C 和 I 分别表示浓度和 API 值; $I_{高}$ 和 $I_{低}$ 表示 API 等级限定值表中最接近于 I 的两个值, 前者高于 I, 后者低于 I; $C_{高}$ 和 $C_{低}$ 是对应于 $I_{高}$ 和 $I_{低}$ 的浓度值。

2.2 分析方法

2.2.1 样品前处理

由于气溶胶中的有机组分十分复杂, 含量低, 且主要以挥发性和半挥发性等多相非均一态的形式存在, 因此样品的浓缩、富集以及提取等前处理过程是分析方法的关键部分。本研究中对不同的目标组分采取不同的前处理方法, 并对分析方法进行优化, 以便得到更加准确的定性和定量信息。

除传统的溶剂萃取和索氏萃取法外, 近年来发展起来多种样品前处理方法, 如吹扫捕集、固相微萃取、膜抽提、微波萃取等^[85-87]。其中超临界流体萃取 (Supercritical Fluid Extraction, SFE) 是一项具有很大研究潜力的技术, 实际应用证明, SFE 耗时短、污染小、选择性好, 易与其它分析技术联用, 可实现自动化分析, 且超临界流体萃取的溶解力可随萃取压力和温度变化, 易于调节, 并在很大程度上减少了有毒萃取溶剂的使用, 是一项环保、高效的萃取技术^[88, 89]。本研究中对超临界流体萃取方法进行了优化后用于富集并提取有机气溶胶中 PAHs。固相萃取 (Solid Phase Extraction, SPE) 方法是近些年来使用比较多的对气溶胶样品中有机组分定性定量的前处理方法^[90-92]。本研究中国固相萃取的主要目的是要净化和富集样品中的脂肪酸和脂肪烃类化合物。

2.2.1.1 超临界流体萃取法提取 PAHs

超临界流体萃取是指温度和压力均在其临界点之上时所呈现的一种高压、高密度流体。其萃取过程是利用超临界流体具有很强的溶解能力而发展出来的分离技术。物质处于其临界温度和压力状态时, 向该状态气体加压, 气体不会液化, 只是密度增大, 此时流体既拥有与气体相当的扩散系数和较低的粘度, 又具有与

的空气污染指数(API, API=100 相对于国家空气质量二级标准) 数据, 并用下面公式换算为浓度:

$$C = C_{\text{低}} + [(I - I_{\text{低}})/(I_{\text{高}} - I_{\text{低}})] \times (C_{\text{高}} - C_{\text{低}})$$

C 和 I 分别表示浓度和 API 值; $I_{\text{高}}$ 和 $I_{\text{低}}$ 表示 API 等级限定值表中最接近于 I 的两个值, 前者高于 I, 后者低于 I; $C_{\text{高}}$ 和 $C_{\text{低}}$ 是对应于 $I_{\text{高}}$ 和 $I_{\text{低}}$ 的浓度值。

2.2 分析方法

2.2.1 样品前处理

由于气溶胶中的有机组分十分复杂, 含量低, 且主要以挥发性和半挥发性等多相非均一态的形式存在, 因此样品的浓缩、富集以及提取等前处理过程是分析方法的关键部分。本研究中对不同的目标组分采取不同的前处理方法, 并对分析方法进行优化, 以便得到更加准确的定性和定量信息。

除传统的溶剂萃取和索氏萃取法外, 近年来发展起来多种样品前处理方法, 如吹扫捕集、固相微萃取、膜抽提、微波萃取等^[85-87]。其中超临界流体萃取 (Supercritical Fluid Extraction, SFE) 是一项具有很大研究潜力的技术, 实际应用证明, SFE 耗时短、污染小、选择性好, 易与其它分析技术联用, 可实现自动化分析, 且超临界流体萃取的溶解力可随萃取压力和温度变化, 易于调节, 并在很大程度上减少了有毒萃取溶剂的使用, 是一项环保、高效的萃取技术^[88, 89]。本研究中对超临界流体萃取方法进行了优化后用于富集并提取有机气溶胶中 PAHs。固相萃取 (Solid Phase Extraction, SPE) 方法是近些年来使用比较多的对气溶胶样品中有机组分定性定量的前处理方法^[90-92]。本研究中国固相萃取的主要目的是要净化和富集样品中的脂肪酸和脂肪烃类化合物。

2.2.1.1 超临界流体萃取法提取 PAHs

超临界流体萃取是指温度和压力均在其临界点之上时所呈现的一种高压、高密度流体。其萃取过程是利用超临界流体具有很强的溶解能力而发展出来的分离技术。物质处于其临界温度和压力状态时, 向该状态气体加压, 气体不会液化, 只是密度增大, 此时流体既拥有与气体相当的扩散系数和较低的粘度, 又具有与

液体相近的密度和对物质良好的溶解能力。在临界温度附近,温度和压力的微小变化会导致超临界流体对溶质的溶解发生几个数量级的突变,因此,人们可以利用压力、温度的变化来实现萃取和分析的过程。

Tylor 等^[93]对超临界流体萃取的机理做过研究,他认为超临界流体萃取过程一般包括扩散-吸附-溶解-收集 4 个步骤,并认为这四个步骤从以下几个方面决定着超临界流体萃取效率的高低:

- (1) 萃取物质能否顺利地由吸附剂内部扩散到表面,与超临界流体充分接触;
- (2) 超临界流体是否具有足够的能力破坏萃取物质与吸附剂之间的吸附键,使萃取物质能从吸附剂上脱附下来,进入到超临界流体中去;
- (3) 超临界流体是否具有足够的溶解能力溶解萃取物质,萃取时间是否足够把萃取物质带出萃取池。
- (4) 收集方式是否适当,对流出的萃取物质是否快速无损地收集。

以上 4 条是保证高效萃取的必要条件。

本研究中,采用超临界 CO_2 流体萃取结束富集并提取气溶胶中的 PAHs,有如下优点:

- (1) CO_2 无色、无味、无毒,且通常条件下为气体,无溶剂残留问题,用它做萃取剂安全、健康。
- (2) 萃取温度接近室温,对那些对温、热、光敏感的物质和方向性物质的提取特别适合,萃取过程密闭,连续进行,排除了遇到空气氧化和见光反应、热分解的可能性,能最大程度的保持各组分的原有特性。
- (3) 流程简单、步骤少、耗时短,省去了一些分离步骤,效率高,遗失率低。
- (4) 超临界 CO_2 流体的溶解能力和渗透能力强、扩散速度快,且萃取过程是在连续动态下进行,萃取物不断被移走,提取完全。
- (5) 超临界 CO_2 流体的溶解能力随温度和压力的改变而改变,可通过改变温度和压力来实现选择性提取分离。

PAHs 在气溶胶中的浓度很低,基质复杂,干扰物多,难以直接测定。通常必须经过样品预处理后才可以进行分析。对采集到的气溶胶样品,常用二氯甲烷、己睛、苯、环己烷及其混合物作为提取剂,进行索氏萃取或超声萃取, K-D 浓缩或旋转蒸发仪浓缩后用硅胶或玻璃纤维棉柱层析的方法对 PAHs 样品进行预处理。上述方法操作繁琐费时,而且所用溶剂量大,需要进一步浓缩,步骤多,日

标化合物遗失率高, PAHs 回收率较低。超临界流体萃取方法易与相关的分析技术如气相色谱 (GC)、气相色谱-质谱联用 (GC-MS)、高效液相色谱 (HPLC) 等联用, 并已应用到环境样品中 PAHs 的分析中。Shimmo 等^[88, 94]采用超临界流体萃取与 LC-GC-MS 联用技术分析大气中 PAHs 含量, 检出限达到 0.125-0.157ng。Castells 等^[95]采用两步 SFE 技术, 首先用纯 CO₂ 萃取以除去基质中极性小的物质, 再用甲苯处理过的 CO₂ 萃取得到氧化或硝化的 PAHs。崔兆杰等对萃取 PAHs 的各种条件进行研究, 结果表明压力的影响最大, 温度次之, 流量影响最小。在大气 PAHs 的各种样品前处理方法中, 超临界流体萃取比索氏提取有更高的萃取效率。任宇等^[96]优化了超临界流体萃取用于 PAHs 类大气降尘和生物质燃烧样品的萃取条件。

本研究通过超临界流体萃取温度、压力、添加剂等参数的优化, 最终确定超临界流体萃取气溶胶样品中 PAHs 的条件: 压力: 4500PSI; 温度: 80℃; 静态萃取 5min, 动态萃取 45min; 萃取溶剂: 超临界 CO₂; 吸收溶剂: 二氯甲烷; 限流管: 1.5ml/min; 进样前 (GC-MS) 准备: 将超临界流体萃取后得到的溶液采用氮吹法浓缩至 200μL。

具体操作步骤:

- (1) 将石英滤膜剪下 1/2 后放入 10mL 的萃取池。
- (2) 以 CO₂ 为超临界萃取剂, 流速为 1.5ml/min, 静态萃取 5min, 动态萃取 45min。
- (3) 将限流管通入盛有 10mL 二氯甲烷的试管中, 再以温水保温收集萃取物。
- (4) 连续萃取两次, 保证尽量多的 PAHs 被萃取、富集。
- (5) 用高纯氮吹浓缩法将得到的二氯甲烷溶液浓缩至 200μL, 以备 GC-MS 分析。

通过回收率实验确定上述方法的可行性和可重复性。

回收率实验: 将实际样品用溶剂二氯甲烷浸泡震荡清洗三次, 除去溶剂后, 用超临界流体萃取, 以 CO₂ 为萃取剂, 二氯甲烷为修饰剂 (体积比: 90: 10) 进行三次萃取, 得到空白样品 (进行空白试验, 无明显 PAHs 存在), 用微量注射器准确移取 100ng PAHs 标准品溶液, 尽量均匀地喷洒在滤膜表面, 执行优化后的萃取条件。

从表 2-1 中可以看出, 萘和芘的平均回收率在 58%和 70%, 低于 75%, 这可能是因为低分子量的萘和芘容易挥发, 氮吹过程中容易将两者挥发。其它 PAHs 化合物的回收率在 75-112%之间, 符合 EPA 对 PAHs 监测方法回收率的要求。

表 2-1 加标回收率实验结果

名称	平均回收率 (%) RSD%,N	EPA回收率 范围(%)	名称	平均回收率 (%) RSD%,N	EPA回收 率范围 (%)
萘	59 (3)	D-124	苯并[a]蒽	94 (4)	D-139
芘	73 (4)	D-139	屈	107 (3)	D-110
二氢芘	76 (3)	D-126	苯并[b]荧蒽	110 (6)	14-142
芴	81 (3)	12-135	苯并[k]荧蒽	112 (6)	14-142
菲	85 (3)	D-128	苯并[a]芘	98 (3)	D-116
蒽	92 (4)	6-150	茚并[1,2,3-cd]芘	108 (6)	D-122
荧蒽	92 (3)	D-116	二苯并[a,h]蒽	80 (6)	D-155
芘	81 (3)	D-159	苯并[ghi]芘	105 (6)	D-140

注：D>0, N=6

2.2.1.2 固相萃取法提取脂肪酸、正构烷烃

固相萃取主要用于样品分析前的净化或富集。其一般步骤是：液态或溶解后的固态样品导入活化过的固相萃取柱，然后利用抽真空，加压或者离心方式使样品进入固相。一般，固相萃取将保留所需要的组分和类似的其它组分，尽量减少不需要组分的保留。若保留的样品组分可用溶剂冲洗掉，可以把目标分析物从固定相上洗脱下来。也可以让目标组分直接通过固定相而不被保留，同时大部分干扰物被保留在固定相上，从而得到分离。在多数情况下，使分析物得到保留更有利于样品净化。固相萃取一般分四个步骤：固定相活化、样品上柱、淋洗和分析物洗脱。

本研究中固相萃取的主要目的是要净化和富集样品中的脂肪酸和正构烷烃（图 2-3）。选用硅胶柱固相萃取。首先用 3mL 正己烷活化小柱，然后将提取的样品上样到硅胶柱上。等上样液完全吸附到硅胶柱上用 3mL 正己烷淋洗，将样品中极性较弱的脂肪酸和脂肪烃类物质淋洗到锥形瓶中。反复淋洗 3 次，将收集到的淋洗液合并后转移到旋转蒸发仪中浓缩，将浓缩后的样品分两部分，其中脂肪酸浓缩后可直接进行 GC-MS 检测，脂肪烃需要进行衍生反应，转化成脂肪酸甲酯后进行 GC-MS 分析。

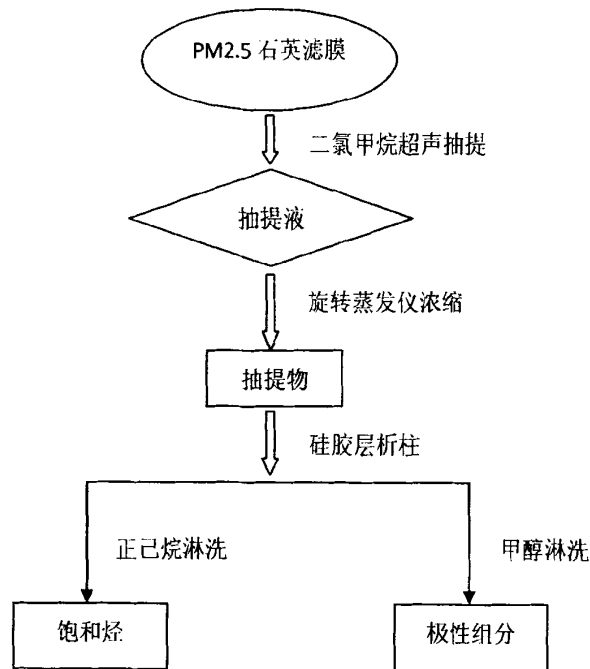


图 2-3 PM_{2.5} 中正构烷烃和脂肪酸分析流程

2.2.2 有机气溶胶组分的化学分析

2.2.2.1 质量浓度

对于 Whatman® 41 滤膜，在采样前，先将样品滤膜置于恒温 ($20 \pm 2^\circ\text{C}$)、恒湿 ($\text{RH}=40 \pm 2\%$) 条件下平衡 48 小时，然后用电子天平 (Sartorius 25S BT; 精度: $10\mu\text{g}$) 称量。称量好的滤膜放入硫酸纸内，然后放入酸洗过的聚乙烯塑料袋中。对石英滤膜，先将其用铝箔包好，放入马福炉中，在 500°C 下烘焙 5 小时，以除去滤膜本底的有机物，待其冷却后置于恒温 ($20 \pm 2^\circ\text{C}$)、恒湿 ($\text{RH}=40 \pm 2\%$) 条件下平衡 48 小时，然后用电子天平称量，将其放入铝箔中保存于酸洗后的聚乙烯塑料袋中以备采样。采样后，将样品置于与采样前同条件下恒温恒湿 48 小时后称量。

2.2.1.2 离子分析

采用美国 Dionex ICS3000 型离子色谱分析仪分析 13 种阴离子和 5 种阳离子。

离子色谱仪包括一根分离柱（阴离子柱：AS11，阳离子柱：CS12A），一根保护柱（阴离子柱：AG11，阳离子柱：AG12A），一根捕捉柱（ATC-3）、一个自身再生抑制器（ASRS-ULTRA），一个电导检测器（ED50）和一个梯度泵（GP50）。样品分析：将实际样品和空白样品剪取 1/8 滤膜，加入 10mL 高纯水（电阻系数：18M Ω /cm），经过超声提取 40min，然后用 0.45 μ m 微孔滤膜过滤，由微量注射器注入离子色谱仪进行分析。回收率实验数据表明，13 种阴离子和 5 种阳离子的回收率在 80-120%之间。

2.2.1.3 有机组分的色谱-质谱联用（GC-MS）分析

1. PAHs

（1）GC 分析条件

色谱柱：HP-5MS（J&W 公司，美国）和 VF-5MS（瓦里安公司，美国）毛细管柱，柱长：30m，内径：0.25mm，膜厚：0.25 μ m；

载气：99.999%的氦气；

流速：1.0mL/min；

进样口温度：250℃；

程序升温：60℃（保持 2min），以 30℃/min 升到 140℃，然后以 8℃/min 升到 300℃（保持 10min）；

总分析时间：32.67min。

（2）MS 分析条件

离子源：EI（电子轰击源）；

离子源温度：230℃，四级杆温度：150℃；

接口温度：280℃；

电离电压：70eV；

定性分析：全扫描方式（SCAN），40-400amu；

定量分析：选择离子检测（SIM）。

在选择离子检测（SIM）之前，先在 GC-MS 的全扫描方式（SCAN）下，确定了合适的 PAHs 分析条件，用标准品进样得到一张谱图，通过谱库检索进行定性，同时该谱图确定了各种目标 PAHs 的保留时间，这样，就明确了各种 PAHs 的保留时间和待存储质量离子的情况。SIM 方式和 SCAN 方式下的 GC 条件和

MS 条件一样。

(3) 标准曲线

a. PAHs 混合标准溶液

将 100ug/mL PAHs 混合标准溶液取一定量，置于 5mL 的琥珀色瓶配瓶中加二氯甲烷稀释成 10μg/mL PAHs 标准储备液，密封后存储在-20℃的冰箱内避光保存。

b. 混合内标溶液

选择分析行为与待测物相近的化合物作为内标,并确保方法及样品对内标的测物没有干扰。实验过程中采用了美国 EPA TO-13A 方法是用的 PAHs 氟代物作为内标物,分析 PAHs 与内标的对应见表 2-2。

内标标准品溶液含相同浓度的萘-D8, 二氢茈-D10, 菲-D10, 屈-D12, 苝-D12。

表 2-2 各内标物分别对应分析的 PAHs

内标物	蔡-D8	二氢苊-D10	菲-D10	屈-D12	苳-D12
对应PAHs	蔡	苊, 二氢苊, 芴, 并[ghi]花, 二苯并[a, h]苳, 苯并[h]荧蒹,	苊, 菲, 荧蒹	屈, 苯并[a]苊	苯并[a]苳, 苯并[k]荧蒹

c. PAHs 回收率指示化合物

在样品中添加回收率指示化合物是实验室质量控制常用的方法。在样品中加入已知量的回收率指示化合物，与实测值进行比较，以确定试样分析的准确度是否可以接受。回收率指示物在样品进行处理之前就添加到样品中。实验采用 EPA TO-13A 推荐的回收率指示物苾-D10。称取一定量的苾-D10，用二氯甲烷做溶剂，配置成 100 μ g/mL 回收率指示物储备液。在样品进行分析前，将回收率指示物加到样品中，与样品执行同样的预处理过程和分离分析过程。

d. 质量控制

为确保实验流程、实验数据的可靠性,实验室必须采取正规的质量控制程序,严格按照质量控制程序操作。

实验中,用回收率指示物(芘-D10)来指示各个样品处理的整个流程的质量问题。实验结果表明,回收率指示物的检出浓度是原始浓度的 76-95%,即回收率为 76-95%,表明实验结果可信。

2. 脂肪酸甲酯 (Fatty Acid Methyl Ester, FAME)

脂肪酸在进行 GC/MS 分析之前, 待测脂肪酸样品需要进行衍生反应, 生成甲酯化合物以利于仪器分析。衍生剂为三氟化硼甲醇溶液 (BF₃-methanol, Supelco, USA)。将含有 23 种脂肪酸的混合标准溶液加入内标物-氘代二十四烷 (n-C₂₄D₅₀), 以及 500 μ L 的 10% 的三氟化硼甲醇溶液。将溶液密闭在试管内, 并震荡器上混合 30 秒, 然后在 80 $^{\circ}$ C 的水浴锅中衍生 30 分钟。待衍生反应的溶液冷却后, 加入正己烷和饱和氯化钠充分混合, 将衍生生成的脂肪酸甲酯萃取出来。萃取溶液用硫酸钠干燥后, 浓缩定容至 500 μ L 进行 GC/MS 分析。对定量的 23 种脂肪酸的混合标样进行衍生实验, 仪器分析结果表明脂肪酸的衍生误差在 5% 以内。

(1) GC 分析条件

色谱柱: DB-5MS (J&W Scientific, Folsom, CA, USA) 毛细管柱, 柱长: 30m, 内径: 0.25mm, 膜厚: 0.25 μ m;

载气: 99.999% 的氦气;

流速: 1.0mL/min;

进样口温度: 250 $^{\circ}$ C;

程序升温: 60 $^{\circ}$ C (保持 2min), 以 30 $^{\circ}$ C/min 升到 160 $^{\circ}$ C (保持 5min), 然后以 10 $^{\circ}$ C/min 升到 250 $^{\circ}$ C (保持 3min);

总分析时间: 22.33min。

(2) MS 分析条件

离子源: EI (电子轰击源);

离子源温度: 230 $^{\circ}$ C, 四级杆温度: 150 $^{\circ}$ C;

接口温度: 280 $^{\circ}$ C;

电离电压: 70eV;

定性分析: 全扫描方式 (SCAN), 40-450amu;

定量分析: 选择离子检测 (SIM) 定性和定量。

根据相对应标准物的保留时间和质谱特征离子来对脂肪酸甲酯进行定性, 并通过与谱库标准质谱进行比较。连续测定同一浓度的脂肪酸甲酯混和标样 6 次, 确定其保留时间, 且相对保留时间的偏差小于 0.3%。

a. 脂肪酸甲酯混合标准溶液

将 100 μ g/mL FAME 混合标准溶液取一定量, 置于 5mL 的琥珀色胺配瓶中加二氯甲烷稀释成 10 μ g/mL FAME 标准储备液, 密封后存储在 -20 $^{\circ}$ C 的冰箱内避光保存。

b. 混合内标溶液

选择分析行为与待测物相近的化合物作为内标,并确保方法及样品对内标待测物没有干扰。实验选用氘代二十四烷 (n-C₂₄D₅₀),分析脂肪酸的内标物和回收测试。

c. FAME 回收率指示化合物

实验选用氘代二十四烷 (n-C₂₄D₅₀) 作为回收率指示物。在样品进行分析前,将回收率指示物加到样品中,与样品执行同样的预处理过程和分离分析过程。

3. 正构烷烃 (n-Alkanes)

(1) GC 分析条件

色谱柱: HP-5MS (J&W 公司, 美国) 毛细管柱, 柱长: 30m, 内径: 0.25mm,

膜厚: 0.25 μ m;

载气: 99.999%的氮气;

流速: 30mL/min;

检测器: 火焰离子检测器 (FID);

进样口温度: 250 $^{\circ}$ C;

分流/不分流: 分流比 30: 1;

程序升温: 60 $^{\circ}$ C (保持 5min), 以 10 $^{\circ}$ C/min 升到 290 $^{\circ}$ C (保持 10min);

总分析时间: 38min。

(2) n-Alkanes 标准溶液

将 100 μ g/mL n-Alkanes 混合标准溶液取一定量, 置于 5mL 的琥珀色胺配瓶中加二氯甲烷稀释成 10 μ g/mL n-Alkanes 标准储备液, 密封后存储在-20 $^{\circ}$ C的冰箱内避光保存。

(3) 定性和定量

在上述 GC 条件下, 用标准品进样确定保留时间, 利用保留时间对样品 n-Alkanes 定性。然后用峰面积法对其定量分析。

2.2.1.4 OC、EC 分析

本课题所有样品的 OC、EC 分析均采用热分解光反射结合法, 仪器为美国沙漠研究所研制的热光反射碳分析仪 (DRI Model 2001 Thermal/Optical Carbon Analyzer, Atmoslytic Inc., Calabasas, CA, USA)。从滤膜上剪取 1/8 用于 OC、EC 分析。分析过程为: 样品在纯氮气中分 4 步加热到 550 $^{\circ}$ C。在不同的温度阶段 120 $^{\circ}$ C、250 $^{\circ}$ C、450 $^{\circ}$ C 以及 550 $^{\circ}$ C 分别得到不同性质的 OC 数据 OC1、OC2、OC3、

OC4。然后在 2%氧气、98%氮气的环境中，分三步升温，依次为 550℃、700℃、800℃，分别得到 EC1、EC2、EC3，每一过程均氧化含碳物质得到 CO₂，再转变为 CH₄，用火焰离子监测器（FID）测定含碳量。在第一次含氮环境的加热过程中，随着温度的升高，有一部分 OC 被热解成 EC，这一部分 OC 可通过氦-氟激光光源光度计来定量，波长在 632nm。550℃后氧气被注入，颗粒物本身含有的 EC 和 OC 转变而成的 EC 开始燃烧，反射开始增加。在氧气被加入直到反射强度回到原来的值的过程中测得的碳量，即光学原理测出的热解 OC（OPC）。因此，OC 的量 $OC = OC1 + OC2 + OC3 + OC4 + OPC$ ，EC 的量 $EC = EC1 + EC2 + EC3 - OPC$ 。

每次批量测定样品的 OC、EC 之前，将在相同条件下测量空白膜的本地值，对实际数据进行校正，本课题所有 OC、EC 数据均已进行了校正。

2.2.3 质量保证和质量控制

2.2.3.1 采样

采样器性能的稳定，不同采样器之间的平行性等因素直接关系到样品采集的质量，进而影响样品分析数据的可靠性。因此保证采样在一定的误差范围内是获得可靠数据的前提。

TSP/PM₁₀/PM_{2.5-2} 型采样器采用全机械稳流控制，采样时无需调节，能自动稳定在误差允许的范围内，从而排除了测定流量引起的仪器误差和人为误差。保证采样器多次、多台、多点、多季节采样具有可比性。

每次采样前，对所有采样器按照地质仪器厂标准方法进行检修和流量校正。同时为保证同种类型采样器数据的可比性，进行了采样器平行实验，实验结果表明，不同台采样器的相关性系数 R^2 均在 0.96-0.99 之间，因此不同地区、不同时间、不同种类型的采样器所采集的气溶胶样品具有可比性。

2.2.3.2 有机物采样误差控制

有机气体在石英滤膜或纤维滤膜上的吸附会造成有机气溶胶的正偏差，即高于实际气溶胶质量，同时，膜上吸附的有机气体挥发到大气中，也会对有机气溶胶造成负误差，即低于气溶胶质量，两种效应相互竞争，构成最后的有机物采样误差。由于有机气体的复杂性和膜表面的差异性，很难确定究竟哪种效应占优势，只有采取措施尽可能的减小误差。本文采用双膜法（Quartz-Quartz, QQ）进行校正（如图 2-4 所示）。当气流经过双膜时，上面的石英滤膜采集颗粒物和吸附有机气体，同样流量的气流经过下石英滤膜时，气流中的有机气体被吸附。两张滤

膜中的有机物的差值便是上面石英滤膜吸附的气溶胶中的有机物。校正实验表明，下滤膜对空气中半挥发性有机物的吸附较明显，约为上滤膜的 10%。超出误差的允许范围，因此，本研究中的所有有机物均进行了校正。

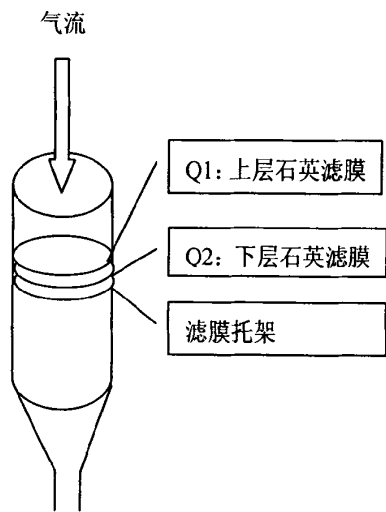


图 2-4 QQ 法原理示意图

第三章 上海市碳质气溶胶的污染特征及源解析

上海是一个有着 1300 万人口的超大城市，是世界上最大的经济、商业、海港中心之一，中国最大的石化产业，钢铁集团以及其它主要的工业均在上海^[97]。上海迅速的经济的发展以及高速的城市化进程给城市的结构带来巨大的变化，并且不可避免地加重了城市的负担，城市在循环运转中排放出的污染物对生态系统造成了很大的影响。这些变化都严重影响了上海的空气质量^[98]，导致公共卫生健康的恶化以及可见度的下降^[80, 99-101]。从 80 年代到 90 年代早期一直增加的能源消耗已经不断地提高了上海空气中气溶胶的浓度。

根据 He 等人的研究^[102]，上海超过 80% 的能源是来自于低质煤，尽管近年来上海煤的使用量已经不断减少，SO₂ 的排放量也随之相应减少，但是随着汽车等机动车数量的不断增长，交通排放如今已经成为空气污染物的重要来源之一，2003 年上海的汽车数量已接近 700,000 辆。Ye 等^[103]研究发现在上海的市中心，大约 86% 的 CO，96% 的碳氢化合物和 56% 的氮氧化物均是来自交通排放的废气。近期的研究表明交通排放物对人和动物的健康有一系列负面影响^[90, 104-106]。柴油废气会导致肺癌以及增加暴露在高浓度颗粒物中的个体患肿瘤的几率，并且其被认为是一种过敏源，和哮喘有紧密的联系^[107-110]。如果根据西方国家的居民正常颗粒物暴露标准，估计上海大约 6,320,000 居民超标，而因颗粒物污染造成的健康效应所带来的经济损失在 2001 年的上海为 625,400,000 美元，占上海当年 GDP 的 1.03%。而因空气污染造成的年均全球死亡人数为 2,700,000。在刚刚迈进可持续发展的健康的新世纪，城市的空气质量越来越成为社会所关注的话题，因此研究城市空气颗粒物的理化性质及其与空气污染物的关系就显得迫在眉睫。

2006 年排放清单研究显示，上海市各类污染源向环境空气中排放的总量分别为：PM—58.2 万吨、PM₁₀—27.9 万吨、PM_{2.5}—11.1 万吨、SO₂—56.4 万吨、NO_x—46.4 万吨、CO—141.7 万吨、VOC—57.4 万吨和 NH₃—1.4 万吨，是全世界污染物排放量最多的城市。面源是 PM、PM₁₀、PM_{2.5}、VOC 和 NH₃ 的首要来源；点源是 SO₂ 和 NO_x 的第一来源；流动源是 CO 的第一来源，分担率为 46%。其中，道路扬尘是上海市一次颗粒物（PM、PM₁₀ 和 PM_{2.5}）的首要来源，对全市总量的分担率分别为 54%、45% 和 26%。造成上海环境空气中气溶胶二次组分（硫酸盐）的主要污染物 SO₂ 的主要来源是电站锅炉和工业分散燃料，其分担率分别为 57% 和 12%；主要污染物 NO_x 的主要排放来源是电站锅炉和机动车，分别为全市总量的 36% 和 18%；有机气溶胶的来源即污染物 VOC 的主要排放源是涂料、生产工艺储罐和机动车，其分担率分别为 28%、23% 和 16%。NH₃

的排放主要来自畜禽养殖和点源生产工艺,分别占全市总量的 66.7%和 19.7%³。

2008 年全市 SO_2 、 NO_2 及 PM_{10} 年平均浓度值均优于国家环境空气质量二级标准,全市环境空气优良率已连续 5 年保持在 85%以上,环保措施取得了初步成效。然而,与发达国家相比,上海环境空气质量仍不容乐观, PM_{10} 等主要大气污染指标是发达国家城市的 2~5 倍,细颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 的年平均浓度高达 $0.050\sim 0.059\text{ mgm}^{-3}$,超过美国国家标准年平均值 0.015 mgm^{-3} 的 3~4 倍,上海的大气污染类型正由传统的和单一的煤烟型污染,向多物种共存、多物质相互影响、相互交织的复合型大气污染转变,目前灰霾污染已经成为影响本市环境空气质量的主要因素。

继北京成功举办“绿色奥运”之后,2010 年上海世博会逐渐成为世界关注的焦点,国内外用“绿色世博”接力“绿色奥运”的呼声越来越高。为此,开展上海市环境空气中细颗粒污染的特点及成因研究,识别不同污染源排放对全市总量的贡献,将为本市环境空气质量的改善,演绎“绿色世博”,提升上海城市环境形象提供重要的技术支持。

对颗粒物中化学组分的研究早期主要集中在水溶性离子上^[42],而国外和近几年国内研究表明,碳质组分是大气颗粒物特别是细颗粒物的重要组分,并对全球气候变化和人体健康产生重要影响^[34, 35, 54, 111]。因此对上海市 $\text{PM}_{2.5}$ 中碳质组分的理化特征、时空分布特征及来源做全面系统的研究,有利于上海市大气环境的改善,为上海市有针对性的改善空气质量提供理论依据和数据支持。为此,我们从 2006 年至 2009 年连续四年对上海市 $\text{PM}_{2.5}$ 中的 OC 和 EC 进行检测和分析,揭示了 OC 和 EC 的发展趋势、污染特征及其对气候、环境产生的影响,系统全面地分析了 OC 和 EC 的时空分布特征及来源。

3.1 采样及分析

2006-2009 年,在上海市设置三个采样点,根据功能区的不同分为:(1)交通混合区,复旦大学(FDU);(2)工业、交通混合区,普陀区环境监测站(PT);(3)港口及海洋混合区,小洋山气象站(XYS),采样点位置分布见图 2-1。详细的采样信息见表 3-1⁴。

³ 数据来源:2007 年上海市环境质量公报。

⁴ 本表列出的采样时间和样品数目,同样适用于本论文第四章。

表 3-1 上海市有机气溶胶(PM_{2.5}) 采样点信息及采样时间

采样点	类型	采样时间	季节	样品数
FDU	交通混合区，靠近中环，位于杨浦区五角场商业圈附近，采样点在复旦大学第四教学楼楼顶，高~40m。	12/4/06-29/4/06	春	18
		1/8/06-23/8/06	夏	23
		13/10/06-29/10/06	秋	17
		4/1/07-21/1/07	冬	18
		10/4/07-25/4/07	春	16
		10/8/07-28/8/07	夏	19
		8/10/07-25/10/07	秋	18
		10/1/08-21/1/08	冬	12
		15/4/08-30/4/08	春	16
		3/8/08-19/8/08	夏	17
		10/10/08-25/10/08	秋	16
		6/1/09-21/1/09	冬	16
		5/4/09-20/4/09	春	16
		4/8/09-23/8/09	夏	20
		12/10/09-26/10/09	秋	15
PT	工业、交通混合区，靠近内环高架及普陀区工业园，受到工业、交通双重污染，采样点位于普陀区环境监测站楼顶，高~40m。	20/12/10-8/1/10	冬	19
		12/4/06-29/4/06	春	18
		1/8/06-23/8/06	夏	23
		13/10/06-29/10/06	秋	17
		4/1/07-21/1/07	冬	18
		10/4/07-25/4/07	春	16
		10/8/07-28/8/07	夏	19
		8/10/07-25/10/07	秋	18
XYS	海洋、港口混合区，小洋山气象站位于东海大桥南端，靠近洋山深水岗，气象站高度约海拔100m，主要受到港口轮船排放废气污染，同时受到内陆污染物传输的影响。	10/1/08-21/1/08	冬	12
		12/4/06-29/4/06	春	18
		1/8/06-23/8/06	夏	23
		13/10/06-29/10/06	秋	17
		4/1/07-21/1/07	冬	18
		10/4/07-25/4/07	春	16
		10/8/07-28/8/07	夏	19
		8/10/07-25/10/07	秋	18
		10/1/08-21/1/08	冬	12
		15/4/08-30/4/08	春	16
		3/8/08-19/8/08	夏	17
		10/10/08-25/10/08	秋	16
		6/1/09-21/1/09	冬	16

使用北京地质仪器厂-迪克电机有限公司生产的中流量采样器（型号 TSP/PM₁₀/PM_{2.5}-2，流量 77.59L/min）用石英滤膜同步采集 PM_{2.5} 样品。采样质量控制详见第二章 2.2.1 及 2.2.3，OC 和 EC 分析详见第二章 2.2.2.4，离子分析详见第二章 2.2.2.2。

3.2 结果与讨论

3.2.1 上海市 $PM_{2.5}$ 、OC 和 EC 的浓度水平

表 3-2 列出了 2006-2009 年上海市各采样点 $PM_{2.5}$ 、OC、EC 的浓度及 OC、EC 在 $PM_{2.5}$ 中的百分含量和 OC/EC 比值。

2006-2009 年上海市城区 (FDU) $PM_{2.5}$ 的年平均浓度分别为 $43.5 \mu g m^{-3}$ 、 $59.3 \mu g m^{-3}$ 、 $51.0 \mu g m^{-3}$ 和 $57.9 \mu g m^{-3}$ 。我国目前还没有 $PM_{2.5}$ 的国家空气质量标准，与美国 $PM_{2.5}$ 国家空气质量标准（年平均浓度 $15 \mu g m^{-3}$ ）相比，上海城区 $PM_{2.5}$ 最低年平均浓度约为该标准的 3-4 倍，表明与国外发达城市比较，上海市细颗粒物污染严重，浓度水平较高。

普陀区 (PT) 地处上海主城区附近，是上海主要的工业园区所在地，早期受到汽车尾气和工业排放双重污染。2006-2007 年，普陀区环境监测站采样点 (PT) 的 $PM_{2.5}$ 年平均浓度分别为 $51.1 \mu g m^{-3}$ 、 $58.5 \mu g m^{-3}$ ，与 2006-2007 年 FDU 采样点 $PM_{2.5}$ 的年均值基本相当，表明上海市城区 $PM_{2.5}$ 没有明显空间差异，原因主要有两方面：一， $PM_{2.5}$ 粒径小，在空气中悬浮停留的时间较长，可以在风的作用下迅速扩散混合，形成城区内的区域污染；二，近几年上海市不断调整工业结构和布局，将污染大的企业外迁，减少了工业污染点源对城区局部的污染，使城区主要污染源趋于一致。

小洋山岛 (XYS) 位于上海市东南部，地处东海距离最近的内陆地区约 30km，由东海大桥与上海市相连。小洋山有目前中国内陆最大的深水港，每天有上百艘货轮在此装卸货物，货物吞吐量居世界各大港口前列，该地区主要受到内陆污染输入及洋山深水港轮船排放的影响。2006-2008 年，小洋山 (XYS) $PM_{2.5}$ 的年平均浓度分别为 $33.1 \mu g m^{-3}$ 、 $48.0 \mu g m^{-3}$ 及 $40.2 \mu g m^{-3}$ ，均低于同期城区站点 $PM_{2.5}$ 的质量浓度，与城区站点比较具有明显的空间差异性，主要原因有：一，小洋山特殊的地理位置决定了该站点气溶胶受到海盐气溶胶的影响，而海盐气溶胶多数以粗颗粒物的形式存在，细颗粒物的含量相对较少；二，受到海洋季风的影响，从内陆传输到海洋的气溶胶也会呈现出季节性变化，夏秋两季较少，从而降低了 $PM_{2.5}$ 的年均值；三，本地污染源单一且排放强度相对较低，主要受到船舶排放及进出岛内的机动车影响，颗粒物的排放量相对较少。

综上，上海市 $PM_{2.5}$ 浓度城区内无明显差异，处于相对较高的浓度水平。受到海洋气溶胶及本地排放源数量和强度的影响，小洋山岛 $PM_{2.5}$ 浓度低于城区。

3.2 结果与讨论

3.2.1 上海市 $PM_{2.5}$ 、OC 和 EC 的浓度水平

表 3-2 列出了 2006-2009 年上海市各采样点 $PM_{2.5}$ 、OC、EC 的浓度及 OC、EC 在 $PM_{2.5}$ 中的百分含量和 OC/EC 比值。

2006-2009 年上海市城区 (FDU) $PM_{2.5}$ 的年平均浓度分别为 $43.5 \mu g m^{-3}$ 、 $59.3 \mu g m^{-3}$ 、 $51.0 \mu g m^{-3}$ 和 $57.9 \mu g m^{-3}$ 。我国目前还没有 $PM_{2.5}$ 的国家空气质量标准, 与美国 $PM_{2.5}$ 国家空气质量标准 (年平均浓度 $15 \mu g m^{-3}$) 相比, 上海城区 $PM_{2.5}$ 最低年平均浓度约为该标准的 3-4 倍, 表明与国外发达城市比较, 上海市细颗粒物污染严重, 浓度水平较高。

普陀区 (PT) 地处上海主城区附近, 是上海主要的工业园区所在地, 早期受到汽车尾气和工业排放双重污染。2006-2007 年, 普陀区环境监测站采样点 (PT) 的 $PM_{2.5}$ 年平均浓度分别为 $51.1 \mu g m^{-3}$ 、 $58.5 \mu g m^{-3}$, 与 2006-2007 年 FDU 采样点 $PM_{2.5}$ 的年均值基本相当, 表明上海市城区 $PM_{2.5}$ 没有明显空间差异, 原因主要有两方面: 一, $PM_{2.5}$ 粒径小, 在空气中悬浮停留的时间较长, 可以在风的作用下迅速扩散混合, 形成城区内的区域污染; 二, 近几年上海市不断调整工业结构和布局, 将污染大的企业外迁, 减少了工业污染点源对城区局部的污染, 使城区主要污染源趋于一致。

小洋山岛 (XYS) 位于上海市东南部, 地处东海距离最近的内陆地区约 30km, 由东海大桥与上海市相连。小洋山有目前中国内陆最大的深水港, 每天有上百艘货轮在此装卸货物, 货物吞吐量居世界各大港口前列, 该地区主要受到内陆污染输入及洋山深水港轮船排放的影响。2006-2008 年, 小洋山 (XYS) $PM_{2.5}$ 的年平均浓度分别为 $33.1 \mu g m^{-3}$ 、 $48.0 \mu g m^{-3}$ 及 $40.2 \mu g m^{-3}$, 均低于同期城区站点 $PM_{2.5}$ 的质量浓度, 与城区站点比较具有明显的空间差异性, 主要原因有: 一, 小洋山特殊的地理位置决定了该站点气溶胶受到海盐气溶胶的影响, 而海盐气溶胶多数以粗颗粒物的形式存在, 细颗粒物的含量相对较少; 二, 受到海洋季风的影响, 从内陆传输到海洋的气溶胶也会呈现出季节性变化, 夏秋两季较少, 从而降低了 $PM_{2.5}$ 的年均值; 三, 本地污染源单一且排放强度相对较低, 主要受到船舶排放及进出岛内的机动车影响, 颗粒物的排放量相对较少。

综上, 上海市 $PM_{2.5}$ 浓度城区内无明显差异, 处于相对较高的浓度水平。受到海洋气溶胶及本地排放源数量和强度的影响, 小洋山岛 $PM_{2.5}$ 浓度低于城区。

表 3-2 上海各采样点 2006-2009 年 PM_{2.5}、OC 和 EC 浓度 (μg m⁻³) 统计表

采样点	时间	PM _{2.5}		OC		EC		OC%		EC%		TC%		OC/EC
		Mean	STD	Mean	STD	Mean	STD	Mean	STD	Mean	STD	Mean	STD	
FDU	06-春	47.3	14.8	8.4	2.3	3.7	0.9	17.8	3.9	7.8	2.0	25.6	5.7	2.3
	06-夏	15.1	6.7	3.8	1.6	1.2	0.4	25.2	10.6	8.0	3.7	33.2	13.5	3.1
	06-秋	36.1	10.6	6.5	2.7	2.1	0.8	17.9	6.1	5.8	2.5	23.7	7.9	3.1
	06-冬	75.4	17.4	10.9	4.7	4.4	1.8	14.4	6.0	5.9	2.4	20.3	8.2	2.4
	07-春	67.4	15.7	10.2	3.1	4.2	1.3	15.1	3.1	6.2	2.3	21.4	4.8	2.4
	07-夏	30.0	8.2	7.1	2.7	2.1	0.7	23.8	8.5	7.2	2.8	31.0	12.2	3.3
	07-秋	44.4	13.2	8.7	3.5	2.6	0.8	19.7	3.9	5.9	2.3	25.6	9.0	3.3
	07-冬	95.4	20.9	14.9	6.5	7.2	2.7	15.7	3.5	7.5	3.7	23.2	8.7	2.1
	08-春	68.1	15.2	10.8	3.4	4.7	1.9	15.9	4.2	6.9	1.6	22.8	5.2	2.3
	08-夏	25.2	10.9	4.8	1.7	1.5	0.7	19.0	3.9	6.0	2.3	25.1	13.5	3.1
	08-秋	30.9	12.6	5.9	1.9	2.0	0.7	19.1	6.3	6.4	1.6	25.5	5.3	3.0
	08-冬	79.9	17.4	13.8	4.7	4.8	1.8	17.2	6.0	6.0	2.4	23.2	7.1	2.9
	09-春	71.9	15.4	8.8	1.9	3.7	1.1	12.3	3.2	5.2	1.7	17.5	4.6	2.4
	09-夏	33.3	7.1	6.5	1.6	2.1	0.4	19.4	10.6	6.3	3.7	25.7	15.2	3.1
PT	09-秋	40.7	9.9	7.5	2.9	2.1	0.9	18.4	6.2	5.2	2.2	23.6	5.4	3.6
	09-冬	85.7	16.2	11.6	4.1	4.9	1.7	13.6	4.2	5.7	1.9	19.2	7.1	2.4
	06-春	51.3	13.8	8.2	2.5	3.6	0.9	16.0	3.9	7.0	2.0	23.0	5.7	2.3
	06-夏	19.7	7.2	3.8	1.3	1.2	0.4	19.5	10.6	6.1	3.7	25.6	13.5	3.2
	06-秋	39.8	8.0	7.0	1.8	2.1	0.8	17.7	6.1	5.2	2.5	22.8	7.9	3.4
	06-冬	83.4	13.6	11.7	4.5	4.6	1.8	14.0	6.0	5.5	2.4	19.5	8.2	2.5
	07-春	71.9	14.8	9.8	2.2	4.1	0.9	13.7	3.9	5.7	2.0	19.4	5.7	2.4
	07-夏	32.9	7.8	6.4	1.2	1.9	0.4	19.4	10.6	5.8	3.7	25.3	13.5	3.3
XYS	07-秋	42.5	7.6	8.5	1.5	2.3	0.8	19.9	6.1	5.4	2.5	25.3	7.9	3.7
	07-冬	86.6	18.5	13.8	2.3	6.2	1.3	15.9	6.0	7.2	2.4	23.1	8.2	2.2
	06-春	42.6	12.1	5.6	1.3	2.3	0.7	13.2	2.3	5.4	1.8	18.6	6.1	2.4
	06-夏	20.7	7.1	2.5	1.2	0.8	0.2	12.1	12.4	3.9	3.3	15.9	12.5	3.1
	06-秋	23.7	6.0	2.9	1.5	0.9	0.6	12.3	7.3	3.8	1.5	16.1	7.4	3.2
	06-冬	55.5	13.6	8.0	3.1	3.1	1.3	14.4	5.9	5.6	1.9	20.0	7.1	2.6
	07-春	48.9	15.7	7.1	2.1	2.6	1.2	14.5	3.2	5.3	1.7	19.8	6.0	2.7
	07-夏	34.5	6.7	2.9	1.2	0.9	0.3	8.5	5.2	2.6	2.3	11.1	10.5	3.3
	07-秋	35.7	8.0	3.1	1.2	1.0	0.4	8.8	7.1	2.8	1.6	11.6	8.9	3.1
	07-冬	73.0	27.4	8.4	4.1	3.7	1.2	11.5	5.9	5.1	3.7	16.6	7.1	2.3
	08-春	59.8	18.1	7.5	2.2	2.7	0.8	12.5	3.4	4.5	1.1	17.1	6.7	2.8
	08-夏	21.0	6.9	2.5	1.2	0.7	0.2	12.1	11.2	3.3	3.6	15.4	15.2	3.6
	08-秋	25.8	7.7	2.8	1.1	0.8	0.3	11.0	3.2	3.1	3.3	14.1	9.5	3.5
	08-冬	53.5	16.2	8.6	4.3	3.2	0.9	16.1	5.4	6.0	1.7	22.1	7.1	2.7

碳质组分 TC (TC=OC+EC) 是上海市 PM_{2.5} 的重要组分, 占 PM_{2.5} 质量的 11.1~33.2%, 该结果与珠江三角洲地区 (广州、珠海) PM_{2.5} 中碳质组分含量^[37, 54] 结果接近, 说明碳质气溶胶污染已经成为我国许多城市共同面临的污染问题。

2006-2009 年, FDU 站点 $\text{PM}_{2.5}$ 中 OC 的年平均浓度分别为 $7.4 \mu\text{g m}^{-3}$ 、 $10.3 \mu\text{g m}^{-3}$ 、 $8.8 \mu\text{g m}^{-3}$ 和 $8.6 \mu\text{g m}^{-3}$, EC 的年平均浓度分别为 $2.9 \mu\text{g m}^{-3}$ 、 $4.0 \mu\text{g m}^{-3}$ 、 $3.2 \mu\text{g m}^{-3}$ 和 $3.2 \mu\text{g m}^{-3}$, 年际变化不大, 说明近年来上海市经过了工业结构调整以后, 碳质气溶胶的排放源类型及强度趋于稳定。从三个站点 OC 和 EC 的季节平均浓度来看, 均呈现出明显的季节变化趋势, 即冬季、春季高, 夏季、秋季低。

通过上面的分析, 我们知道, 碳质组分是上海市 $\text{PM}_{2.5}$ 的重要组成部分, 因此系统研究碳质气溶胶的污染特性、时空分布及来源, 有利于更好地应对上海市空气污染问题, 并为相关部门制定相应的控制措施提供基础数据。

3.2.2 上海市 $\text{PM}_{2.5}$ 中 OC 和 EC 与其它城市比较

表 3-3、3-4 分别列举了中国其它地区和世界各地 $\text{PM}_{2.5}$ 中 OC 和 EC 浓度及 OC/EC 比值。

与国外其它城市比较^[22, 34-36, 112], 中国城市地区 $\text{PM}_{2.5}$ 中的 OC、EC 的质量浓度普遍较高, 污染更严重。而国内城市间比较^[37, 54, 103, 111, 113-118]可以看出, $\text{PM}_{2.5}$ 中的 OC 和 EC 浓度空间分布呈现出西部、北部城市高于东部、南部城市, 内陆城市高于沿海城市的特征, 如西安、北京地区^[55, 74, 119, 120]OC 的冬季平均浓度分别高达 $31.5 \mu\text{g m}^{-3}$ 和 $61.9 \mu\text{g m}^{-3}$, 夏季平均浓度分别为 $13.4 \mu\text{g m}^{-3}$ 和 $14.5 \mu\text{g m}^{-3}$, 远远高于上海、珠海及香港同期 OC 浓度^[37, 57, 121]。这种空间分布特征与城市本身的污染源特征以及地理、气象因素密不可分: 一, 我国西部、北部地区冬季采暖期的大量煤炭燃烧, 可以释放高浓度的 OC 和 EC, 大大提高了两者在当地 $\text{PM}_{2.5}$ 中的浓度; 二, 西部和北部城市周边的城市基本上都处于气溶胶的高污染状态, 而东部沿海城市在夏季和秋季受到海洋清洁空气的影响, OC 和 EC 的浓度相对较低。

在世界各地 $\text{PM}_{2.5}$ 中 OC 和 EC 浓度基本上都呈现出冬高夏低的季节分布特征^[22, 36], 形成这种普遍的季节分布特征的主要原因是冬季和夏季明显不同的气象条件造成的。冬季气温低, 容易形成逆温层, 不利于污染物的扩散, 造成大量污染物的累积; 夏季降雨频率高, 可以有效清除空气中的污染物, 从而降低了污染物的浓度水平。此外, 冬季和夏季污染源的构成也不相同, 特别是在北方城市, 冬季污染物的排放强度远远高于夏季。

我们将上海市 FDU 采样点 2006 年至 2009 年四年同季度 $\text{PM}_{2.5}$ 中 OC 和 EC 浓度平均后与 1999 年同季度数据^[99]做比较后发现, OC 浓度春季下降 16.9%, 夏季下降 36.5%, 秋季下降 32.3%, 冬季下降 22.1%, EC 浓度四个季度分别下降 26.3%、33.1%、30.7%和 25.4%。考虑到采样时间及 OC、EC 分析方法的不同,

可能产生浓度误差, 以上数据可能与实际数据存在差别, 但仍可以反映出上海市 OC 和 EC 的污染水平较十年前有明显改善, 尤其在夏季和秋季下降最为明显。夏季和秋季气象条件稳定, 外来源的输入对上海市城区 $PM_{2.5}$ 的影响较小, 所以夏季和秋季上海市 $PM_{2.5}$ 中 OC 和 EC 的主要贡献者是本地排放源, 因此上述结果反映出上海市本地排放源结构和强度在近十年来的变化。但是与世界其它海滨城市比较, OC 和 EC 的浓度水平依然较高, 如韩国 Sihwa^[36]、Seoul^[22]和 Chongju^[35], 日本 Sapporo^[122] OC 和 EC 的浓度均低于上海。

在新的环境下, OC 与 EC 除了浓度上的变化, 在组成, 来源及形成机制上是否也发生了变化? 各类排放源的贡献分别是多少? 这些都是急需我们去深入研究和探讨的问题。

表 3-3 中国 $PM_{2.5}$ 中 OC 和 EC 浓度分布

Sampling site	Area	Period	OC ($\mu g m^{-3}$)	EC ($\mu g m^{-3}$)	OC/EC
Beijing	Urban	Summer/1999	13.4	6.3	2.1
	Urban	Fall/1999	28.8	10.2	2.8
	Urban	Winter/1999	31.5	11.1	2.8
	Urban	Spring/2000	18.2	6.7	2.7
	Urban	Summer/2002	12.4	5.4	2.3
Shanghai	Urban	Spring/1999	16.1	5.3	3.0
	Urban	Summer/1999	9.6	4.6	2.1
	Urban	Fall/1999	15.2	6.8	2.2
	Urban	Winter/1999	16.4	8.2	2.0
HongKong	Urban	1-2/2000	9.6	4.7	2.0
Shenzhen	Urban	1-2/2000	13.2	6.1	2.2
Guangzhou	Urban	1-2/2000	22.6	8.3	2.7
Zhuhai	Urban	1-2/2000	12.2	5.0	2.4
PRD, China	Urban	1-2/2000	14.7	6.1	2.4
HongKong	Urban	6-7/2002	5.3	3.2	1.7
Shenzhen	Urban	6-7/2002	7.6	4.2	1.8
Guangzhou	Urban	6-7/2002	20.0	7.9	2.5
PRD, China	Urban	6-7/2002	5.4	1.9	2.8
PolyU, HongKong	Urban	11/2000-2/2001	9.4	4.1	2.3
HT, HongKong	Urban	11/2000-2/2001	5.5	1.4	3.9
Linan	Background	2-4/2001	21.5	2.5	8.6
Chengdu	Urban	summer/2001	14.5	3.5	4.1
	Urban	Winter/2002	45.4	8.3	5.5
Xian	Urban	Fall/2002	34.1	11.3	3.0
	Urban	Winter/2003	61.9	12.3	5.0
Kaohsiung, Taiwan	Urban	11/1998-4/1999	10.4	4.0	2.6

表 3-4 世界各地 OC 和 EC 浓度分布

Sampling site	Area	Period	OC ($\mu\text{g m}^{-3}$)	EC ($\mu\text{g m}^{-3}$)	OC/EC
Sihwa, Korea	Sub-urban/Industrial	6/1998	4.9	0.6	12.0
		8/1998	6.4	1.5	4.4
Seoul, Korea	Urban	6/1999	10.3	8.4	1.3
	Urban	6/1994	10.0	7.6	1.3
	Urban	11-12/1999	15.3	7.4	2.4
Downtown LA, USA	Urban	7-9/1987	8.3	2.4	3.5
Burbank, USA	Urban	7-9/1987	9.1	2.2	4.1
Edison, USA	Urban	7-8/1990	10.0	3.0	3.4
Sapporo, Japan	Urban	6-8/1992	2.9	3.9	0.8
Seoul, Korea	Urban	6/1994	10.0	7.6	1.3
Chongju, Korea	Urban	6-8/1996	3.4	4.0	0.8
San Nicolas Island, USA	Coastal/remote	7-9/1987	0.8	0.1	8.1
Marblemount, USA	National parks	8/1990	2.2	0.4	5.0
Tahoma woods, USA	National parks	7/1990	2.6	0.7	3.6
K-puszt, Hungary	Rural	7-8/1996	7.1	0.5	14.2
Cheju, Korea	Background	7-8/1994	3.7	0.3	31.1
Kaohsiung, Taiwan	Urban	11/1998-4/1999	10.4	4.0	2.6
Los Angeles, USA	Urban	6-9/1987	8.3	2.4	3.5
	Urban	11-12/1987	18.5	7.3	2.5
Kwangju, Korea	Urban	6/2000	7.7	5.0	1.5
Helsinki, Finland	Rural	7/2001-7/2002	3.0	1.2	2.5
Nairobi, Kenya	Urban	3/2000	13.7	2.3	5.7
Meru, Kenya	Urban	5-6/1999	6.7	1.5	4.3

3.2.3 上海市 PM_{2.5}、OC 和 EC 的空间分布

图 3-1 展示的是 2006-2009 年上海市各采样点 PM_{2.5} 的浓度分布。从图中可以看出，上海市城区两个采样点（FDU 和 PT）PM_{2.5} 季节平均浓度水平相当，在 15-95 $\mu\text{g m}^{-3}$ 之间。从 2006-2007 年的数据来看，FDU 和 PT 采样点春、秋和冬季的 PM_{2.5} 的质量浓度均高于同期 XYS 采样点的 PM_{2.5} 浓度，而夏季，XYS 采样点 PM_{2.5} 的浓度略高于 FDU 和 PT 采样点。上海市城区站点 PM_{2.5} 浓度无明显差异性，反映了上海市市区污染已经由传统的局地重污染源造成的局部污染转变成城区区域性污染，这主要是由于污染源类型及分布的变化造成的，也是目前

上海市较易形成区域性灰霾污染的重要原因。从图中还可以看出, XYZ 与 FDU、PT 的明显差异表现在碳质组分在 $PM_{2.5}$ 中的含量。从 $TC/PM_{2.5}$ 的数据来看, 其在 XYZ 采样点与 FDU、PT 采样点的季节变化相反, 即碳质组分在 $PM_{2.5}$ 中的含量夏季和秋季低于春季和冬季, 表现出明显的海洋气溶胶的特性; 在春季和冬季, 受季风影响, 小洋山受到上海市城区污染物的影响较大, 导致碳质组分在 $PM_{2.5}$ 中的含量升高, 表现出明显的城市污染气溶胶特性。

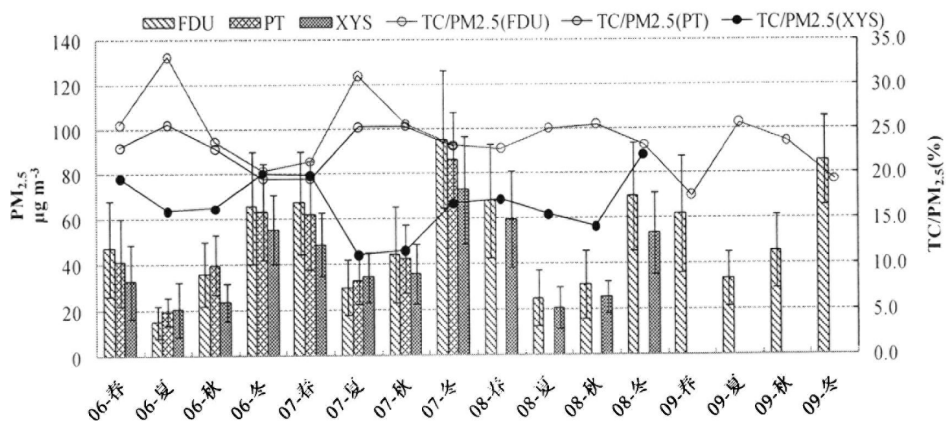


图 3-1 2006-2009 上海市三个采样点 $PM_{2.5}$ 的季节平局浓度分布

图 3-2、3-3 展示了 2006-2009 上海市三个采样点 $PM_{2.5}$ 中 OC 和 EC 的浓度分布。

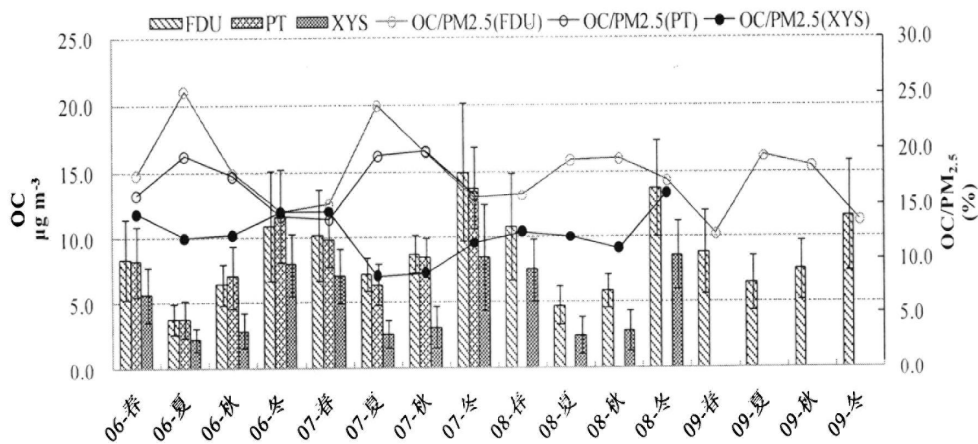


图 3-2 2006-2009 年上海市三个采样点中 $PM_{2.5}$ 中 OC 浓度分布

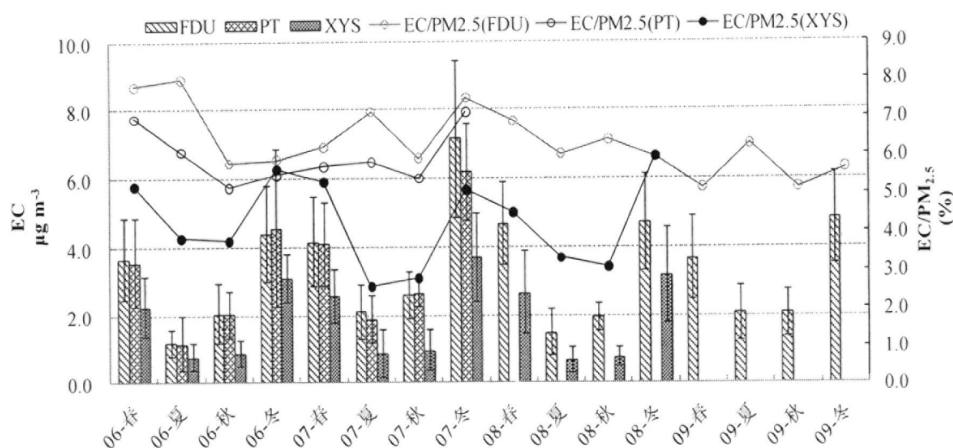


图 3-3 2006-2009 年上海市三个采样点中 $PM_{2.5}$ 中 EC 浓度分布

从 2006-2007 年上海市三个站点 $PM_{2.5}$ 中 OC、EC 数据来看，城区 $PM_{2.5}$ 中的 OC 和 EC 的浓度明显高于小洋山。值得注意的是 OC、EC 在 $PM_{2.5}$ 中的含量 ($OC/PM_{2.5}$ 、 $EC/PM_{2.5}$)，YYS 与 FDU、PT 采样点呈现出相反的季节变化趋势，即 FDU、PT 冬低夏高，而 YYS 则冬高夏低，进一步表明 YYS 采样点的 $PM_{2.5}$ 在春季和冬季表现出明显的上海市城区污染气溶胶特征，而在夏季和秋季则表现出明显的海盐气溶胶特征--有机组分含量低。

在上海市城区， $OC/PM_{2.5}$ 、 $EC/PM_{2.5}$ 及 $TC/PM_{2.5}$ 均表现出夏季和秋季高于冬季和春季的季节变化特征。春季和冬季，在北方冷空气的作用下，大量矿物气溶胶南下，与城市污染气溶胶混合，后经长距离传输到达上海，不仅提高了 OC、EC 的浓度，同时也提高了矿物组分的浓度，导致了 OC、EC 浓度的上升，相对含量 ($OC/PM_{2.5}$ 、 $EC/PM_{2.5}$) 的下降，而夏季和秋季，外来源的影响较小，上海市气溶胶主要以本地排放源为主，即机动车排放和工业燃煤，导致了 $PM_{2.5}$ 中碳质组分的浓度低，但是相对含量 ($OC/PM_{2.5}$ 、 $EC/PM_{2.5}$) 却较高。

3.2.4 上海市城区 OC、EC 的时间变化特征

通过上面的分析，我们已经知道，上海市城区 $PM_{2.5}$ 中 OC、EC 城区内无明显空间差异，2006-2007 年，FDU 和 PT 两个站点 $PM_{2.5}$ 中 OC、EC 浓度基本相

当。为了更系统的研究城区 OC、EC 的污染特征及来源，本研究选取 FDU 作为典型城区站点，以 2006 年该站点 OC、EC 的数据为基础，研究了上海市城区 PM_{2.5} 中 OC、EC 的时间分布特征及影响因素。

图 3-4 是上海市 PM_{2.5} 中 OC、EC 日均浓度变化趋势。从图中可以看出，OC、EC 均呈现出明显的季节变化特征——春、冬季高于夏、秋季。

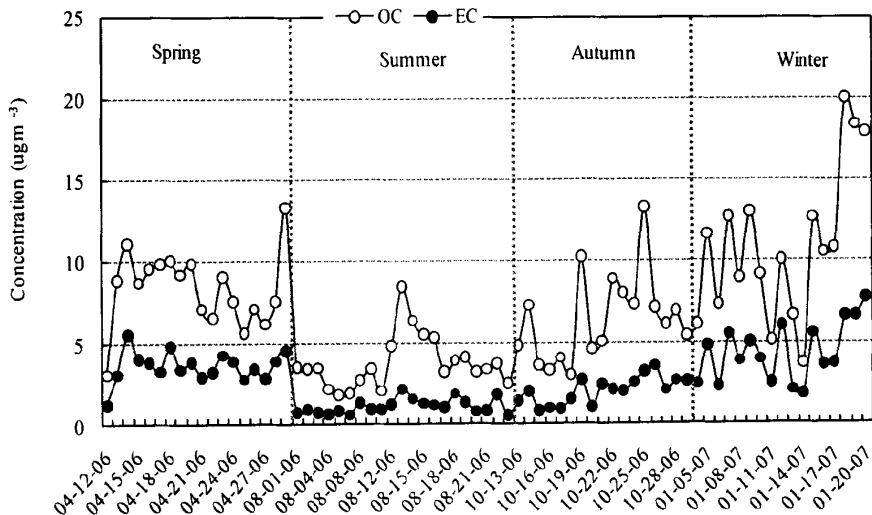


图 3-4 上海市 PM_{2.5} 中 OC、EC 日均浓度变化

表 3-5 列出了 2006 年 FDU 站点 PM_{2.5}、OC 和 EC 的四个季节的平均浓度及 OC、EC 在 PM_{2.5} 中的百分含量。

表 3-5 2006 年上海市 PM_{2.5} 中 OC、EC 的季节平均浓度

Season (N ^c)	Concentration ^a (μg m ⁻³)				Percentage ^b (%)			OC/EC
	PM _{2.5}	OC	EC	TC	OC	EC	TC	
Spring (18)	47.3 ± 17.1	8.4 ± 2.2	3.7 ± 0.9	12.1 ± 3.1	18.2 ± 3.8	8.0 ± 1.9	26.3 ± 5.5	2.5 ± 1.3
Summer (21)	15.1 ± 6.1	3.8 ± 1.6	1.1 ± 0.45	4.9 ± 1.9	30.1 ± 10.6	9.3 ± 3.7	39.5 ± 13.5	3.5 ± 0.9
Autumn (17)	36.1 ± 17.1	6.5 ± 2.6	2.1 ± 0.8	8.5 ± 3.2	19.3 ± 5.9	6.4 ± 2.4	25.6 ± 7.6	3.2 ± 0.8
Winter (17)	65.4 ± 16.8	10.9 ± 4.5	4.4 ± 1.8	15.3 ± 6.2	17.0 ± 5.9	6.9 ± 2.3	24.0 ± 7.9	2.2 ± 0.2

^{a,b}Values represent average ± standard deviation.

^cNumbers of samples

根据上海市四季气象条件的差异，我们将四个季节分为两类：暖季（夏季+秋季）和冷季（春季和冬季）来做比较分析。从表 3-5 可以看出，上海市冷季 PM_{2.5} 浓度高于暖季，在夏季和秋季 PM_{2.5} 的浓度变化区间为 4.1-45.7μg m⁻³，冬

季和春季 $\text{PM}_{2.5}$ 的浓度变化区间为 $19.8\text{--}87.6\mu\text{g m}^{-3}$ 。图 3-4 显示 OC 和 EC 的浓度在冷季也明显高于暖季。 $\text{PM}_{2.5}$ 、OC 和 EC 质量浓度季节变化的一致性说明, OC 和 EC 质量浓度主要取决于其载体 $\text{PM}_{2.5}$ 的浓度。造成冬高夏低的原因主要有:

(1) 冬季容易形成逆温层, 不利于本地排放的污染物的扩散, 而夏季逆温现象极少; (2) 冬季雨水少, 夏季雨水多。雨水可以有效去除空气中的细颗粒; (3) 冬季和春季外来源的输入增加了 $\text{PM}_{2.5}$ 的浓度。上海市春季、冬季的风以北风和西北风为主, 从北和西北方向来的风经过中国北部污染严重的城市, 携带大量的沙尘气溶胶(春季) 污染气溶胶(春季和冬季) 进入上海。OC/EC 比值在冷季低于暖季, 主要是因为 EC 浓度在冷季的大幅度增加造成的, 研究表明煤炭燃烧排放的气溶胶中 OC/EC 的值大约为 2.0^[124], 这也进一步说明了北方冬季采暖期排放的污染气溶胶对上海市气溶胶中碳质组分的影响。

气溶胶污染程度的高低除了与浓度有直接的关系外, 还与气溶胶的组成有很大关系, 因此虽然夏季和秋季的 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度低, 但是碳质组分在 $\text{PM}_{2.5}$ 中的比例却高于冬季和春季。从表 3-5 可以看出, 夏季 OC、EC 在 $\text{PM}_{2.5}$ 中所占的比例分别为 30.1%和 9.3%, 而冬季 OC、EC 在 $\text{PM}_{2.5}$ 中所占的比例分别为 17.0%和 6.9%, 可见夏季 $\text{PM}_{2.5}$ 中碳质组分含量高, 而碳质组分包含大量对人体健康有负面作用的有毒有害物质, 因此从这个角度来说, 夏季碳质溶胶污染依然严重, 同时说明在 OC 和 EC 的来源及形成机制上冬季和夏季也有存在较大差异。

3.2.5 $\text{PM}_{2.5}$ 中 OC 和 EC 相关性分析

气溶胶中 OC 和 EC 物理、化学性质不同, 其来源及形成机制也不相同。一般而言, OC 主要有两个来源: (1) 一次源 (Primary Organic Carbon, POC), 这部分 OC 主要是由于化石燃料的不完全燃烧直接产生的, 没有经过化学变化; (2) 二次源 (Secondary Organic Carbon), 这部分 OC 是由空气中的有机物尤其是半挥发性有机物通过在气溶胶表面凝结、吸附或者通过光化学反应、气-固转化而生成的, 一般伴有物理、化学转化过程的发生^[36, 123]。而 EC 的来源比较单一, 主要是通过化石燃料不完全燃烧或生物质燃烧一次排放产生的。因此, OC、EC 的相关性分析已经成为分析气溶胶中碳质组分来源的重要手段。

图 3-5 展示的是 2006 年上海市 FDU 站点 $\text{PM}_{2.5}$ 中 OC 和 EC 的相关性, 从图中我们可以看出, 在春季和冬季 OC 和 EC 有非常好的相关性, 分别为 $R^2=0.67$ 、 $R^2=0.84$, 说明春季和冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 中 OC 和 EC 大部分来自相同或相似的一次源, 而在夏季和秋季, OC 和 EC 相关性下降, 分别为 $R^2=0.54$ 、 $R^2=0.51$, 说明除了

共同的一次排放源以外，OC 还有来自其它排放源的贡献。上海市夏季和秋季温度高、湿度大、风速小，臭氧浓度高，非常有利于气态有机污染物向固态转化和光化学反应的发生，同时高温可以使气溶胶中部分 OC 挥发到空气中，这些过程都对气溶胶中 OC 的质量浓度产生影响，因此降低了 OC 和 EC 之间的相关性。冷季和暖季污染源和污染强度的变化也会对 OC、EC 的变化产生较大的影响。夏季和秋季风速小，外来污染物对上海本地气溶胶的影响小，本地源（工业源、交通源等）是 $PM_{2.5}$ 的主要贡献者，而在冬季和春季，风速大，来自北部和西部城市的高浓度污染物容易输送到上海，增加了 $PM_{2.5}$ 及 OC、EC 的浓度。

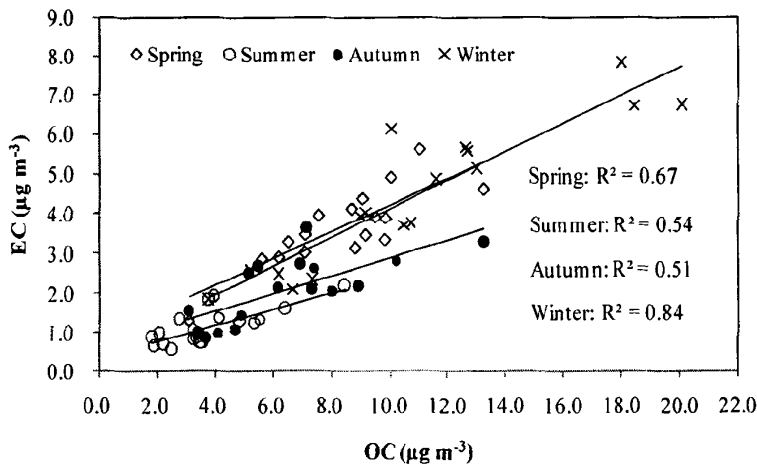


图 3-5 2006 年上海市 $PM_{2.5}$ 中 OC 和 EC 的相关性

3.2.6 上海市 $PM_{2.5}$ 中二次有机碳（SOC）的估算

$PM_{2.5}$ 中有机碳的来源包括一次源和二次源。一次排放源包括化石燃料（煤、石油、天然气等）的燃烧和生物质（秸秆等）燃烧；二次源则指空气中的气态有机物（甲苯、苯乙烯、萜烯、异戊二烯等）通过光氧化反应或凝聚产生有机碳。很多研究者通过实验室模拟或模式计算研究了苯、异戊二烯、萜等有机气体的气-固转化过程及二次有机气溶胶的形成过程中的影响因素。研究发现气态有机物发生光氧化反应形成二次有机气溶胶是大气颗粒物特别是细颗粒物的重要来源之一。在 California 南部光化学烟雾期间^[124]，气态有机物发生反应形成二次有机气溶胶占总有机气溶胶的 70-75%，在美国南部海岸平均二次有机气溶胶占气溶胶总量的 20%以上，因此对 SOC 进行定量分析对了解气溶胶的来源及形成机制以及控制光化学污染等空气污染问题有重要意义。

3.2.6.1 二次有机碳（SOC）的估算原理

有机气溶胶组成十分复杂，二次有机气溶胶一旦形成，很难通过化学分析的手段将其与一次排放的有机气溶胶直接分开，所以到目前为止没有直接的方法能对 SOC 做定量分析，只能通过间接方法来定量估算 SOC。目前定量估算 SOC 的方法主要有四种^[125]：（1）应用特征有机示踪物，通过受体模型（如 CMB 模型）定量计算一次有机碳，即 OC_{pri}，总有机碳与一次有机碳的差值便是 SOC，该方法的优点是计算准确，缺点是需要定量检测大量的有机示踪物，对实验室有机物检测水平要求较高，并且需要具备详细的排放源清单；（2）通过化学传输模式计算一次有机碳进而求得 SOC，该方法同样要求输入排放源清单，而目前我国排放源清单不确定性大，容易造成误差。（3）同位素检测法，该方法是通过对 C¹⁴ 的检测间接计算出 SOC 的含量，样品中 C¹⁴ 主要来自矿物燃料的一次排放，但是该方法的运用有一定的局限性。（4）最小 OC/EC 比值法，该方法是目前最简单也是运用最广泛的方法，通过测定或估算一次排放源的 OC/EC 比值，间接计算出 SOC 的量。本研究采用最小 OC/EC 比值法估算了上海市 PM_{2.5} 中 SOC 的浓度。

EC 主要是化石燃料和生物质不完全燃烧的产物，通常认为是燃烧源产生 OC 的副产物，EC 有类似石墨的化学结构，非常稳定不容易发生二次转化，因此被认为是一次有机碳很好的示踪物。对某一特定地区而言，如果各排放源是相对稳定的，那么一次排放的 OC/EC 比值(OC/EC)_{pri} 应该是恒定的，如果实测样品中的 OC/EC 高于(OC/EC)_{pri}，那么多出的 OC 便是 SOC，基于这种假设，Turpin 和 Huntzicker^[126, 127]提出以下计算 SOC 的公式：

$$OC_{sec} = OC_{tot} - OC_{pri} \quad (1)$$

$$OC_{pri} = EC \times (OC/EC)_{pri} + a \quad (2)$$

$$OC_{sec} = OC_{tot} - [EC \times (OC/EC)_{pri} + a] \quad (3)$$

其中，OC_{pri}、OC_{sec}、OC_{tot} 分别表示一次 OC、SOC 和总 OC；a 表示自然排放的 OC 如花粉、孢子等。

该方法最大的不确定性来自(OC/EC)_{pri} 的测定。第一，不同排放源排放的颗粒物 OC/EC 不同，这样很难准确确定某一地域的(OC/EC)_{pri}；第二，(OC/EC)_{pri} 受气象条件的影响较大，会有日夜和季节变化；第三，几乎不可能将颗粒物中一次 OC 和 SOC 分开，所以很难直接测定样品得到(OC/EC)_{pri}。Turpin 和 Huntzicker^[126]测定了在无光照，低臭氧环境和不稳定气团条件下 OC 和 EC 的

浓度。在这样的条件下，几乎没有光照氧化反应发生，所以生成的 SOC 极少，将该条件下得到的 OC/EC 比值的平均值认为是 $(OC/EC)_{pri}$ ，大约为 2.2 ± 0.2 。Lim^[127]用同样的方法得到 $(OC/EC)_{pri}$ 为 2.1。Castro 等^[123]提出如果非燃烧性一次源排放的 OC 很少，半挥发性有机物含量相对于总 OC 可以忽略，而碳质气溶胶的来源及各源的相对贡献率又相对稳定，那么可以用实测的环境样品中最小的 OC/EC 比值 $((OC/EC)_{min})$ 代替 $(OC/EC)_{pri}$ ，计算 SOC，那么公式(3)可以表示为：

$$OC_{sec} = OC_{tot} - EC (OC/EC)_{min} \quad (4)$$

如果在某地区测定的大量环境样品中，不同采样点得到相同或相似的 $(OC/EC)_{min}$ ，则可以认为满足上述假设，用公式(4)估算 SOC。值得注意的是样品的数量、采样时间和地点可能会影响公式(4)的可靠性，但通过公式(4)的估算，可以反映出 SOC 的上限和污染程度。为了降低采样时间带来的误差，本研究分别对四个季度的 SOC 进行估算。

3.2.6.2 上海市 PM_{2.5} 中 SOC

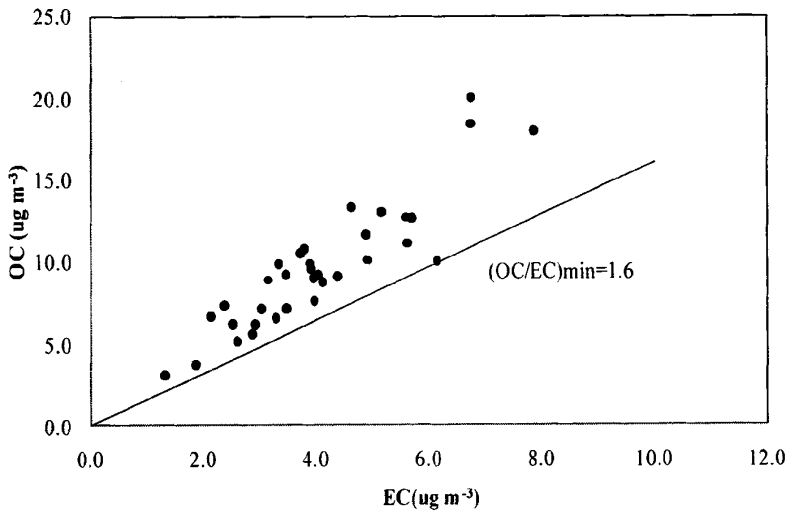


图 3-6 2006 年上海市春季、冬季 PM_{2.5} 中 OC-EC 散点图，斜线表示最小(OC/EC)比值

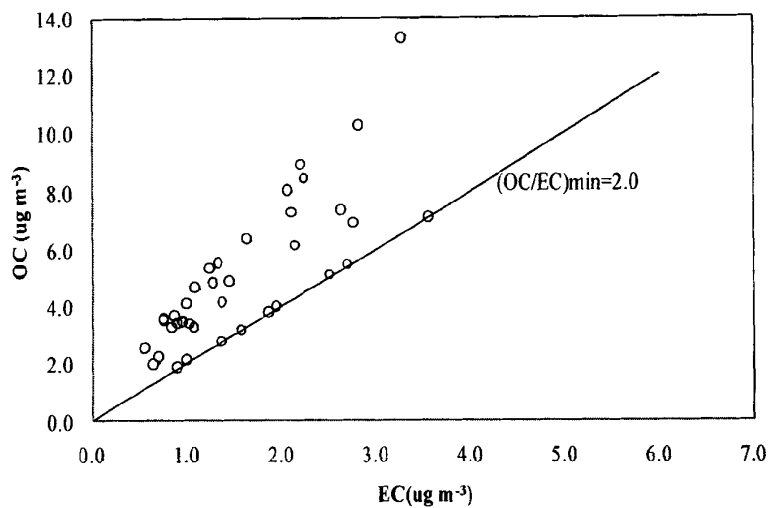


图 3-7 2006 年上海市夏季、秋季 PM_{2.5} 中 OC-EC 散点图，斜线表示最小(OC/EC)比值

图 3-6、3-7 分别展示的是 2006 年上海市 FDU 站点采集的 PM_{2.5} 中冷季（春季和冬季）和暖季（夏季和秋季）OC 和 EC 的散点图。

通过 3.2.4 的分析我们可以看出，上海市 PM_{2.5} 呈现出冷季高于暖季的季节变化特点，由于气象条件的差异，OC 和 EC 的来源也存在差异，因此，分成冷季和暖季来分别估算 SOC 的量，可以减少气象因素和样品数量引起的误差。从图中我们可以看出，在冷季(OC/EC)_{min} 为 1.6，而在暖季(OC/EC)为 2.0，根据公式(4)我们估算出 2006 年上海市 PM_{2.5} 中 SOC 的浓度为：春季 2.5 $\mu\text{g m}^{-3}$ 、夏季 2.0 $\mu\text{g m}^{-3}$ 、秋季 2.5 $\mu\text{g m}^{-3}$ 和冬季 3.8 $\mu\text{g m}^{-3}$ （表 3-6）。从质量浓度来看，SOC 浓度季节变化趋势为冬季>春季=秋季>夏季，与 PM_{2.5} 的季节变化趋势基本一致。

SOC 在 OC 中所占的百分比分别为：春季 29.0%、夏季 49.5%、秋季 49.6 和冬季 33.5%，季节变化趋势为秋季>夏季>冬季>春季，SOC 在 PM_{2.5} 所占的比例分别为春季 5.3%、夏季 15.2%、秋季 9.1%和冬季 5.9%，与 SOC 质量浓度变化趋势相反。这说明在秋季和夏季更容易生成 SOC，主要是因为秋季和夏季温度高、湿度大、风速小，非常有利于光化学反应的发生，提高了 SOC 的生成率。春季气候干燥，容易引起气溶胶中挥发性和半挥发性有机物的挥发，但是在冬季和春季，从中国北部和西部城市输入的高浓度污染物可以提高 PM_{2.5} 的质量浓度，从而提高了 SOC 的浓度。从中我们可以看出，虽然夏季和秋季 PM_{2.5}、OC、EC 和 SOC 的浓度相对较低，但是碳质组分及 SOC 在 PM_{2.5} 所占比例却非常高，对人体健康及区域环境带来严重的负面影响。

表 3-6 2006 年上海市 PM_{2.5} 中 SOC 的质量浓度及其在 OC 和 PM_{2.5} 中百分比

Seasons	SOC (ug m ³)	SOC/OC (%)	SOC/PM _{2.5} (%)
Spring	2.5	29.0	5.3
Summer	2.0	49.5	15.2
Autumn	2.5	46.6	9.1
Winter	3.8	33.5	5.9

用相同的方法对 2006-2009 年上海市三个采样点 PM_{2.5} 中 SOC 进行估算, 结果如表 3-7 所示。从表 3-7 可以看出, 上海市各站点 PM_{2.5} 中的 SOC 质量浓度均呈现出冷季高于暖季的季节变化特征, 而 SOC/OC、SOC/PM_{2.5} 均呈现出冷季低于暖季的变化特征 (图 3-8(1)(2)(3)), 尤其值得注意的是 XYZ 采样点 PM_{2.5} 中的 SOC 在 2006、2007 年夏季 SOC/OC 分别高达 50.8%和 50.1%, 但是 SOC/PM_{2.5} 却低于 FDU 和 PT 采样点。通过分析 XYZ 采样点 PM_{2.5} 及 OC、EC 质量发现, 高的 SOC/OC 比值, 可能是直接由内陆或当地产生的 OC 减少造成的, 同时, 海盐气溶胶的存在极有可能促进了 SOC 的转化。海洋气溶胶中大量 Na⁺、Mg²⁺ 的存在, 增加了气溶胶表面的湿度, 使空气中的气态有机物更容易在气溶胶表面凝结, 促进了 SOC 的转化。

表 3-7 2006-2009 年上海市各采样点 PM_{2.5} 中 SOC 估算

Site	Periods	FDU			PT		XYZ		
		2007	2008	2009	2006	2007	2006	2007	2008
SOC	Spring	3.8	3.5	3.7	2.9	3.3	2.4	2.5	2.8
	Summer	2.4	2.4	3.2	2.1	2.9	1.1	2.1	1.6
	Autumn	2.9	2.7	3.1	2.9	2.8	1.9	2.2	1.8
	Winter	4.1	3.6	4.5	4.5	3.6	2.4	3.4	2.7
SOC/OC(%)	Spring	27.8%	25.7%	30.2%	22.3%	38.0%	24.5%	26.9%	33.1%
	Summer	47.3%	49.9%	49.8%	43.5%	44.7%	50.8%	50.1%	46.8%
	Autumn	44.4%	42.2%	40.8%	36.3%	49.7%	49.2%	35.7%	59.1%
	Winter	22.9%	33.0%	39.2%	19.5%	25.7%	29.8%	23.8%	28.4%
SOC/PM _{2.5}	Spring	4.2%	5.2%	4.3%	4.7%	5.4%	4.2%	3.9%	4.7%
	Summer	11.2%	9.5%	12.7%	10.6%	8.7%	7.4%	6.1%	7.8%
	Autumn	8.7%	5.6%	9.1%	7.3%	6.6%	8.1%	6.2%	7.1%
	Winter	4.3%	5.1%	5.3%	3.9%	4.1%	4.3%	4.7%	5.1%

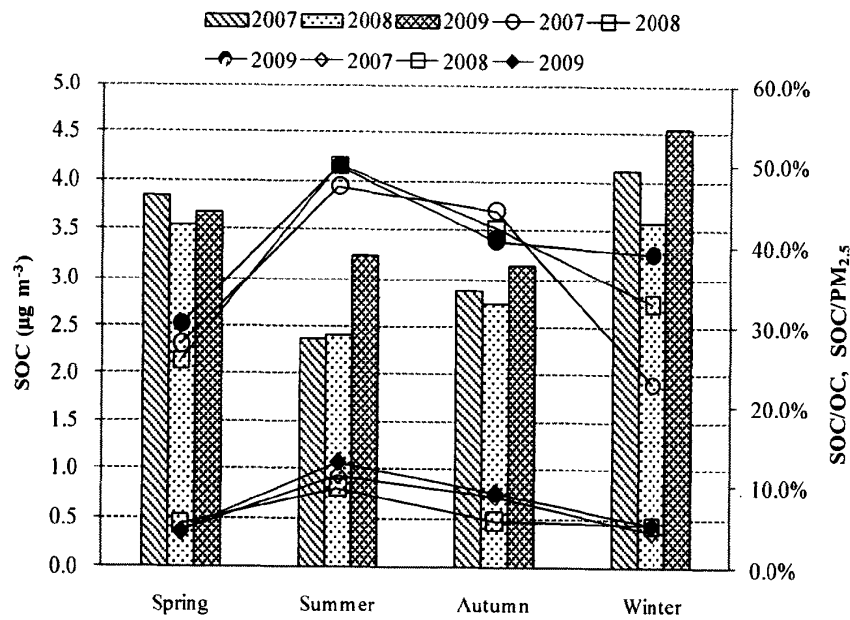


图 3-8 (1) 2007-2009 年 FDU 站点 PM_{2.5} 中 SOC 季节变化分布
(柱表示 SOC 的浓度, 折线表示 SOC/OC, SOC/PM_{2.5}, 下同)

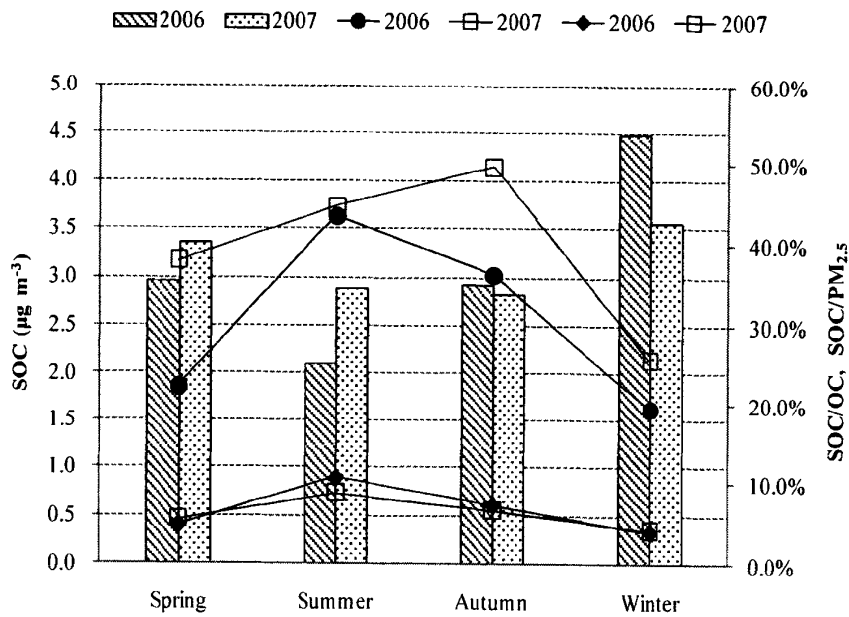


图 3-8(2) 2006-2007 年 PT 站点 PM_{2.5} 中 SOC 季节分布

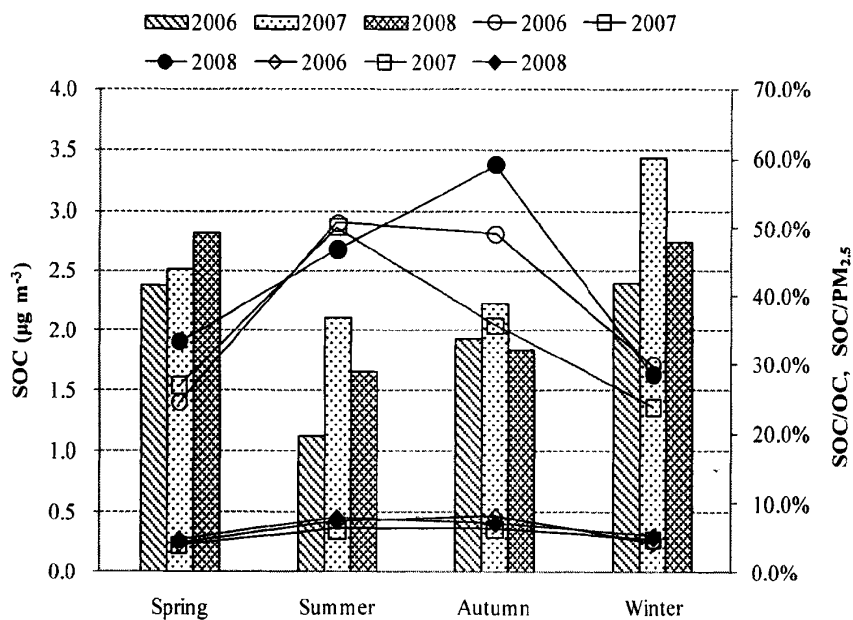


图 3-8 (3) 2006-2008 年 YYS 站点 PM_{2.5} 中 SOC 季节变化分布

从图 3-8 中可以看出,上海市各站点 PM_{2.5} 中的 SOC 在采样期间同期季节平均浓度没有明显差异,但均呈现出明显的季节变化特征。从浓度上看,冬季和春季 SOC 的浓度明显高于夏季和秋季,而从 SOC 在 PM_{2.5} 中的比重 (SOC/PM_{2.5}) 来看,夏季和秋季高于冬季和春季。

3.2.6.3 SOC 形成的影响因素

1. 气象因素

我们以 2006 年 FDU 站点 PM_{2.5} 中 OC 和 EC 数据为基础,分析了温度和风速对 OC/EC 比值的影响 (图 3-9),因为 OC/EC 的比值直接决定了 SOC 的产率,因此间接反映了温度和风速对 SOC 的影响。

从图 3-9 可以看出,OC/EC 与温度成正相关,温度越高,OC/EC 值越高,即 SOC 生成率越高。由于冬季和春季大量污染物可以随风传输到上海,外来源干扰大,而夏季和秋季风速小,外来源的干扰相对较小,因此,分析夏季和秋季样品中 OC、EC 与风速的关系,便可以分析出风速对 SOC 的影响。我们对 2006

年 FDU 站点 $PM_{2.5}$ 中 OC、EC 及 OC/EC 与风速做了分级统计分析 (图 3-10)。

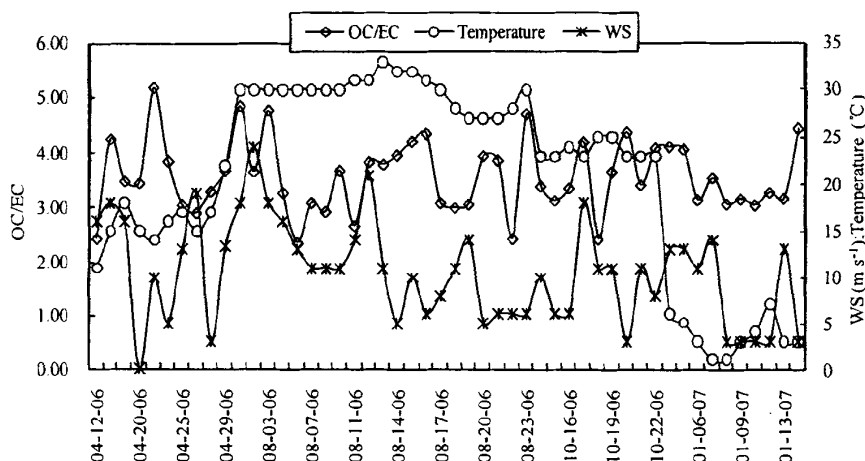


图 3-9 2006 年 FDU 站点 $PM_{2.5}$ 中 OC/EC 与温度和风速的日均分布

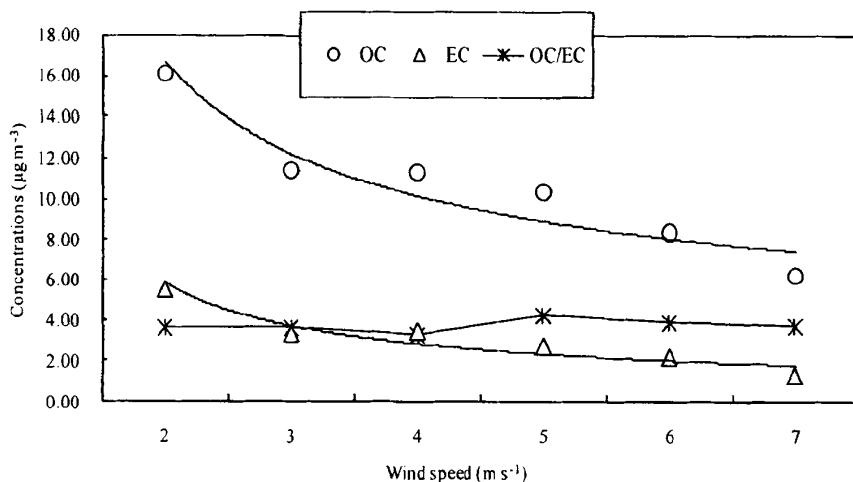


图 3-10 2006 年夏季和秋季 FDU 站点风速对 $PM_{2.5}$ 中 OC、EC 及 OC/EC 的影响

从图中可以明显的看出, 夏季和秋季 $PM_{2.5}$ 中 OC 与 EC 的质量浓度随着风速的增加而降低, 即风速越大, 对空气中的 OC 和 EC 的稀释作用越大, 而 OC/EC 没有受到风速的影响。因此风速只改变了 OC 和 EC 的质量浓度, 对 SOC 的生成率没有影响。

2. SO₂ 和 NO₂

SO₂ 与 NO₂ 在采样期间的时间变化如图 3-11 所示。受到中国西部和北部城污染气溶胶传输的影响，SO₂ 和 NO₂ 浓度均有明显的采暖季和非采暖季的差别，冬季 SO₂ 和 NO₂ 分别高达 150 $\mu\text{g m}^{-3}$ 、100 $\mu\text{g m}^{-3}$ ，而在夏季为 35 $\mu\text{g m}^{-3}$ 、27 $\mu\text{g m}^{-3}$ 。从图中可以看出，SOC 与 SO₂、NO₂ 有较好的正相关性，首先，空气中的 SO₂ 和 NO₂ 主要来自化石燃料的燃烧和汽车尾气，与 OC 和 EC 的主要来源一致，这是原因之一；其次，NO₂ 是参与光化学反应的重要物质，通过光解提供大量自由基，促进了空气中的有机物发生光氧化反应，从而间接地促进了 SOC 的生成。

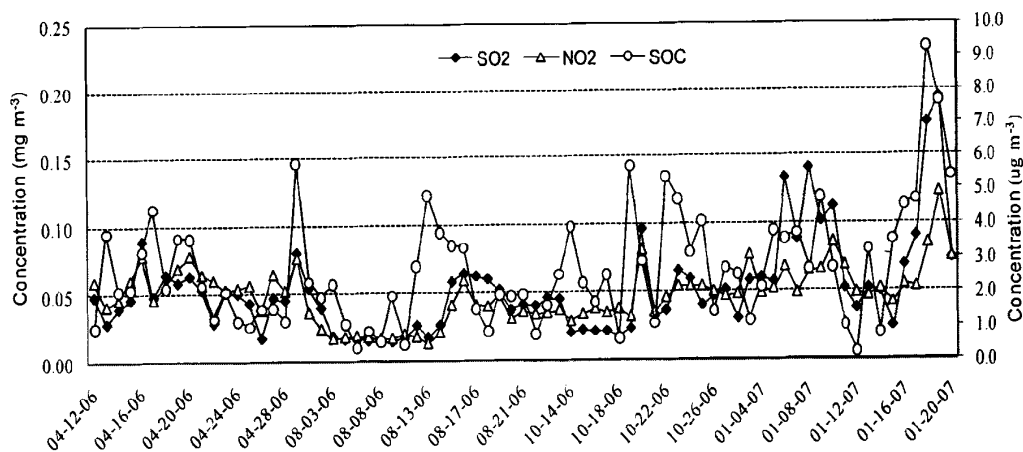


图 3-11 2006 年上海市 SO₂、NO₂ 及 PM_{2.5} 中 SOC 日均分布

3.2.7 上海市 PM_{2.5}、OC 和 EC 的来源

3.2.7.1 污染气体和气象条件与 OC、EC 浓度的关系

本研究以 2006 年 FDU 站点 PM_{2.5} 中 OC、EC 为基础，分析了上海市城区 PM_{2.5} 中 OC 和 EC 的来源。图 3-12 展示了 2006 年采样上海市温度、相对湿度和风速随时间的变化。可以看出上海市气象特征四季分明，夏秋季温度高、湿度大，冬季温度低、湿度大，风速大且日均变化小，春季风速大且日均变化大。夏秋季高温有利于二次气溶胶的形成，而较恒定的低风速使污染物主要来源于本地污染源，而夏季相对于冬季来说排放源少，此外，来自海洋相对洁净的风对污染物有稀释和清除作用，所以夏季 OC、EC 浓度低且日均变化不大。而冬季，温度低，而且易形成逆温层，不利于污染物扩散，导致污染物累积，冬季总体来看污染物浓度高。同时，在冬季风速大，来自中国北部和西部污染严重城市的污染物增加了上海本地的污染程度。春季风速较大，尤其是北方沙尘暴期间，大风可以将大量矿物气溶胶传输到内地甚至上海，增加了 PM_{2.5} 的浓度，但对 OC 和 EC 的相对含量有一定的稀释作用。

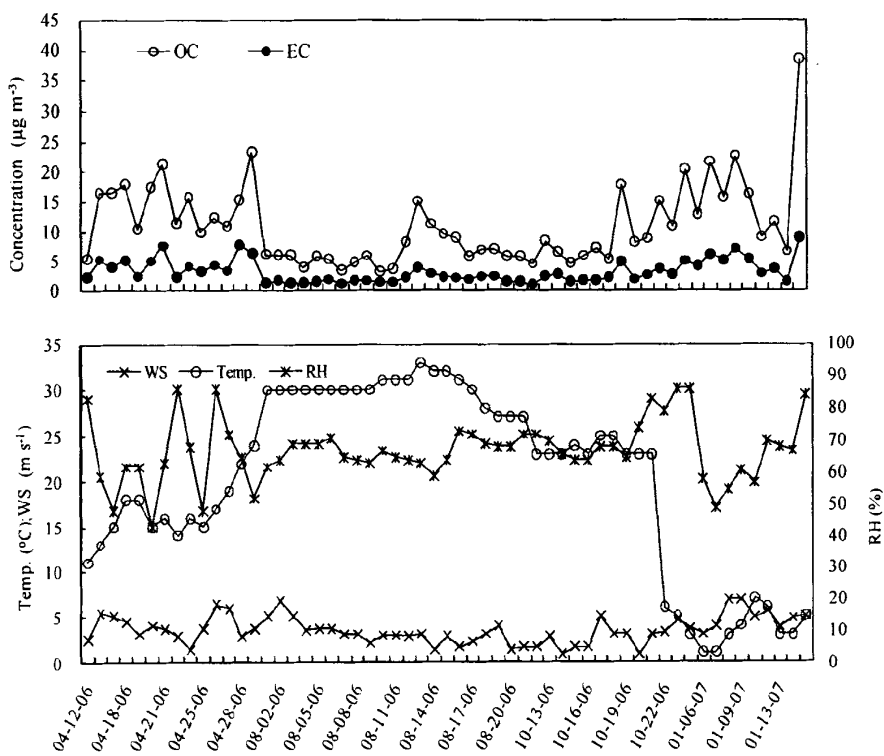


图 3-12 2006 年采样期间上海市气象条件随时间变化趋势

图 3-11 展示了 2006 年采样期间 SO₂、NO₂ 随时间变化趋势。从图中可以看出 SO₂、NO₂ 的浓度在冬季有显著提高。而上海市本地冬季基本没有燃煤取暖，本地排放源在全年变化不大，因此可以判断 SO₂ 冬季上升的原因是污染物长距离输送，主要来自北方城市燃煤排放。NO₂ 虽然也有冬高夏低的趋势，但是差别不大，基本上还维持在一个水平。说明除了燃煤贡献外，NO₂ 主要来源于机动车尾气。表 3-8 列出了 OC、EC 浓度和温度、相对湿度、风速以及污染气体 SO₂、NO₂ 的相关系数。

从表 3-8 中看出，相对湿度在冷季和暖季对 OC、EC 的影响都较小，其它参数对 OC、EC 均有影响。在暖季和冷季影响最大的为 SO₂ 和 NO₂，其中 OC 的影响大于 EC。在暖季，风速与 OC、EC 呈负相关，风速越大，OC、EC 浓度越低，说明来自海洋的风对本地污染物具有稀释和清除作用，而在冬季风速与 OC、EC 成正相关，说明风带来了大量的污染物，增加了 OC、EC 的浓度。

表 3-8 2006 年上海市 OC、EC 浓度和温度、相对湿度、风速及 SO₂、NO₂ 的相关系数

Periods	Warm Seasons				Cool Seasons			
Factors	OC		EC		OC		EC	
	R ²	Sig.	R ²	Sig.	R ²	Sig.	R ²	Sig.
T	0.21	0.17	-0.04	0.74	0.18	0.32	0.08	0.70
RH	0.09	0.35	0.02	0.81	0.07	0.01	0.02	0.01
WS	-0.34	0.59	-0.28	0.42	0.41	0.01	0.38	0.03
SO ₂	0.23	0.06	0.21	0.13	0.54	0.03	0.47	0.08
NO ₂	0.44	0.02	0.19	0.09	0.49	0.08	0.41	0.01

3.2.7.2 相关性和因子分析

为了进一步了解上海市有机气溶胶的来源，本研究对 2006 年样品进行了离子分析，并对其中 8 种阴离子和 5 种阳离子与 OC、EC 做相关性分析（表 3-9），通过 OC、EC 与特征离子的相关性对上海市 PM_{2.5} 的来源做定量分析。从表中可以看出，三个主要因子可以解释上海市 PM_{2.5} 来源的 87%，分别为：因子 1— 工业排放和机动车尾气，该因子解释了总量的 57.7%；因子 2— 地表扬尘及沙尘，该因子解释了总量的 21.4%；因子 3— 垃圾焚烧和生物质燃烧，该因子解释了总量的 7.9%。可以看出，工业排放和机动车尾气是上海市 PM_{2.5} 的主要来源。

表 3-9 2006 年上海市 PM_{2.5} 中 OC、EC 与各种离子的因子分析

Species	Factor 1	Factor 2	Factor 3
	Industry and motor vehicles	Dust	Incineration and biomass burning
F ⁻	0.1059	0.1644	0.7269
CH ₃ COO ⁻	0.6909	0.3175	0.1042
HCOO ⁻	0.5192	0.4349	0.0291
Cl ⁻	0.0364	0.5843	0.0379
SO ₄ ²⁻	0.8991	0.1840	0.0027
NO ₃ ⁻	0.8754	0.2125	0.0804
C ₂ O ₄ ²⁻	0.5642	0.1045	0.4263
PO ₄ ³⁻	0.2484	0.0654	0.7143
Na ⁺	0.2852	0.5231	0.0700
NH ₄ ⁺	0.6793	0.2232	0.0466
K ⁺	0.1388	0.3486	0.5122
Mg ²⁺	0.1572	0.7315	0.1258
Ca ²⁺	0.2898	0.7063	0.0905
OC	0.9652	0.0372	0.0103
EC	0.8157	0.0127	0.1829
Eigenvalues	6.2	2.8	1.0
% of variance	57.7	21.4	7.9
Cumulative%	57.7	79.1	87.0

Extraction Method: Principal Component Analysis.
Rotation Method: Varimax with Kaiser Normalization.
Note: Boldface indicates that the factor loading is higher than 0.50.

在因子 1 中我们可以看到，OC、EC 与 SO₄²⁻、NO₃⁻、CH₃COO⁻、HCOO⁻、C₂O₄²⁻及 NH₄⁺具有较好的相关性，而上述各种离子已被证明主要来源于工业源和机动车尾气，尤其是 SO₄²⁻和 NO₃⁻两者主要来自于空气中 SO₂和 NO₂的转化，因此可以判定因子 1 是工业排放和机动车尾气。因子 2 中，OC、EC 与 Ca²⁺、Na⁺及 Cl⁻具有很好的相关性，而 Ca²⁺是沙尘气溶胶的重要示踪物，此外，上海受到海洋的影响，地表中 Na⁺、Cl⁻的含量较高，因此可以判断因子 2 主要是地表沙尘及矿物沙尘。因子 3 中，K⁺、F⁻和 PO₄³⁻与 OC、EC 具有较好的相关性，K⁺已被证明是生物质燃烧的重要示踪物，而 F⁻、PO₄³⁻则主要来自于生活垃圾，经过焚烧后在气溶胶中累积，因此可以判定因子 3 主要是生物质燃烧和垃圾焚烧。除上述 3 个因子外，仍有大约 13.0%的 PM_{2.5}来自于其它排放源，如二次有机气溶胶、烹调源排放等。

3.2.7.2 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 与 OC、EC 的关系

图 3-13(1) 展示的是 2006 年上海市 FDU 站点 $\text{PM}_{2.5}$ 中 OC、EC 与 NO_3^- 之间的相关性。从图中我们可以看出， NO_3^- 与 OC 具有较好的相关性 ($R^2=0.58$)，同样，EC 与 NO_3^- 的相关性也较好 ($R^2=0.64$)。在 $\text{PM}_{2.5}$ 源解析的研究中， NO_3^- 被认为是判定机动车尾气较好的示踪物，因此 OC、EC 与 NO_3^- 之间较高的相关系数进一步说明了机动车尾气排放是上海市 $\text{PM}_{2.5}$ 中 OC、EC 的主要来源。

图 3-13(2) 展示的是 2006 年上海市 FDU 站点 $\text{PM}_{2.5}$ 中 OC、EC 与 SO_4^{2-} 之间的相关性，从图中可以看到 OC、EC 与 SO_4^{2-} 的相关系数均大于 0.75，说明 OC、EC 与 SO_4^{2-} 有相同的来源或转化机制。我们知道， SO_2 是大气中 SO_4^{2-} 主要的前体物， SO_4^{2-} 是 SO_2 在空气中经过一系列化学反应转化而成的，而大气中的 SO_2 则主要来自机动车尾气以及工业燃煤排放，因此，这也进一步佐证了机动车尾气和工业燃煤排放对上海市 OC、EC 的重要贡献。

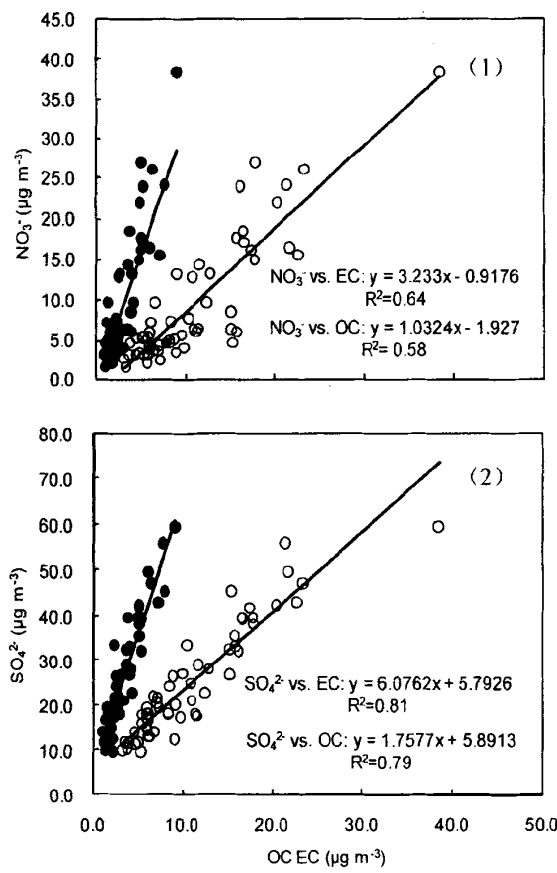


图 3-13 2006 年上海市 $\text{PM}_{2.5}$ 中 OC、EC 与 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的相关性

3.2.7.3 风向和后向轨迹分析

本研究以 2006 年 FDU 站点 $PM_{2.5}$ 中 OC 和 EC 为基础，利用风玫瑰和后向轨迹分析了本地源和外来源对 $PM_{2.5}$ 中 OC 和 EC 浓度的影响。

图 3-14 展示的是 2006 年上海市风玫瑰图和三种典型的空气后向轨迹。由于上海特殊的地理位置，受季风的影响，夏季和秋季风多来自东部和南部，分析发现，有两种典型的气团轨迹，分别为：来自海洋的洁净气团（图 3-14(c)）和经过南方城市抵达上海的海陆混合气团（图 3-14(d)）。在冬季和春季，气团主要来自中国北部和西部（3-14(b)），可以带来大量的矿物气溶胶（春季）和污染气溶胶或者混合气溶胶，是上海市气溶胶重要的外来源。

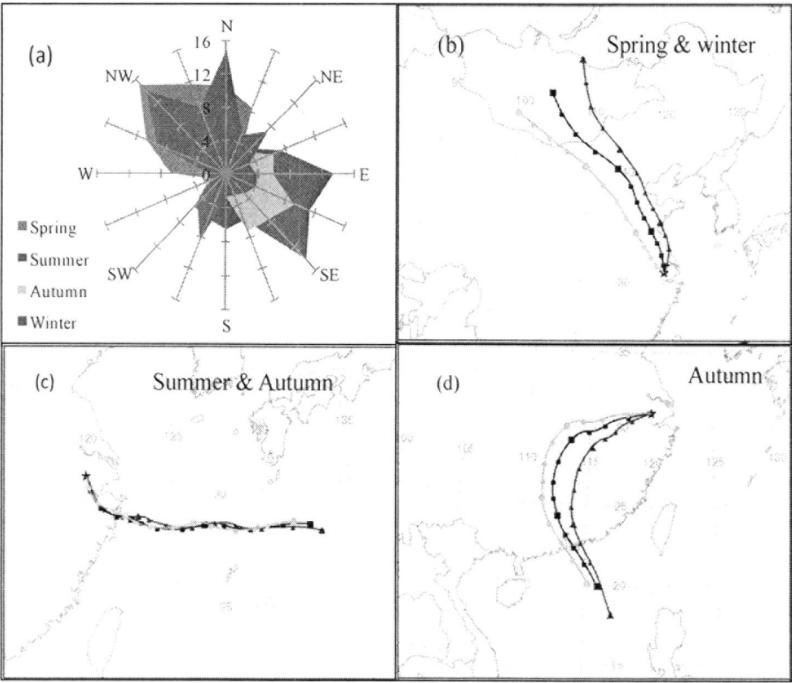


图 3-14 2006 年上海市风玫瑰图及三种典型的后向轨迹图

从风玫瑰图（图 3-14(a)）可以看出，上海市冬季和春季以北风和西北风为主且风速较大，与后向轨迹结果吻合，因此冬季和春季，上海市 $PM_{2.5}$ 及 OC 和 EC 受到外来源的影响较大。夏季和秋季，风向以东南风和南风为主，受到夏季台风的影响，平均风速较大，但由于来自海洋，比较洁净，对 OC 和 EC 有稀释的作用，因此夏季和秋季，上海市 OC 和 EC 以本地排放源为主，受外来源的影响较小。

3.2.8 运用 CMB 受体模型对 OC 进行源解析

大气中的气溶胶是来自一系列排放源的化合物的混合物,要想彻底清楚地了解细气溶胶的化学特性及其造成的大气污染问题是局地性还是区域性的,以及细气溶胶中某种化合物与人体健康等方面的关系等,仅仅基于了解环境大气中气溶胶及其组分的浓度是不够的,而需要更详细地了解大气气溶胶的组成及其来源,以及各类排放源对大气气溶胶的贡献。因此建立各类排放源的气溶胶成分谱,了解大气中气溶胶的浓度水平及组成等都是为了实现对环境中气溶胶的来源进行解析,了解各类排放源对气溶胶的贡献量以便制定更加有效的气溶胶污染控制措施。

受体模型 (Receptor Modeling) 被广泛地运用于大气污染的源解析研究中^[128]。基于质量守恒原理,化学质量平衡受体模型 (Chemical Mass Balance, CMB) 能有效地对特定排放源与受体的化学组成进行拟合。用元素和离子数据进行大气颗粒物源解析的方法已经成为环境保护部门进行研究的主要工具。然而在实际环境中,污染源排放的气溶胶的组成除了元素和离子,还有许多有机化合物,如汽车尾气、煤炭燃烧、烹调等排放源排放的气溶胶的主要组分是有机物,因此,仅用元素和离子数据对大气颗粒物进行解析不能完全解决所有一次气溶胶的来源问题。

Schauer 等人^[129-131]提出运用有机物作为示踪物的化学质量平衡受体模型进行大气气溶胶源解析的理论,并成功对 Los Angeles 地区的气溶胶进行了源解析。Zheng 等人^[132]用可提取有机物作为有机物示踪物解析了美国东南部的大气气溶胶。由于目前国内对排放源有机成分谱的研究较少,因此本研究选用美国各种排放源的成分谱,对上海地区气溶胶中的 OC 进行了初步的源解析,旨在提供初步的各类排放源清单,为今后的研究提供数据参考⁵。

3.2.8.1 CMB 受体模型

CMB 受体模型是基于以下假设,根据质量平衡原理建立起来的。

1. 可以识别出对环境受体中的大气气溶胶有明显贡献的所有污染源类别,并且各类污染源排放的颗粒物的化学组成有明显差别;
2. 各类污染源所排放的气溶胶的化学组成相对稳定,化学组分之间无相互影响;

⁵ 本节 CMB 模型分析用到的多环芳烃、脂肪酸数据均在第四章中给出。

3. 各类污染源所排放的气溶胶之间没有相互作用, 在传输过程中的变化可以被忽略;
4. 所有污染源成分谱是线性无关的;
5. 污染源种类低于或等于化学组分种类;
6. 测量的不确定度是随机的, 符合正态分布。那么, 在受体测量的总物质浓度 C 就是每一类污染源贡献浓度值的线性加和。

$$C = \sum_{j=1}^J S_j \quad (1)$$

式中:

C — 受体大气气溶胶的总质量浓度, $\mu\text{g m}^{-3}$;

S_j — 每种源贡献的质量浓度, $\mu\text{g m}^{-3}$;

J — 污染源的数目, $j=1, 2, \dots, J$ 。

如果受体气溶胶上的元素 i 的浓度为 C_i , 那么公式(1)可以写成

$$C_i = \sum_{j=1}^J F_{ij} \times S_j \quad (2)$$

式中:

C_i — 受体大气气溶胶元素 i 的质量浓度, $\mu\text{g m}^{-3}$;

F_{ij} — 第 j 类源的气溶胶中元素 i 的浓度百分比, %;

S_j — 第 j 类源贡献的浓度计算值, $\mu\text{g m}^{-3}$;

J — 污染源的数目, $i=1, 2, \dots, J$ 。

I — 元素的数目, $i=1, 2, \dots, I$ 。

把受体大气气溶胶中的元素 i 的浓度测定值 C_i ($\mu\text{g m}^{-3}$) 和气溶胶中元素 i 的测定值 $F_{ij}(\%)$ 代入公式(2), 就得到一个方程组, 只要所选择的元素数 i 大于或等于污染源数 j , 理论上就能解出各类排放源对受体的贡献浓度 S_j , 那么就可以得到各类排放源的贡献率:

$$\eta_j = S_j / C \times 100\% \quad (3)$$

CMB 模型最常采用的算法是有效方差最小二乘法, 该方法就是加权的元素

测量值与计算值之差的平方和最小，即使

$$m^2 = \sum_{i=1}^I \frac{(C_i - \sum_{j=1}^J F_{ij} \times S_j)^2}{V_{eff,i}} \quad (4)$$

最小，其中

$$V_{eff} = \sigma_{c_i}^2 + \sum_{j=1}^J \sigma_{F_{ij}}^2 \times S_j^2 \quad (5)$$

为有效方差，即权重值。

式中：

σ_{c_i} — 受体大气气溶胶元素测量值 C_i 的标准偏差， $\mu\text{g m}^{-3}$ ；

$\sigma_{F_{ij}}$ — 排放源的元素测量值 F_{ij} 的标准偏差，%；

σ_{S_j} — 源的元素贡献计算值的标准偏差， $\mu\text{g m}^{-3}$ ；

由于有效方差 V_{eff} 是未知数源的贡献值 S_j 的函数，所以有效方差最小二乘法在实际运算中采样迭代法，即在前一步迭代计算的 S_j 的基础上再来计算新一组 S_j 值。具体算法如下：

CMB 方程组的矩阵形式：

$$\underset{i \times 1}{C} = \underset{i \times j}{F} \times \underset{j \times 1}{S} \quad (6)$$

用上标 K 表示第 K 步迭代的变量值。

(1) 设源贡献率初始值为 0

$$S_j^{k=0} = 0 \quad j=1, 2, \dots, J \quad (7)$$

(2) 计算有效方差矩阵 V_{eff} 的对角线上的分量，所有的非对角线上的分量都等于 0

$$V_{eff,i}^k = \sigma_{c_i}^2 + \sum (S_j^k)^2 \times \sigma_{F_{ij}}^2 \quad (8)$$

(3) 计算 S_j 的第 $K+1$ 步迭代的值

$$S_j^{k+1} = (F^T (V_e^k)^{-1} F)^{-1} F^T (V_e^k)^{-1} C \quad (9)$$

(4) 如果公式(9)的结果大于 1%，那么执行上一步迭代，如果小于 1%，该算法终止。

$$\text{若 } |S_j^{k+1} - S_j^k| / S_j^{k+1} > 0.01, \text{ 返回第二步}$$

$$\text{若 } |S_j^{k+1} - S_j^k| / S_j^{k+1} \leq 0.01, \text{ 到第 5 步}$$

(5) 计算 σ_{sj} 的第 $K+1$ 步迭代的值。

$$\sigma_{s_j} = \left[(F^T (V_e^{k+1})^{-1} F)^{-1}_{jj} \right]^{1/2} \quad j=1, 2, \dots, J \quad (10)$$

上述公式中：

$C=(C_1 \cdots C_i \cdots C_J)^T$ 为第 i 个元素的 C_i 的矢量；

$S=(S_1 \cdots S_j \cdots S_J)^T$ 为第 j 种排放源的贡献计算值 S_j 的矢量；

$F=F_{ij}$ $I \times J$ 阶的源成分谱 F_{ij} 矩阵；

$V=V_{\text{eff},i}$ 为有效方差的对角矩阵。

以上算法表明：应用有效方差最小二乘法求解 CMB 模型时，模型的输入参数为：受体化学元素浓度的测量值 C_i 和 C_i 的标准偏差 σ_{ci} ；源成分谱的含量测定值 F_{ij} 和 F_{ij} 的标准偏差 σ_{Fij} 。模型输出的参数是：源贡献计算值 S_j 和 S_j 的标准偏差 σ_{sj} ；元素的贡献计算值 s_{ij} 和 s_{ij} 的标准偏差 σ_{sij} 。

3.2.8.2 CMB 受体模型模拟优度及源贡献值拟合优度的诊断介绍

CMB 模型是线性回归模型，在线性回归模型的实际应用中一般需要考虑回归推断的估算值与实测值的偏离程度、对回归推断有影响的参数及影响程度如何等问题。解决上述问题的数学方法一般称之为回归诊断技术。目前 CMB 中主要的诊断技术有源贡献值拟合优度的诊断技术、源的不定性和相似性诊断技术、元素浓度计算值拟合优度的诊断技术等。

源贡献计算值是 CMB 模型主要的输出结果。源贡献值应该具有以下三种特征：第一，各源贡献值之和应该近似等于受体总质量浓度的测定值；第二，源贡

献计算值不应该是负值，因为负的源贡献值没有物理意义；第三，源贡献计算值的标准偏差不能太大，源贡献计算值若小于该贡献计算值的标准偏差，那么说明这个源不稳定或其贡献值不能被 CMB 模型检出。目前检验源贡献值拟合优度的方法主要有：T-统计检验、残差平方和（chi 和 x^2 ）及回归系数法。

3.2.8.3 用有机示踪物解析各类一次排放源对 OC

本研究运用 CMB 模型对上海市大气气溶胶（ $PM_{2.5}$ ）中总 OC 的主要一次来源进行了解析，这有助于我们进一步了解城市环境中各类污染源对空气质量的影响。

3.2.8.3.1 CMB 模型分析

Schauer 等人^[129]详细叙述了用有机示踪物解析大气中细颗粒物中 OC 来源的 CMB 方法。其基本原理为，环境受体 k 的化学组分 I 的浓度：

$$C_{ik} = \sum_{j=1}^m f_{ijk} a_{ij} s_{jk} \quad (11)$$

其中：S_{ij} 是指 j 源对于受体采样点 k 的细颗粒物中总 OC 的贡献量；a_{ij} 是指 j 源中化学组分 I 的相对含量；f_{ijk} 是指来自 j 源的化学组分 i 从源到受体传输过程中的校正系数。在运用有机示踪物进行模型解析时，需要主要以下几个问题：首先，校正系数 f_{ijk} 要接近于 1，即要求所选的参数拟合的化学组分在传输过程中要稳定，这些化学组分不会在传输过程中因为挥发或化学反应而出现明显的损耗，也不会因为大气化学过程有明显增加；其次，参加拟合的每一种化学组分在各类排放源成分谱中的化学组成不同，以避免共线性的产生。Schauer 等人^[131]对可参加拟合的有机化学组分和无机元素及离子的稳定性进行了检测。本研究选用以前研究中推荐的化学组分纳入模型进行解析。

本研究中的源成分谱采样 Schauer^[129]和 Rogge^[23, 133]等人有关汽车尾气、生物质燃烧和道路扬尘等研究中的有机成分谱，主要的成分谱数据如表 3-10 所示，这里 6 类源被作为大气有机气溶胶的主要一次来源。柴油车尾气、汽油车尾气、木材燃烧、燃煤、烹调及道路扬尘等。CMB8 模型模拟的优度由以下几种指标来

判断。源贡献计算值及其标准偏差的比值 TSTAT 要求大于或等于 2.0；参加拟合的化学组成的浓度计算值的方差与测量值的方差之比在 0~1 之间；拟合的化学组成的浓度测量值与计算值之差的平方加权和 chi 要求小于 2；解析结果中各类源的贡献值之和与受体总浓度测量值的百分比在 80~120%之间。

3.2.8.3.2 解析结果

表 3-10 各类排放源有机示踪物成分谱

wt%	Diesel	Wood	Gasoline	Cooking		Coal	Road
	exhaust	combustion	exhaust	Human	Cantonese	combustion	dust
OC	19.7	56	83.9	81.6	52.6	33.6	13.06
EC	30.8	1.4	1.4	1	1.6	44.6	0.93
PAHs							
Emission rate	µg/km	mg/km	µg/km	ng/mg		µg/gOC	µg/g
Flu	56.6	3.95	152	6.2	15.5	-	-
Pyr	88.5	3.78	217	7.8	27.8	-	-
BaA	7.76	1.22	51.9	0.86	2.5	-	-
Chry	15.6	1.14	52.1	0.81	2.8	-	-
BbF	-	0.79	32.7	1.7	9.7	1931	-
BkF	-	0.67	37.3	-	-	1086	-
BaP	-	0.71	41	0.51	2.1	-	-
InP	-	0.52	92	-	3.9	2261	-
BgP	-	0.44	-	-	16.7	2099	-
Fatty acids							
C16		19.9		57892.4	26620.5		
C17	22.3	2.86	90.6	839	463.9		
C18	362	4.32	147	21412.3	11165.6		
C18:1	138	59	42.4	33584.1	39806.2		382

由于分析手段以及分析仪器的局限性，目前能够鉴别出来且可以定量分析的有机物都为可提取有机物，而未能分析鉴别出来的有机物占 84%左右。尽管本研究中定量分析的有机物有限，主要是 PAHs、脂肪酸及 OC 和 EC，但这些有机物包含了各类源有效的示踪物，因此可以进行 PM_{2.5} 中总 OC 的来源解析。

解析结果以及拟合优度如表 3-11 所示。在表中，参加拟合的化学组成的测量浓度值与计算值之差的平方加权和 chi 都小于 2，且化学组成的浓度计算值的方差与测量值的方差之比 R²>0.8 接近于 1，表示拟合结果可以接受。表中 otherOC

表示总 OC 的测量值与拟合计算值之差，这些 OC 包含了大气化学反应形成的 S 有机气溶胶和各种误差。在进行模型解析时，SOC 没有作为源放入模型，因此总 OC 解析结果的计算值应该小于实际测量值。

表 3-11 2006-2007 年上海市 FDU 站点 PM_{2.5} 中 OC 的源解析结果⁶

Season	Summer06	winter06	Summer07	winter07	Summer08	winter08	Summer09	winter09
Diesel exhaust	0.50	1.22	1.05	2.33	0.39	1.21	0.97	1.31
Gasoline exhaust	0.61	3.56	1.29	4.50	1.09	3.24	1.55	3.22
Wood combustion	0.06	0.23	0.12	0.22	0.08	0.13	0.14	0.14
Cooking	0.22	0.45	0.36	0.74	0.24	0.44	0.23	0.48
Coal combustion	0.19	1.59	0.42	2.63	0.28	1.28	0.40	1.06
Road dust	0.16	0.71	0.39	0.84	0.20	1.05	0.35	0.55
otherOC	2.06	3.13	3.47	6.64	2.52	3.44	4.85	4.85
Sum of identified	1.74	7.77	3.63	11.26	2.28	7.36	3.65	6.75
Measured OC	3.80	10.90	7.10	17.90	4.80	10.80	8.50	11.60
R ²	0.98	0.97	0.96	0.97	0.98	0.98	0.96	0.98
chi ²	1.31	0.32	1.21	0.76	0.97	1.02	1.23	0.57

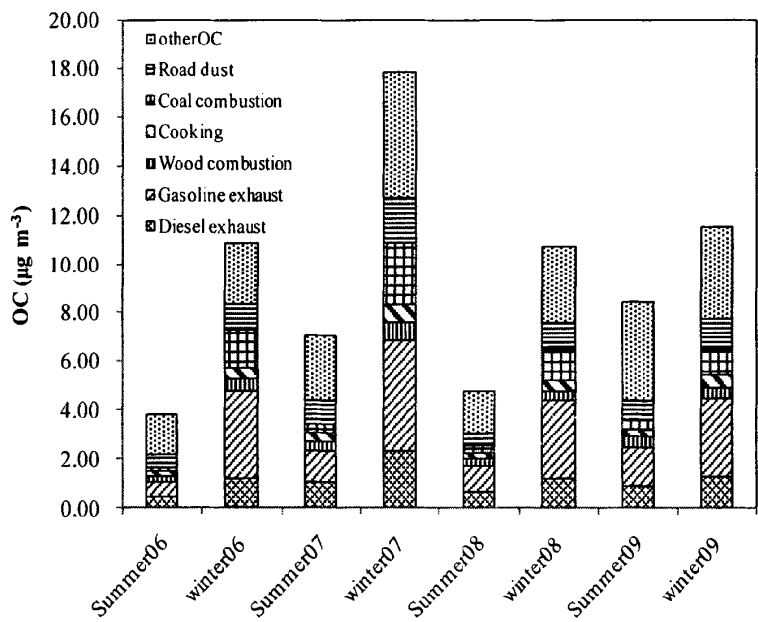


图 3-15 2007-2009 年 FDU 站点各排放源对 OC 的贡献量

⁶ CMB 解析计算用到的多环芳烃及脂肪酸数据均在第四章中给出

比较 2006-2009 年 FDU 站点夏季和冬季的解析结果, 如图 3-15 所示。2006-2009 年夏季未解析出的 OC(otherOC)占总 OC 的比例分别为 48.9%、48.8%、48.3%和 55.9; 冬季分别为 28.8%、37.1%、31.8 和 41.8%, 相对于冬季, other OC 的分担率在夏季较高, 这是由于夏季较高的气温和相对湿度更有利于二次有机气溶胶的形成。从上图可以看出, 在解析出的各类源中贡献量最高的是汽油车尾气, 其次为柴油车尾气, 说明上海市夏季和冬季 $PM_{2.5}$ 中 OC 的一次源主要是交通排放源。从数据来看, 2006~2009 年夏季汽车尾气分担率分别为 29.2%、33.0%、30.8%和 29.6%, 冬季分别为 43.9%、38.3%、41.2%和 39.0%, 这进一步证明在国内大城市中汽车尾气已经成为有机气溶胶最主要的来源。

煤炭燃烧源也是上海市 $PM_{2.5}$ 中 OC 的重要来源, 2006~2009 年夏季煤炭燃烧分担率分别为 5.0%、5.8%、5.8%和 4.7%, 冬季分别为 14.6%、14.7%、11.9%和 9.1%, 冬季煤炭燃烧的分担率明显高于夏季, 这是由于在冬季上海容易受到北方采暖燃煤的影响。相比汽车尾气和煤炭燃烧, 其它排放源, 如生物质燃烧、道路扬尘和烹调等其分担率在夏季和冬季都较小, 值得注意的是烹调源对 OC 的贡献率在夏季和冬季一般在 4~6%, 说明烹调源是城市大气中 OC 的一个比较稳定的来源, 虽然烹调源的贡献率较小, 但是烹调源排放的有机物往往含有对人体健康有毒有害的物质, 因此烹调源仍是城市大气气溶胶不容忽视的来源。

3.3 本章小结

上海是中国最大的城市之一，特殊的地理位置决定了上海既是内陆向海洋输送污染物重要的源，又是内陆地区污染物向沿海传输重要的汇，深入了解上海市有机气溶胶的污染特征具有重要意义。

2006-2009 年，分别在复旦大学、普陀环境监测站及小洋山气象站设置采样点对 $\text{PM}_{2.5}$ 及 OC 和 EC 进行持续监测和分析。结果表明：

1. 上海市城区和小洋山地区 $\text{PM}_{2.5}$ 年平均浓度最低值分别为 $41.1\mu\text{g m}^{-3}$ 和 $33.1\mu\text{g m}^{-3}$ ，达到美国国家空气质量标准的 2~3 倍，最高值分别为 $59.3\mu\text{g m}^{-3}$ 和 $48.0\mu\text{g m}^{-3}$ ，达到该标准的 3~4 倍，可见上海市细颗粒物污染水平与发达国家城市比较污染依然严重。
2. 碳质组分是上海市 $\text{PM}_{2.5}$ 的重要组成部分之一，占 $\text{PM}_{2.5}$ 质量的 10~40%，其中 OC 占总碳的 60~80%。上海市城区 OC、EC 浓度具有明显的季节变化趋势，呈现出冬高夏低的分布特征。2006-2009 年，上海市 $\text{PM}_{2.5}$ 中 OC、EC 的年平均浓度没有明显变化，表明 OC、EC 的排放源类型及强度趋于稳定，特别是上海市道路机动车容量近于饱和，使得机动车尾气排放源的贡献趋于稳定。
3. 上海市二次有机碳（SOC）浓度相对较高，从质量浓度来看，SOC 季节变化趋势为冬季>春季=秋季>夏季，与 $\text{PM}_{2.5}$ 的季节变化趋势基本一致。从 SOC 在 OC 中所占的百分比来看，季节变化趋势为秋季>夏季>冬季>春季，与 SOC 质量浓度变化趋势相反。这说明夏季高温、高湿以及高 NO_2 、 O_3 浓度的环境有利于气态有机物发生光氧化反应转变为颗粒态。
4. 利用主因子分析对上海市 $\text{PM}_{2.5}$ 进行源解析，发现三个主要因子可以解释上海市 $\text{PM}_{2.5}$ 来源的 87%，分别为：因子 1—工业排放和机动车尾气，该因子解释了总量的 57.7%；因子 2—地表扬尘及沙尘，该因子解释了总量的 21.4%；因子 3—垃圾焚烧和生物质燃烧，该因子解释了总量的 7.9%。可以看出，工业排放和机动车尾气是上海市 $\text{PM}_{2.5}$ 的主要来源。
5. 利用 CMB 模型对 $\text{PM}_{2.5}$ 中的 OC 进行解析，结果表明上海市夏季和冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 中 OC 的一次源主要是交通排放源，其次是煤炭燃烧和道路扬尘。各类排放源的贡献率在不同的季节有所不同，如夏季受到高温、高湿环境条件的影响，SOC 的贡献率较冬季高，而煤炭燃烧的贡献率在冬季受到北方采暖燃煤排放的影响而高于夏季。

第四章 上海市 PM_{2.5} 中溶剂可萃取有机物污染特征及来源

溶剂可萃取性有机物 (Solvent Extractable Organic Compounds, SEOC) 是指可以通过有机溶剂进行萃取并能进行定性和定量分析的有机物, 在不同的研究中因分析的目标组分不同, 总浓度差异较大, 甚至不是一个数量级, 这里我们需要定义的是在本研究中 SEOC 仅包含了通过仪器定量分析的多环芳烃、脂肪酸和正构烷烃。气溶胶中 SEOC 因其对气候和人体健康的影响而较早受到关注, 在上世纪 90 年代成为有机气溶胶研究的热点^[77, 134, 135]。国内一些城市都开展了气溶胶中 SEOC 方面的研究。Simoneit 等人^[136]1991 年首次对北京地区细颗粒物中 SEOC 进行了研究, 城区的总浓度为 $48.0 \mu\text{g m}^{-3}$, 郊区为 $2.7 \mu\text{g m}^{-3}$ 。2003 年春季和冬季北京地区 PM_{2.5} 中总碳有机物的贡献分别为 18.4% 和 37.2%^[137]。2001 年 2 月和 9 月南京地区, 城区 OC 对 PM_{2.5} 的贡献为 37%, 郊区为 28%^[16, 138, 139]。Zheng 等人^[85, 140, 141]研究了从 1996 年 10 月至 1997 年 9 月香港地区 SEOC 的年分布特征, PM_{2.5} 中 SEOC 总浓度为 $56.4 \sim 233.6 \text{ ng m}^{-3}$, 其中脂肪酸占 46~80%, 烷烃占 10~34%, 烷醇占 4~21%, 多环芳烃占 1~6%。在沿海城市青岛^[86, 142], 2001 年 6 月至 2002 年 5 月, PM_{2.5} 中烷烃的年平均浓度为 217.1 ng m^{-3} , 脂肪酸为 653.6 ng m^{-3} , 多环芳烃为 87.5 ng m^{-3} 。Feng 等^[57, 65, 67]研究了 2002 年 8 月和 11 月上海市 PM_{2.5} 中的 SEOC, 城区烷烃的浓度为 $14.5 \sim 341.9 \text{ ng m}^{-3}$, 郊区为 $10.2 \sim 182.3 \text{ ng m}^{-3}$, 城区脂肪酸浓度为 $93.6 \sim 638.0 \text{ ng m}^{-3}$, 郊区为 $60.3 \sim 613.4 \text{ ng m}^{-3}$, 城区多环芳烃浓度为 $3.1 \sim 115.1 \text{ ng m}^{-3}$, 郊区为 $1.3 \sim 125.6 \text{ ng m}^{-3}$ 。

上海是中国最大的商业和工业城市, 常住人口超过 1500 万, 拥有大型钢铁企业和化工企业。随着经济的不断发展, 能源需求越来越高。据统计上海市从 1989 年到 2004 年, 煤炭消耗从 20 万吨增长到 45 万吨。有机组分是细颗粒物中的重要组分, 但是受到分析方法的限制, 目前能够定性和定量分析的有机物不到总量的 15%。SEOC 包含大量的有机物, 其中许多有机物可以作为源解析的示踪物, 被广泛用于研究 PM_{2.5} 的来源。此外, SEOC 中还包含有大量对人体健康有毒有害的物质, 如 PAHs 类化合物具有致癌性和致畸性。因此系统全面地研究气溶胶中 SEOC 有利于更好地了解气溶胶的来源, 更好地了解气溶胶对区域及海洋环境的影响, 因为上海市是向海洋输入内陆气溶胶重要的汇。

虽然我国气溶胶 SEOC 方面的研究开展的较早, 但由于受到当时采样条件、分析手段的限制存在以下几方面的不足: (1) 采样周期短, 由于 SEOC 的分析复杂, 成本高, 大多数研究存在样品少, 采样周期短的不足, 难以全面系统了解 SEOC 的污染特征及时空分布; (2) 分析的化合物少, 受到标准试剂及分析手段的影响, 多数研究在分析 SEOC 时, 主要集中在易分离、易定性、易定量的化合

物上,随着分析手段的不断改进,更多的化合物可以被定量分析;(3)采样点少,大多数研究只针对某一功能区,缺少对不同功能区颗粒物中 SEOC 的分析。针对上述气溶胶中 SEOC 研究的不足及上海市的特点,本研究从 2006 年至 2009 年连续 4 年对上海市共设置三个采样点对 $PM_{2.5}$ 中的 SEOC 进行观测和分析,包括 16 种 PAHs、22 种脂肪酸及 20 种正构烷烃,全面分析了城区、港口等地区 $PM_{2.5}$ 中 SEOC 的污染特征、时空分布以及来源,本研究为上海市全面治理空气污染治理 2010 年世博会期间的空气质量提供数据参考及理论依据。

4.1 采样及分析

2006-2009 年,在上海市设置三个采样点,根据功能区的不同分为:(1)交通混合区,复旦大学(FDU);(2)工业、交通混合区,普陀区环境监测站(PT);(3)港口及海洋混合区,小洋山气象站(XYS),采样点位置分布见第二章(2.1)图 2-1。详细的采样信息见第三章(3.1)表 3-1。

使用北京地质仪器厂-迪克电机有限公司生产的中流量采样器(型号 TSP/ PM_{10} / $PM_{2.5}$ -2,流量 77.59L/min)用石英滤膜同步采集 $PM_{2.5}$ 样品。采样质量控制详见第二章 2.2.1 及 2.2.3, $PM_{2.5}$ 的前处理部分详见第二章 2.2.1,化学分析详见第二章 2.2.2.3。

4.2 结果与讨论

4.2.1 上海市 $PM_{2.5}$ 中 SEOC 的浓度水平

2006-2009 年上海市三个站点 $PM_{2.5}$ 中 SEOC 浓度如表 4-1 所示。上海市 $PM_{2.5}$ 中 SEOC 的季节平均浓度为 $139.4\sim657.0\text{ ng m}^{-3}$,其中城区 $PM_{2.5}$ 中 SEOC 季节平均浓度为—FDU: $157.4\sim657.0\text{ ng m}^{-3}$, PT: $178.0\sim636.7\text{ ng m}^{-3}$;小洋山(XYS) $PM_{2.5}$ 中 SEOC 季节平均浓度为 $101.9\sim398.1\text{ ng m}^{-3}$,三个站点 SEOC 的最高浓度和最低浓度分别出现在冬季和夏季。

从空间分布上看,城区 $PM_{2.5}$ 中 SEOC 季节平均浓度无明显差异,但均高于高于小洋山地区。三个站点 $PM_{2.5}$ 中 SEOC 在以下方面具有一致性:(1)脂肪酸是 SEOC 中含量最高的一类物质,占 SEOC 总量的百分比在 FDU、PT 和 XYZ 分别为 49.4-67.1%、52.4-70.1%和 52.1-63.6%;(2)三个站点 $PM_{2.5}$ 中的 SEOC 均呈现出明显的冬季、春季高于夏季和秋季的季节变化趋势。

物上,随着分析手段的不断改进,更多的化合物可以被定量分析;(3)采样点少,大多数研究只针对某一功能区,缺少对不同功能区颗粒物中 SEOC 的分析。针对上述气溶胶中 SEOC 研究的不足及上海市的特点,本研究从 2006 年至 2009 年连续 4 年对上海市共设置三个采样点对 $PM_{2.5}$ 中的 SEOC 进行观测和分析,包括 16 种 PAHs、22 种脂肪酸及 20 种正构烷烃,全面分析了城区、港口等地区 $PM_{2.5}$ 中 SEOC 的污染特征、时空分布以及来源,本研究为上海市全面治理空气污染治理 2010 年世博会期间的空气质量提供数据参考及理论依据。

4.1 采样及分析

2006-2009 年,在上海市设置三个采样点,根据功能区的不同分为:(1)交通混合区,复旦大学(FDU);(2)工业、交通混合区,普陀区环境监测站(PT);(3)港口及海洋混合区,小洋山气象站(XYS),采样点位置分布见第二章(2.1)图 2-1。详细的采样信息见第三章(3.1)表 3-1。

使用北京地质仪器厂-迪克电机有限公司生产的中流量采样器(型号 TSP/ PM_{10} / $PM_{2.5}$ -2,流量 77.59L/min)用石英滤膜同步采集 $PM_{2.5}$ 样品。采样质量控制详见第二章 2.2.1 及 2.2.3, $PM_{2.5}$ 的前处理部分详见第二章 2.2.1,化学分析详见第二章 2.2.2.3。

4.2 结果与讨论

4.2.1 上海市 $PM_{2.5}$ 中 SEOC 的浓度水平

2006-2009 年上海市三个站点 $PM_{2.5}$ 中 SEOC 浓度如表 4-1 所示。上海市 $PM_{2.5}$ 中 SEOC 的季节平均浓度为 $139.4\sim 657.0\text{ ng m}^{-3}$,其中城区 $PM_{2.5}$ 中 SEOC 季节平均浓度为—FDU: $157.4\sim 657.0\text{ ng m}^{-3}$, PT: $178.0\sim 636.7\text{ ng m}^{-3}$;小洋山(XYS) $PM_{2.5}$ 中 SEOC 季节平均浓度为 $101.9\sim 398.1\text{ ng m}^{-3}$,三个站点 SEOC 的最高浓度和最低浓度分别出现在冬季和夏季。

从空间分布上看,城区 $PM_{2.5}$ 中 SEOC 季节平均浓度无明显差异,但均高于高于小洋山地区。三个站点 $PM_{2.5}$ 中 SEOC 在以下方面具有一致性:(1)脂肪酸是 SEOC 中含量最高的一类物质,占 SEOC 总量的百分比在 FDU、PT 和 XYZ 分别为 49.4-67.1%、52.4-70.1%和 52.1-63.6%;(2)三个站点 $PM_{2.5}$ 中的 SEOC 均呈现出明显的冬季、春季高于夏季和秋季的季节变化趋势。

表 4-1 2006-2009 年上海市三个采样点 PM_{2.5} 中 SEOC 浓度统计表

Site	Season	PAHs		Fatty acids			n-alkanes				
		Yield (ng m ⁻³)	Yield (ng m ⁻³)	CPI	C18:1/C18	Wax%	Yield (ng m ⁻³)	CPI	Cmax	U:R	Wax%
FDU	Spring-06	55.7	232.7	14.3	0.08	16.1	146.2	1.1	24	8.2	10.4
	Summer-06	21.0	102.2	11.2	0.12	27.9	34.2	1.3	29	19.7	22.1
	Autumn-06	25.0	111.5	10.6	0.14	28.4	45.7	1.0	29	18.2	20.4
	Winter-06	81.1	392.8	13.1	0.10	16.2	183.1	1.4	24	9.3	9.2
	Spring-07	55.7	212.7	9.7	0.07	17.7	161.9	1.1	23	6.1	5.7
	Summer-07	21.7	121.1	12.1	0.16	19.1	45.1	1.4	29	24.3	24.2
	Autumn-07	23.8	116.4	15.2	0.11	28.3	40.4	1.4	31	19.3	26.1
	Winter-07	72.0	368.7	11.6	0.10	20.1	187.6	1.2	23	9.1	11.3
	Spring-08	48.1	235.9	10.9	0.10	14.7	143.5	1.0	24	6.2	7.1
	Summer-08	25.9	126.9	15.1	0.17	23.4	36.3	1.6	29	16.3	19.8
	Autumn-08	27.8	138.1	11.3	0.14	20.1	41.6	1.7	29	17.2	23.4
	Winter-08	84.7	378.8	13.1	0.09	25.2	171.7	1.3	23	7.8	8.1
	Spring-09	53.1	237.6	12.8	0.06	13.7	148.4	1.2	24	8.1	5.4
	Summer-09	26.1	131.2	14.6	0.13	16.4	47.2	1.5	31	18.7	23.8
	Autumn-09	33.3	148.9	7.3	0.19	18.7	41.6	1.3	29	22.1	22.9
	Winter-09	91.8	371.3	13.5	0.06	55.9	169.3	1.1	24	7.3	7.5
PT	Spring-06	52.9	235.2	10.3	0.09	14.3	143.2	1.0	24	7.6	11.2
	Summer-06	21.2	124.7	17.2	0.13	18.2	32.1	1.4	29	16.5	23.1
	Autumn-06	29.3	117.4	13.4	0.12	16.7	42.7	1.6	29	18.1	19.8
	Winter-06	79.0	351.3	11.5	0.08	14.2	185.3	1.2	23	9.2	9.8
	Spring-07	64.4	233.2	12.1	0.09	16.2	147.6	1.1	24	6.5	7.6
	Summer-07	25.8	120.9	16.5	0.16	20.2	44.3	1.7	31	14.3	27.6
	Autumn-07	22.8	132.3	14.3	0.14	23.4	47.8	1.6	29	16.4	22.4
	Winter-07	78.9	372.1	13.1	0.07	15.3	185.7	1.3	24	8.7	8.1
XYS	Spring-06	38.0	140.5	9.5	0.07	15.1	82.9	1.1	24	7.1	12.3
	Summer-06	12.5	68.7	12.1	0.11	20.3	27.5	1.4	31	17.3	19.8
	Autumn-06	11.8	67.1	11.4	0.12	27.4	26.6	1.4	31	14.5	22.4
	Winter-06	46.7	223.3	7.6	0.09	14.4	105.4	1.2	23	6.4	10.4
	Spring-07	42.7	149.0	10.2	0.06	19.7	85.0	1.0	23	6.1	9.3
	Summer-07	14.6	62.9	13.6	0.13	20.1	26.1	1.3	29	14.7	24.1
	Autumn-07	13.7	65.7	14.1	0.12	23.2	28.1	1.5	31	13.6	20.6
	Winter-07	48.0	221.2	12.3	0.09	14.7	114.7	1.1	24	7.6	6.1
	Spring-08	46.9	146.0	10.7	0.08	16.8	87.5	1.2	24	6.8	7.4
	Summer-08	15.0	63.6	14.2	0.14	27.1	26.5	1.3	29	13.9	21.5
	Autumn-08	14.6	63.0	13.7	0.12	22.4	24.2	1.4	29	14.2	23.6
	Winter-08	54.2	223.6	10.1	0.09	17.2	120.3	1.2	24	7.2	7.8

4.2.2 上海市 PM_{2.5} 中 SEOC 的时空分布

4.2.2.1 季节分布

我们将每个季节所有样品中的 PAHs, FAs 和 n-alkanes 浓度平均, 分析其季节变化趋势, 如图 4-1 所示。从图中可以看出三个站点 PM_{2.5} 中 SEOC 有明显的季节变化特征, 表现为冬高夏低, 与上海市各站点 PM_{2.5} 中 OC、EC 的变化趋势一致。

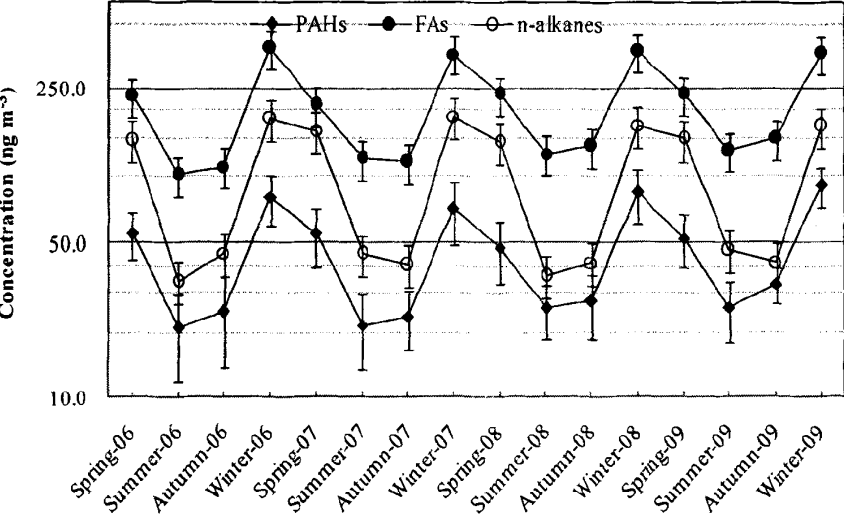


图 4-1 (1) 2006-2009 年 FDU 站点 PM_{2.5} 中 SEOC 季节分布

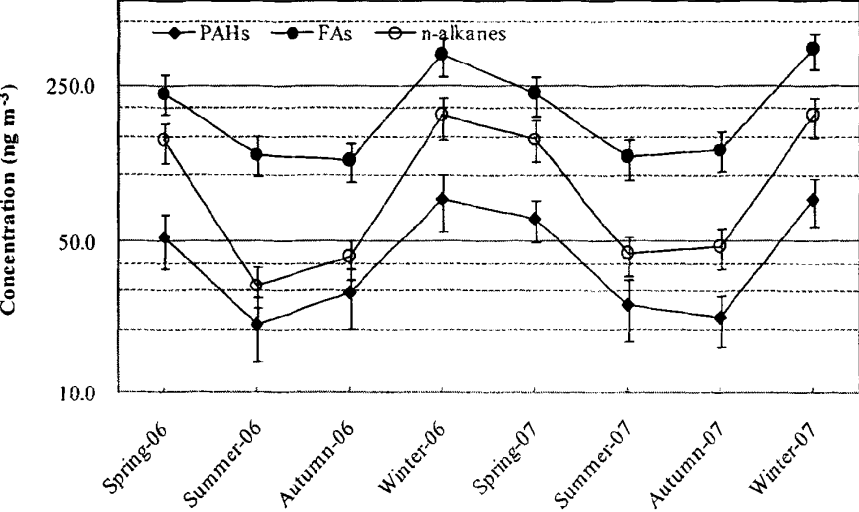


图 4-1 (2) 2006-2007 年 PT 站点 PM_{2.5} 中 SEOC 季节分布

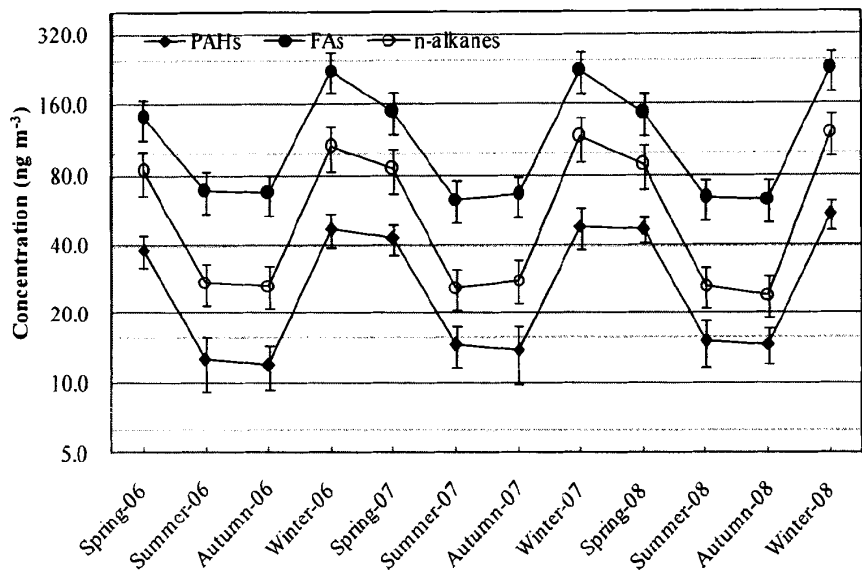


图 4-1 (3) 2006-2008 年 YYS 站点 PM_{2.5} 中 SEOC 季节分布

2006-2009 年冬季 FDU 站点 PM_{2.5} 中 PAHs 年平均浓度分别为 81.1 ng m⁻³、72.0 ng m⁻³、84.7 ng m⁻³ 和 91.8 ng m⁻³，夏季 PAHs 浓度分别为 21.0 ng m⁻³、21.7 ng m⁻³、25.9 ng m⁻³、26.1 ng m⁻³，冬季 PAHs 的浓度约为同年夏季 PAHs 浓度的 3~4 倍；冬季 Fatty acids 的年平均浓度分别为 392.8 ng m⁻³、368.7 ng m⁻³、378.8 ng m⁻³ 和 371.3 ng m⁻³ 约为同年夏季 FAs 浓度的 3~4 倍；冬季 n-alkanes 浓度分别为 183.1 ng m⁻³、187.6 ng m⁻³、171.7 ng m⁻³ 和 169.3 ng m⁻³ 约为同年夏季浓度的 4~6 倍。在其它两个站点 PT 和 YYS 均观测到类似的结果，造成上述季节分布特征的主要原因有三个：

(1) 气象因素的季节性差异，夏季较高的混合层有利于污染物的扩散，降雨强度大，频率高，可以有效清除颗粒物，而冬季混合层低，容易形成逆温现象，不利于污染物的扩散，降雨少，容易造成污染物的累积，此外，Pankow [143-145] 和 Bidleman [146-149] 发现温度是影响气-固转化的重要参数，夏季的高温可以将颗粒物中 SEOC 物质挥发到大气中去；

(2) 地理因素，作为一个海滨城市，上海夏季受到海洋季风的影响，相对清洁的海风可以稀释污染物，降低 SEOC 的浓度；

(3) 排放源类型和强度的改变，通过第三章的分析我们知道在冬季和春季，OC 和 EC 容易受到周边城市特别是中国北部和西部城市的影响，浓度增加，北方采暖期燃煤排放的大量污染物可以通过区域或长距离传输进入上海，从而提高了本地气溶胶及气溶胶中 OC 和 EC 浓度，而 SEOC 是 OC 的重要组成部分，浓度也相应增加。

4.2.2.2 空间分布

为了对上海市 $PM_{2.5}$ 中 SEOC 进行空间分布比较, 我们对 2007 年三个站点同步采样 $PM_{2.5}$ 中 SEOC 数据进行了分析, 2007 年各站点每个季节所有样品中 SEOC 组分浓度平均后的空间分布如图 4-2 所示。

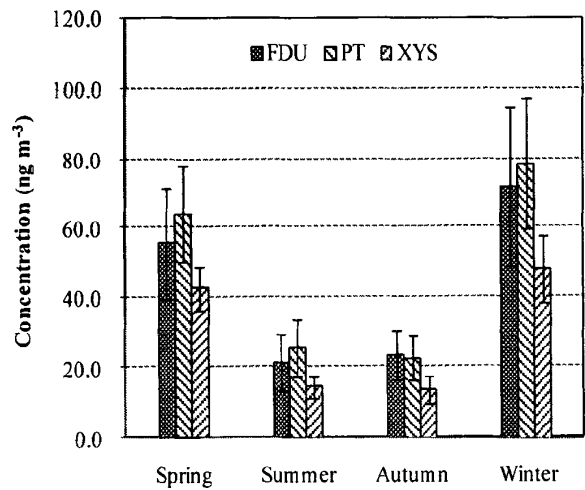


图 4-2 (1) 2007 年上海市三个站点 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 的空间分布

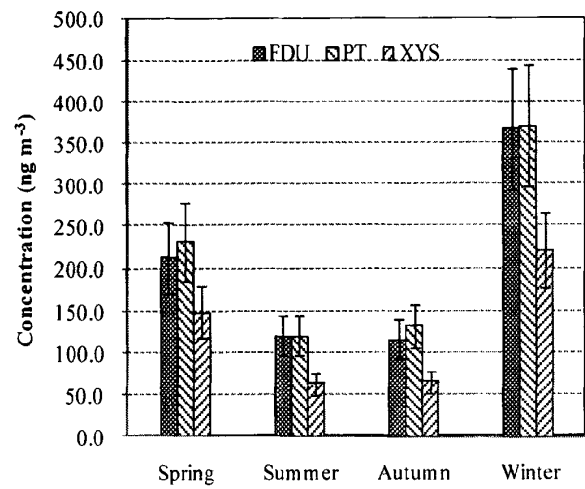


图 4-2 (2) 2007 年上海市三个站点 $PM_{2.5}$ 中 FAs 的空间分布

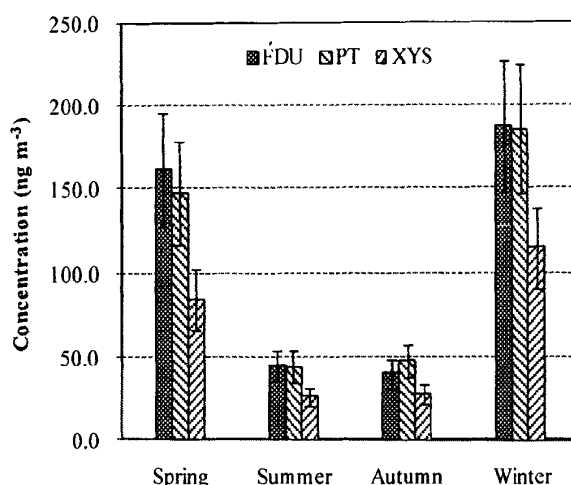


图 4-2 (3) 2007 年上海市三个站点 PM_{2.5} 中 n-alkanes 的空间分布

从 2007 年的数据 (图 4-2), 城区 FDU 和 PT 两个站点 SEOC 各组分的浓度空间差异不明显。PM_{2.5} 中 SEOC 各组分的浓度主要是由采样点所处环境内的污染源类型以及各类污染源的排放强度决定的。FDU 和 PT 采样点分别位于上海市杨浦区和普陀区, 辖区内的主要污染源类型和排放强度基本一致, 即交通源是 PM_{2.5} 及其有机组分的主要污染源。因此上海市 PM_{2.5} 中 SEOC 各组分的空间差异表现为城区和小洋山岛的差异。

小洋山 (YYS) 采样点 PM_{2.5} 中 SEOC 的主要来源大致可分为两类: 一是本地污染源, 即洋山深水港船舶以及进出港口的机动车燃料的燃烧; 二是外来源, 即从上海城区传输到小洋山的污染物。小洋山岛内污染源相对于上海市城区污染源来说, 数量少, 类型单一且排放强度小, 因此对岛内 PM_{2.5} 中 SEOC 的贡献要小于城区污染源对城区内 PM_{2.5} 中 SEOC 的贡献。受到海洋季风的影响, 上海市城区对岛内 PM_{2.5} 中 SEOC 的影响在冬季和春季比较明显。此外, 由于小洋山四面环海, 受到海洋空气和海盐气溶胶的影响, PM_{2.5} 中 SEOC 的含量相对于城区要低很多。从图 4-2 我们可以看到 PM_{2.5} 中 PAHs、n-alkanes 及 fatty acids 的浓度均低于 FDU 和 PT 采样点。

小洋山属于东海舟山群岛附近岛屿, 是上海城区污染物向海洋传输的必经之地, 因此深入分析小洋山地区 PM_{2.5} 中 SEOC 的污染特征、来源有利于我们更好的了解内陆污染物的传输对海洋环境的影响。此外, 随着洋山深水港规模的不断扩大, 船舶数量的增加, 势必会增加当地 PM_{2.5} 中 SEOC 的浓度, 加重有机污染物对海洋环境的影响, 接下来我们将对这两方面的问题做初步探讨。

4.2.3 多环芳烃

4.2.3.1 上海市 PM_{2.5} 中 PAHs 的浓度

本研究对美国环保局列出的 16 种优先控制的 PAHs 进行了分析。除了分子量较低、容易挥发的 NaP、Acy 和 Ace 在部分样品中没有检出外,其他 13 种 PAHs 在所有样品中均被检出。表 4-2 列出了 2006-2009 年上海三个站点 PM_{2.5} 中 PAHs 的浓度分布。苯并[b]荧蒹 (BbF) 是三个站点 PM_{2.5} 中含量最高的 PAH, 占 PAHs 总量的 35~45%, 其次为苯并[ghi]芘 (BgP)、菲 (Phe)、茚并[1,2,3-cd]芘 (InP)、屈 (Chry) 和荧蒹 (Flu), 以上 6 种 PAH 总量占 Σ PAHs 的 80% 以上。2006-2009 年, FDU 站点 PM_{2.5} 中 PAHs 在冬季的平均浓度为 87.4 ng m⁻³, 夏季的平均浓度为 23.7 ng m⁻³, 冬季平均浓度约为夏季平均浓度的 4 倍; 2006-2007 年, PT 站点 PM_{2.5} 中 PAHs 在冬季的平均浓度为 78.9 ng m⁻³, 夏季平均浓度为 23.5 ng m⁻³; 2006-2008 年, XYS 站点 PM_{2.5} 中 PAHs 在冬季的平均浓度为 49.6 ng m⁻³, 夏季平均浓度为 14.1 ng m⁻³, 三个站点 PAHs 均呈现出冬高夏低的季节变化特征。

Feng 等^[57, 65]对 2002 年上海市城区和郊区 PM_{2.5} 中 PAHs 进行了分析, 结果表明 2002 年夏季 PM_{2.5} 中 PAHs 的平均浓度为 7.1 ng m⁻³, 可见上海市 PM_{2.5} 中 PAHs 的浓度近年来有较大幅度的增加。图 4-3 展示的是 1996-2008 年上海市机动车数量增长情况⁷, 可以看出 2008 年上海市机动车数量大约为 261.5 万辆, 2002 年大约为 139.03 万辆, 6 年间机动车数量几乎增长了 1 倍。2008 年夏季 FDU 采样点 PM_{2.5} 中 PAHs 平均浓度为 27.8 ng m⁻³, 是 2002 年夏季平均浓度的 3 倍。夏季气象条件稳定, 外来源的影响小, 因此我们可以推断机动车数量的急剧增加, 是造成上海市 PM_{2.5} 中 PAHs 上升的主要原因。

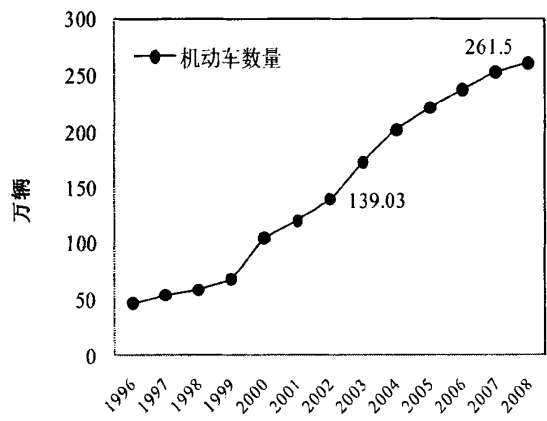


图 4-3 1996-2008 年上海市机动车数量的增加

⁵ 数据来源: 2009 年上海市统计年鉴

这里我们需要指出的是,由于采样时间、采样地点及分析方法的不同,与2002年上海市城区 PAHs 的浓度数据比较不是准确的真实浓度的比较,但可以反映出近年来 PM_{2.5} 中 PAHs 的增长趋势。

表 4-2 2006-2009 年上海市三个站点 PM_{2.5} 中 PAHs 浓度分布

Site	Season	Nap	Acy	Ace	Flo	Phe	Ant	Flu	Pyr	BaA	Chry	BbF	InP	DbA	BgP	BkF	BaP
FDU	Spring-06	0.1	0.1	0.2	0.7	4.5	1.2	3.2	3.4	2.3	7.1	16.6	4.3	1.5	6.0	1.5	3.8
	Summer-06	<0.1	<0.1	0.1	0.3	1.2	0.4	0.9	1.1	0.2	2.1	7.1	1.2	0.6	4.5	0.4	0.7
	Autumn-06	<0.1	<0.1	0.1	0.5	1.4	0.5	0.8	1.2	0.2	2.3	9.6	1.2	0.6	4.1	0.6	1.1
	Winter-06	0.2	0.2	0.4	0.8	5.5	1.1	4.4	4.5	0.6	13.6	30.4	5.0	1.6	5.6	1.3	3.5
	Spring-07	0.1	<0.1	0.1	0.4	3.5	0.9	3.2	3.2	0.5	9.3	21.6	4.1	0.8	3.6	0.8	2.5
	Summer-07	<0.1	<0.1	0.1	0.3	1.2	0.3	0.8	1.1	0.1	1.7	8.3	1.6	0.5	3.4	0.6	1.4
	Autumn-07	0.1	0.1	0.2	0.3	1.1	0.6	0.8	1.2	0.2	2.0	7.0	1.9	0.3	2.8	0.6	1.5
	Winter-07	0.2	0.1	0.2	0.5	3.4	1.0	3.8	4.7	0.6	13.0	31.9	4.6	0.4	2.9	0.7	2.6
	Spring-08	0.1	0.1	0.2	0.4	3.3	0.5	2.9	2.7	0.3	9.8	20.7	2.3	0.4	2.1	0.6	1.9
	Summer-08	0.1	0.1	0.1	0.5	1.2	0.5	1.1	1.2	0.2	2.0	7.9	2.0	0.7	2.6	0.8	1.5
	Autumn-08	0.2	0.1	0.2	0.6	1.4	0.4	1.4	1.3	0.2	2.5	7.2	2.7	0.6	3.2	0.6	1.7
	Winter-08	0.2	0.2	0.4	0.8	5.3	1.8	5.2	4.6	1.0	15.5	36.5	4.4	0.6	3.0	0.8	3.4
	Spring-09	0.1	0.1	0.3	0.7	3.5	0.6	3.4	3.4	0.8	10.8	21.0	3.6	0.7	2.3	0.8	2.1
	Summer-09	0.1	<0.1	0.2	0.4	1.3	0.4	1.1	1.3	0.3	2.1	9.3	2.3	0.5	3.5	0.6	1.2
PT	Autumn-09	0.1	0.1	0.2	0.5	1.2	0.6	0.9	1.2	0.5	2.9	14.1	1.7	0.6	3.0	0.7	0.8
	Winter-09	0.2	0.2	0.3	0.6	4.9	1.8	5.9	5.8	1.3	18.7	40.9	3.8	0.8	5.1	1.0	2.7
	Spring-06	<0.1	0.1	0.1	0.4	3.8	0.8	3.4	3.6	0.9	8.6	22.1	4.6	0.4	3.8	1.1	3.2
	Summer-06	0.1	<0.1	<0.1	0.2	1.2	0.3	0.8	1.1	0.7	2.9	7.0	2.0	0.6	2.7	0.6	1.2
	Autumn-06	0.1	0.1	<0.1	0.3	1.1	0.4	1.0	1.2	0.6	4.4	11.0	2.9	0.8	2.4	1.2	1.1
	Winter-06	0.2	0.2	0.1	0.6	4.2	1.2	4.8	4.7	1.0	13.9	28.7	8.7	0.9	3.9	1.1	2.9
	Spring-07	0.2	0.3	0.2	0.7	3.6	1.2	3.4	3.2	1.0	14.1	21.3	6.7	1.1	3.2	1.2	2.9
	Summer-07	<0.1	<0.1	0.1	0.2	1.2	0.4	1.2	1.2	0.6	2.9	9.1	3.0	0.6	2.8	0.7	1.2
XYS	Autumn-07	0.1	0.1	0.2	0.4	1.2	0.3	1.1	1.1	0.6	4.5	12.1	2.9	0.6	2.4	0.6	0.9
	Winter-07	0.2	0.2	0.3	0.6	4.5	1.1	4.3	4.5	0.7	14.5	29.4	8.2	0.6	3.6	0.8	2.6
	Spring-06	0.1	<0.1	0.1	0.3	3.1	0.6	2.9	2.7	0.8	4.5	14.4	3.5	0.5	2.6	0.8	2.8
	Summer-06	<0.1	<0.1	0.1	0.1	1.1	0.3	0.9	0.8	0.3	1.5	4.5	0.9	0.2	1.5	0.3	0.8
	Autumn-06	0.1	<0.1	0.1	0.2	1.0	0.2	0.8	0.7	0.3	1.2	3.9	0.8	0.2	1.9	0.2	0.9
	Winter-06	0.1	0.1	0.2	0.4	3.1	0.5	2.7	2.4	0.7	8.8	17.3	4.9	0.4	3.5	0.8	3.1
	Spring-07	0.1	0.1	0.2	0.5	2.9	0.5	2.8	2.5	0.6	5.6	17.8	3.6	0.4	4.3	0.7	1.8
	Summer-07	<0.1	<0.1	0.1	0.2	1.0	0.2	0.8	0.9	0.4	2.2	4.5	1.3	0.3	1.6	0.6	1.1
	Autumn-07	<0.1	<0.1	0.1	0.3	1.1	0.2	1.0	1.2	0.4	1.2	3.4	0.9	0.3	1.6	0.5	2.0
	Winter-07	0.1	0.1	0.1	0.5	3.2	0.7	2.5	2.8	0.9	6.0	19.6	3.9	0.7	3.3	1.1	3.6
	Spring-08	<0.1	0.1	0.1	0.4	2.8	0.6	2.6	2.5	0.6	9.0	19.6	3.3	0.4	3.3	0.7	2.7
	Summer-08	<0.1	<0.1	0.1	0.2	1.1	0.3	0.8	0.8	0.3	1.4	5.8	1.3	0.3	1.7	0.4	1.0
	Autumn-08	<0.1	<0.1	0.1	0.2	0.8	0.2	0.9	0.9	0.4	1.8	4.6	1.8	0.3	1.6	0.4	0.8
	Winter-08	0.1	0.1	0.3	0.5	4.5	0.9	2.7	2.7	0.8	8.4	18.5	5.0	0.5	4.8	0.9	3.5

4.2.3.2 上海市 PM_{2.5} 中 PAHs 的时空分布

从图 4-2 我们可以看出上海市 PM_{2.5} 中 PAHs 总量呈现出明显的冬高夏低的季节变化特征，且不同年份的变化趋势一致。为了进一步研究上海市 PM_{2.5} 中 PAHs 的污染特征，我们将上海市三个站点各季节所有样品中 PAHs 各化合物浓度平均，季节分布如图 4-4 所示。

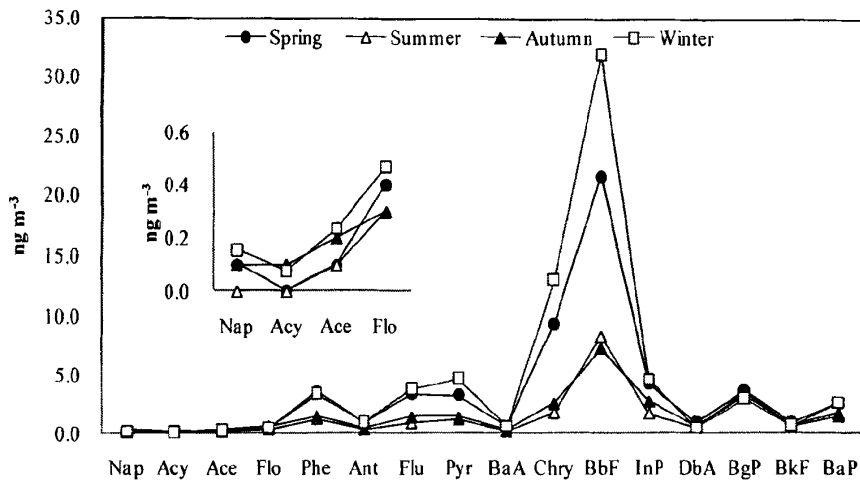


图 4-4 (1) 2007 年上海市 FDU 站点 PM_{2.5} 中 PAHs 的季节分布

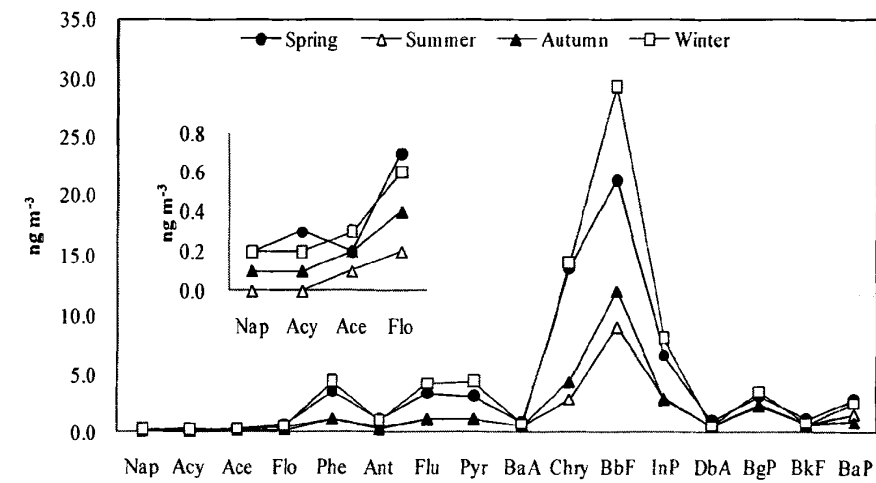


图 4-4 (2) 2007 年上海市 PT 站点 PM_{2.5} 中 PAHs 的季节分布

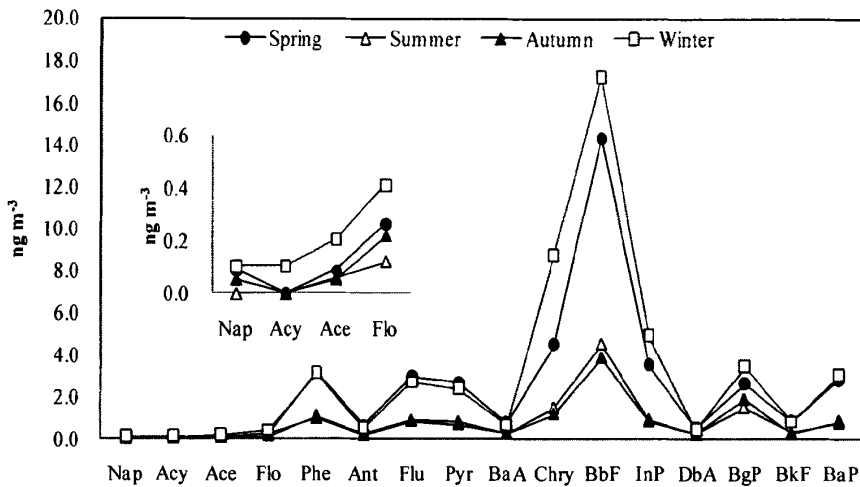


图 4-4 (3) 2007 年上海市 YYS 站点 PM_{2.5} 中 PAHs 的季节分布

由上图可以看出，上海市三个站点 PM_{2.5} 中 PAHs 部分组分也呈现出明显的季节变化趋势，其中浓度季节变化幅度较大的 PAHs 有 Phe、Flu、Pyr、Chry 和 BbF。NaP、Acy、Ace 和 Flo 的分子量较低，容易挥发，在空气中一般气体状态存在，因此在颗粒物中的含量较低，季节变化不明显。我们知道环境中的 PAHs 大多来自于化石燃料的燃烧，但是不同类型的燃料如煤、柴油及汽油燃烧排放的 PAHs 的成份谱是不同的。煤和柴油燃烧不如汽油充分，因此相比等量的汽油，燃烧后能排放更多的 PAHs，其中，Phe、Flu、Pyr 和 BbF 的含量明显高于汽油燃烧。因此在冬季和春季，北方采暖季节消耗大量煤炭，排放出还有高浓度 PAHs 的颗粒物，经长距离传输到上海，提高了 PAHs 的总浓度，特别是上述四种 PAHs 的浓度。

在四个季节中，BbF 均为浓度最高的多环芳烃化合物，占 PAHs 总量的 30.2-51.1%。BbF 是一种高脂溶性化合物，易于被哺乳动物的内脏和肺吸收，能迅速地从血液和肝脏中被清除，并广泛分布于各种组织中，特别倾向于分布在体脂中，环境中的 BbF 主要来源于煤、石油等化石燃料的燃烧，因此 PM_{2.5} 中高浓度的 BbF 进一步表明在城市环境中 PAHs 主要来源于机动车尾气排放及工业燃煤等^[91, 150, 151]。

图 4-5 展示的是上海市城区 (FDU:2006-2009) 和小洋山岛 (YYS:2006-2008) PM_{2.5} 中 PAHs 的年际变化趋势，结果表明上海市城区 PM_{2.5} 中 PAHs 在 2006-2009 连续四年无明显变化趋势，基本维持在同一浓度水平。虽然这一时期上海市机动车数量还在增加，但受到市区道路容量的限制，机动车的使用率一直处于饱和状态，因此 PAHs 的浓度也维持在较高的水平。

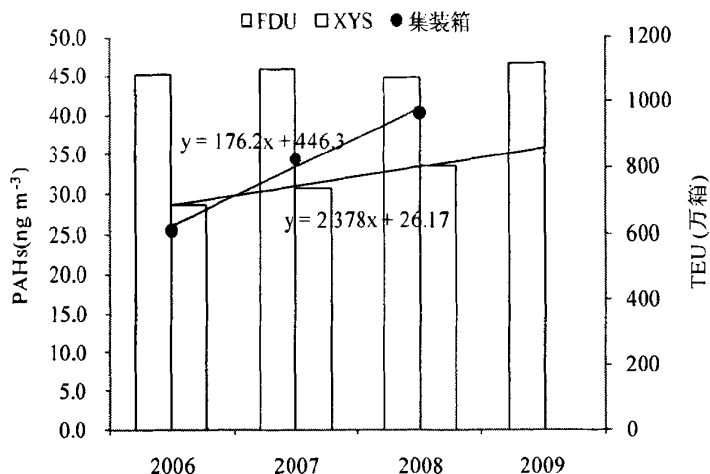


图 4-5 FDU 及 YYS 站点 PM_{2.5} 中 PAHs 的年均浓度变化趋势

从图中我们可以看出，YYS 采样点 PM_{2.5} 中的 PAHs 呈逐年上升的趋势。我们从外来源和本地源两方面分析原因。

外来源，即上海市城区污染物的输入。从图 4-5 可以看出，上海市城区 PM_{2.5} 中 PAHs 在 2006-2009 年没有明显的增长，这就意味着内陆污染物向小洋山传输造成的影响在 2006-2009 年应该是稳定的，如果排除其它因素的影响，理论上来说 YYS 站点 PM_{2.5} 中 PAHs 的浓度应该也是稳定的，显然与我们观察到的结果矛盾，一定存在其它因素的影响。

本地源，即洋山深水港排放的污染物产生的影响。我们对 2006-2008 年洋山深水港集装箱吞吐量进行了统计，如图 4-5 折线所示，我们发现 2006-2008 年连续三年，洋山深水港的集装箱吞吐量以 17-20% 的速度逐年增长⁸，集装箱数量的增加意味着进出港口船舶数量和集装箱运输车辆的数量增加和进出港频率的增加，这无疑会排放出更多的含有高浓度 PAHs 的颗粒物，与我们所观测到的结果一致。

基于以上分析，我们可以推断随着洋山深水港规模的不断扩大，岛内船舶与机动车燃料燃烧排放的废气对岛内 PM_{2.5} 组分的影响将越来越严重，这就意味这对海洋生态环境的影响也将随之加剧。

⁸ 数据来自洋山深水港服务信息网 www.yangshanterminal.com

4.2.3.3 上海市 PM_{2.5} 中 PAHs 的来源

在 16 种 PAHs 中, BgP 与机动车尾气排放有直接关系, 在 PAHs 的研究中多用来做示踪物来分析机动车污染源^[152-154]。从表 4-2 可以看出, BgP 是上海市 PM_{2.5} 中浓度仅次于 BbF 的化合物, 可见机动车尾气是上海市 PM_{2.5} 中 PAHs 的重要来源。为了进一步分析机动车尾气对上海市 PM_{2.5} 中 PAHs 的贡献, 我们对 2006 年城区 (FDU) PM_{2.5} 中夏季和冬季 BgP 和 Σ PAHs 做了相关性分析, 如图 4-6 所示。

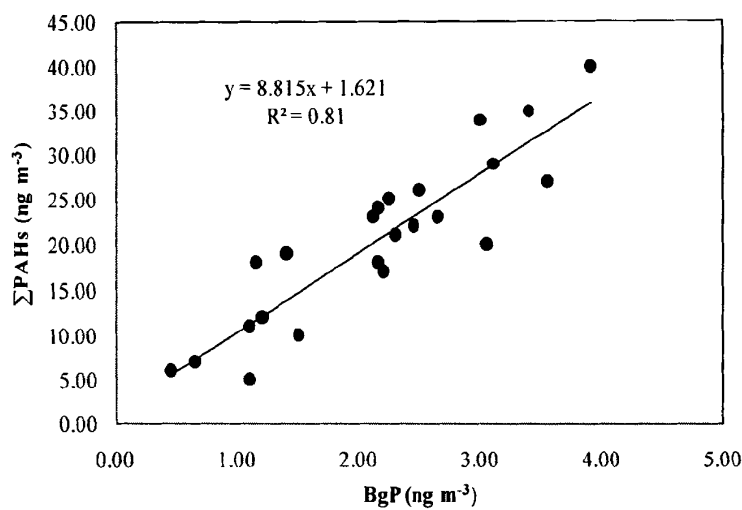


图 4-6 (1) 2006 年夏季上海市城区 (FDU) PM_{2.5} 中 BgP 与 Σ PAHs 相关性

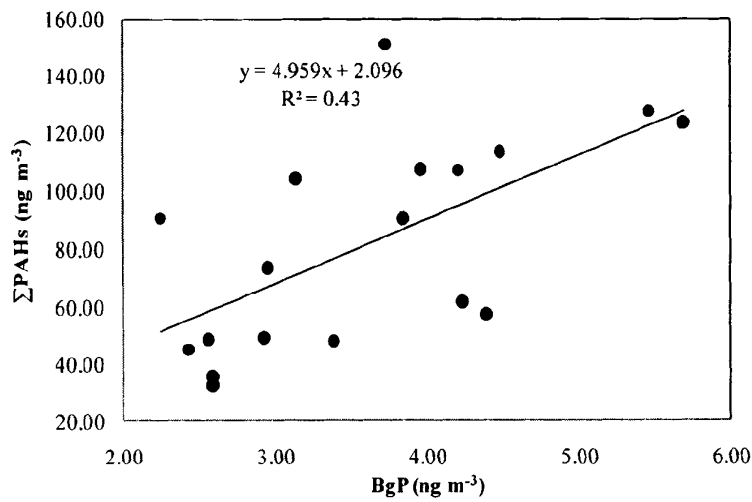


图 4-6 (2) 2006 年冬季上海市城区 (FDU) PM_{2.5} 中 BgP 与 Σ PAHs 相关性

从上图可以看出，BgP 与 Σ PAHs 在夏季具有较好的相关性 ($R^2=0.81$)，说明机动车尾气排放是上海市夏季 PM_{2.5} 中 PAHs 的主要来源，而冬季 BgP 与 Σ PAHs 间的相关性较差 ($R^2=0.43$)，说明除机动车尾气排放外源，还存在其它重要的来源，由第三章 OC 的来源分析可知，区域传输或长距离传输可能对上海市冬季 PM_{2.5} 中的 PAHs 有重要贡献。

不同的源排放的气溶胶中 PAHs 的成份谱不同，因此 PAHs 间不同化合物间的比值常用来做 PAHs 源解析，文献中常用的有 Phe/Ant、Flu/Pyr、BaP/BgP 和 InP/BgP^[33, 152, 154, 155]。如可用 BaP/BgP 比值来判断污染类型，比值介于 0.4-0.44 之间为交通污染、比值介于 0.9-6.6 之间为燃煤污染，考虑到各地燃油、燃煤的品质的差异，该判断方法在不同的地方也有所差异。表 4-3 列出的是文献中常见的各种典型源对应的 PAHs 的特征比值。

表 4-3 常见的各种典型源对应的 PAHs 的特征比值

污染源	BaP/BgP	Phe/Ant	InP/BgP
汽油	0.3-0.4	3.4-8	0.6-1.5
柴油	0.46-0.81	7.6-8.8	1.3-3
燃煤	0.9-6.6	3	>3
焦炉	5.1		
生物质燃烧		0.93	

本研究对 2006-2009 年上海市三个站点 PM_{2.5} 中 PAHs 进行了分析，BaP/BgP、Phe/Ant 和 InP/BgP 比值如图 4-7 所示。

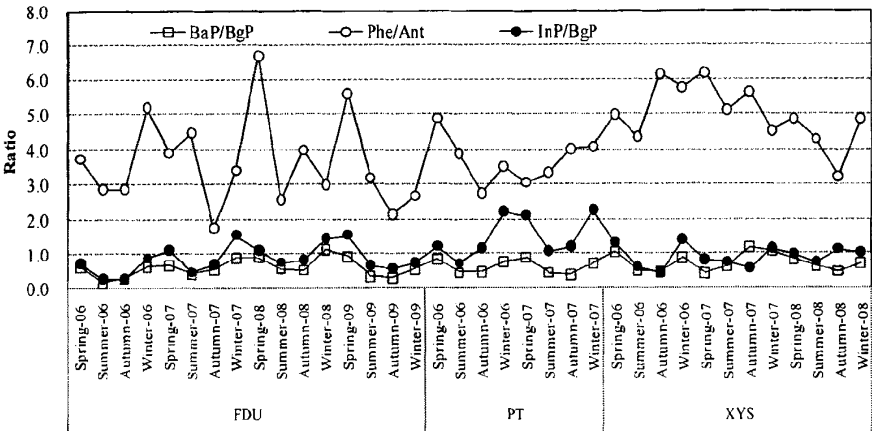


图 4-7 2006-2009 年上海市三个站点特征 PAHs 比值分布

从图 4-7 可以看出, 2006-2009 年上海市城区 BaP/BgP 在夏季和秋季为 0.3-0.5, 冬季和春季为 0.8-1.2; Phe/Ant 在夏季和秋季为 4.3-7.5, 冬季和春季为 2.7-5.6; InP/(InP+BgP) 在夏季和秋季为 0.4-0.8, 冬季和秋季为 0.9-3.9, 可见上海市城区 PM_{2.5} 中 PAHs 在夏季和秋季主要来源于机动车尾气排放, 而冬季则来自于燃煤和机动车尾气的混合源, 其中燃煤排放的 PAHs 的增加主要是因为长距离的传输造成的。

XYX 站点 BaP/BgP 在夏季和秋季为 0.5-0.6, 高于城区, 具有柴油燃烧排放的 PAHs 成份谱特征, 因此这进一步证明了小洋山地区受到洋山深水港排放的污染物的严重影响。春季和冬季, XYX 站点 BaP/BgP 为 0.7-1.2, 与城区差异较小, 说明在春季和冬季小洋山受到上海市城区污染物输入的影响较大。

4.2.4 脂肪酸

4.2.4.1 上海市 PM_{2.5} 中脂肪酸的浓度

由表 4-1 可以看出脂肪酸是上海市 PM_{2.5} 中浓度最高的溶剂可萃取有机物 (SEOC), 占 SEOC 总量的百分比在 FDU、PT 和 XYX 三个点平均值分别为 49.4-67.5%、52.4-70.1%和 52.1-63.6%。从季节分布来看上海市三个站点 PM_{2.5} 中脂肪酸均呈现出冬高夏低的变化特征, 与 PM_{2.5} 及 OC 的变化趋势一致。从空间分布来看, 上海市城区两个站点 (FDU 和 PT) PM_{2.5} 中脂肪酸浓度水平无明显差异, 但均高于 XYX 站点。

本研究以 2006-2009 年上海市 FDU 站点 PM_{2.5} 中的脂肪酸数据为基础, 对上海市城区 PM_{2.5} 中脂肪酸时间分布及来源进行系统分析。表 4-4 列出的是 2006-2009 连续 4 年 FDU 站点 PM_{2.5} 中各种脂肪酸的浓度分布。从表中可以看出 C₁₆ 和 C₁₈ 饱和脂肪酸是 PM_{2.5} 中含量最高的两种脂肪酸, 占脂肪酸总量的 40-60%。从各种脂肪酸的分布看, 偶数碳脂肪酸浓度明显高于奇数碳脂肪酸, 说明脂肪酸主要源于生物质排放, 包括植物表面蜡质物质挥发及居民厨房活动。有文献指出, 碳原子数小于 20 的脂肪酸分布范围广, 主要来源于居民的日常烹调 (Cooking), 而碳原子数 22 以上的脂肪酸则主要来源于植物蜡等自然源^[33, 133, 156-158], 从表 4-1 可以看出, 上海市 PM_{2.5} 中脂肪酸 18-30%来自于植物蜡 (Wax)。

表 4-4 2006-2009 年连续 4 年上海市 FDU 站点 PM_{2.5} 中脂肪酸浓度分布

FAs	春-06	夏-06	秋-06	冬-06	春-07	夏-07	秋-07	冬-07	春-08	夏-08	秋-08	冬-08	春-09	夏-09	秋-09	冬-09
C12	5.3	2.3	2.4	8.2	4.7	2.6	2.7	8.3	5.4	2.8	3.4	8.5	5.3	2.8	3.5	8.9
C13	2.2	1.2	0.9	3.6	2.1	1.4	1.1	3.7	2.2	1.3	1.6	3.3	2.0	1.2	1.4	3.5
C14	11.5	4.7	5.8	17.6	10.3	5.4	5.8	16.5	11.7	6.0	7.0	18.3	13.4	6.7	7.5	16.5
C15	3.3	1.7	1.3	5.3	3.2	1.9	1.6	4.6	3.3	2.0	2.2	5.3	3.4	1.9	2.2	5.7
C16	67.0	30.4	32.7	112.4	62.9	35.4	33.7	107.4	68.2	38.3	40.5	105.3	68.0	36.1	42.6	108.2
C17	3.3	1.7	1.3	5.3	3.2	1.9	1.6	4.6	3.3	2.0	2.2	5.3	3.4	1.9	2.2	5.7
C18:1	3.0	1.5	2.1	5.0	2.5	2.9	1.9	5.5	3.5	3.5	3.0	5.0	1.9	2.5	3.4	2.9
C18	35.7	12.3	15.4	49.9	34.0	17.9	16.9	53.0	35.1	20.5	21.2	55.5	33.6	19.6	18.1	51.8
C19	2.2	1.0	1.2	3.9	1.7	1.4	1.1	2.7	2.2	1.3	1.3	3.9	2.5	1.2	1.4	3.5
C20	9.8	4.3	4.5	17.3	8.5	5.0	4.9	14.8	9.9	4.9	5.4	16.6	9.9	5.8	6.2	18.1
C21	4.2	1.7	2.2	7.3	3.5	2.1	2.1	5.4	4.2	1.7	2.4	6.8	4.3	2.5	2.8	6.7
C22	13.1	5.8	6.1	20.4	11.7	6.6	6.6	19.0	13.4	6.2	7.3	22.9	14.4	7.2	8.6	21.7
C23	4.4	1.7	1.8	7.9	3.3	2.1	2.2	7.5	4.4	2.0	2.4	7.6	4.0	2.7	2.5	7.3
C24	11.7	4.8	5.4	20.7	9.9	5.8	5.9	19.7	11.9	6.0	6.4	19.6	12.4	6.7	8.3	20.4
C25	4.4	2.3	2.2	7.9	3.8	1.9	2.2	6.5	4.4	2.0	2.2	7.4	4.0	2.4	2.5	7.0
C26	8.7	4.0	4.4	16.5	8.2	3.8	4.4	12.3	8.9	4.5	5.1	15.6	9.4	5.4	6.4	14.1
C27	4.4	1.9	2.3	8.1	4.3	2.4	2.2	7.8	4.4	2.2	1.9	8.5	4.3	2.5	2.5	7.0
C28	8.2	4.3	4.1	18.6	7.1	4.2	4.1	15.6	8.4	4.2	4.6	14.1	9.6	4.7	5.8	13.3
C29	4.4	2.1	2.2	8.2	3.5	2.6	2.2	8.0	4.4	2.2	2.1	7.4	4.5	2.5	3.1	7.0
C30	11.7	5.6	5.8	21.7	10.6	5.8	5.9	19.4	11.9	6.0	7.0	16.7	12.1	6.6	7.7	18.9
C31	4.6	2.3	2.4	8.1	4.3	2.7	2.3	8.0	4.7	2.2	2.7	8.6	4.7	2.6	3.6	7.4
C32	9.8	4.7	4.8	18.8	9.2	5.4	4.9	18.3	9.9	5.1	5.8	16.6	10.3	5.5	6.4	15.7

4.2.4.2 上海市 PM_{2.5} 中脂肪酸分布

图 4-8 展示的是 2006-2009 年上海市 PM_{2.5} 中各脂肪酸年平均浓度分布。从图中看出，C₁₆ 和 C₁₈ 是 PM_{2.5} 中含量最高的两种脂肪酸，两者主要来自化石燃料的燃烧和烹调源，说明上海市 PM_{2.5} 中脂肪酸的主要来源是化石燃料的燃烧和烹调源。从年度均值比较来看，脂肪酸各组分的浓度变化不大，说明上述主要污染源的贡献率在近几年趋于稳定。

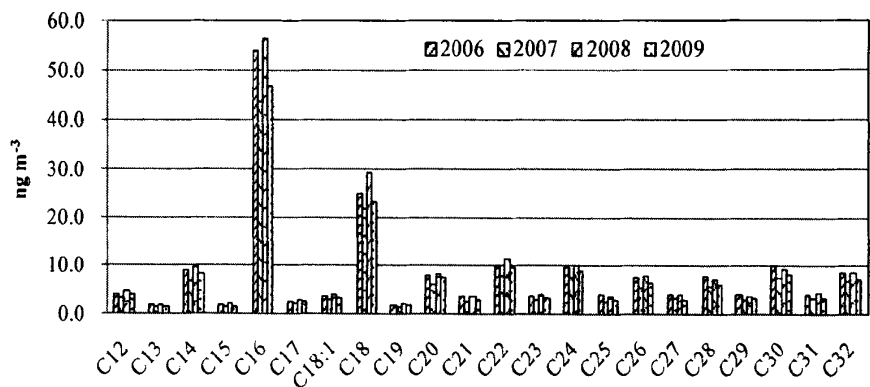


图 4-8 2006-2009 年连续 4 年上海市 FDU 站点 PM_{2.5} 中各脂肪酸浓度分布

图 4-9 展示的是 2006 年上海市 FDU 站点 PM_{2.5} 中脂肪酸季节分布。从图中可以看出，上海市 FDU 站点 PM_{2.5} 中各脂肪酸呈现明显的季节变化趋势：冬季>春季>秋季>夏季，与 OC、EC 和 PAHs 的季节变化趋势一致，气象因素及排放源的数量及强度是 PM_{2.5} 中脂肪酸季节变化的主要影响因素。

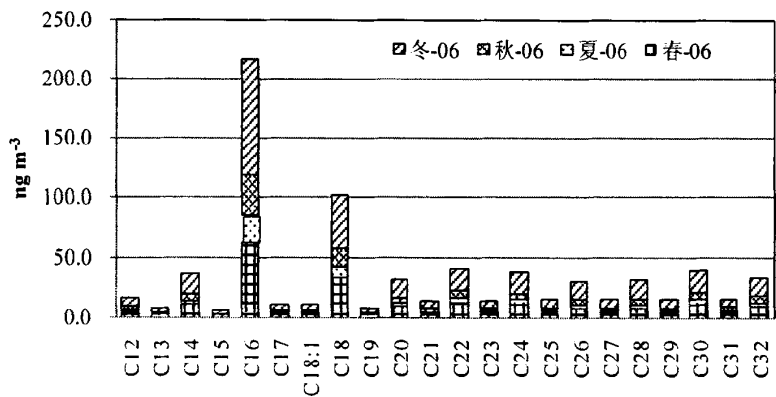


图 4-9 2006 年上海市 FUD 站点 PM_{2.5} 中各脂肪酸浓度季节分布

4.2.4.3 上海市 PM_{2.5} 中脂肪酸来源

不饱和的脂肪酸 (C_{18:1}) 因含有双键相对于其饱和脂肪酸 (C₁₈) 来说很不稳定, 容易在环境中被氧化降解^[33, 157]。由于本地脂肪酸的排放源类型和排放强度相对稳定, 一些研究者认为较低的 C_{18:1}/C₁₈ 比值说明脂肪酸在长途传输过程中 C_{18:1} 被氧化而浓度降低, 因此 C_{18:1}/C₁₈ 可以用来判断是否存在长距离传输的示踪物。图 4-10 展示的是 2006-2009 年连续 4 年 C_{18:1}/C₁₈ 季节分布。从图中看出, 上海市 PM_{2.5} 中 C_{18:1}/C₁₈ 比值在夏季和秋季明显高于冬季和春季, 夏季和秋季均值为 0.15, 冬季和春季均值为 0.08, 可见在春季和冬季长距离传输对上海市 PM_{2.5} 中脂肪酸有重要贡献, 而夏季和秋季则主要以本地排放源为主。

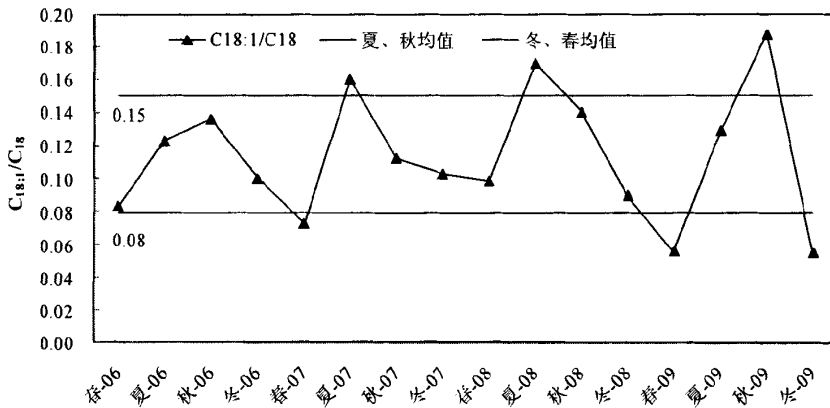


图 4-10 2006-2009 年上海市城区 (FDU) 站点中脂肪酸 C_{18:1}/C₁₈ 比值季节分布

4.2.5 正构烷烃

正构烷烃是有机气溶胶的重要组成部分，主要来源于化石燃料、生物质（人为源）的燃烧、高等植物角质蜡层的排放以及悬浮的孢子、微生物降解等（自然源）^[159-162]。由于正构烷烃的活性和挥发性都很低，使得它们成为判断气溶胶传输和判断气溶胶来源的重要示踪物^[33]。本研究试图通过分析 $PM_{2.5}$ 中正构烷烃的分布特征及其与 $PM_{2.5}$ 之间的相互关系，来探讨上海市各种污染源对正构烷烃的贡献以及进一步分析和验证 $PM_{2.5}$ 的来源。

4.2.5.1 上海市 $PM_{2.5}$ 中正构烷烃的浓度

本研究对 2006-2009 年连续四年对上海市三个站点 $PM_{2.5}$ 中的正构烷烃进行了分析，表 4-1 中列出了上海市三个站点 $PM_{2.5}$ 中正构烷烃的浓度分布，从表中可以看出，正构烷烃是 $PM_{2.5}$ 中浓度次于脂肪酸的一类有机化合物，占 SEOC 总量的 20-45%，是有机气溶胶的重要组成部分，对气溶胶的物理、化学性质及环境有重要的影响，本研究对 $PM_{2.5}$ 中 20 种常见的正构烷烃进行了长时间尺度的分析，旨在通过对正构烷烃浓度、成分分布的分析，了解正构烷烃的时空分布、来源以及进一步了解 $PM_{2.5}$ 的来源。

2006-2009 年上海市 FDU 站点 $PM_{2.5}$ 中 n-alkanes 的年平均浓度分别为 102.3 ng m^{-3} 、 108.8 ng m^{-3} 、 98.3 ng m^{-3} 和 99.1 ng m^{-3} ；2006-2007 年 PT 站点 $PM_{2.5}$ 中 n-alkanes 的年平均浓度分别为 100.8 ng m^{-3} 和 103.9 ng m^{-3} ；2006-2008 年 YYS 站点 $PM_{2.5}$ 中 n-alkanes 的年平均浓度分别为 60.6 ng m^{-3} 、 63.4 ng m^{-3} 和 64.6 ng m^{-3} 。总体来看，上海市内陆 $PM_{2.5}$ 中 n-alkanes 的浓度高于小洋山地区，这主要是由于城区污染源的数量和排放强度均高于小洋山所致。

表 4-5 列出的是国内外一些城市 $PM_{2.5}$ 中 n-alkanes 的年平均浓度^[161, 163-167]。从表中可以看出，国内城市 $PM_{2.5}$ 中 n-alkanes 的浓度普遍高于国外城市，如北京在 2004 年 n-alkanes 的年均值高达 323.5 ng m^{-3} ，是国外城市的 5-20 倍；就国内城市比较来看，中国北方城市高于南方城市，但整体上都处于较高的浓度水平；与 2004 年上海市 $PM_{2.5}$ 中 n-alkanes 年度平均浓度比较，2006-2009 年有明显的上升趋势，这主要源于近几年不断增加的机动车数量。值得注意的不同研究者分析的 n-alkanes 目标组分不同以及采样时间短选取时间的不同，上述比较并不能完全真实的反映空间或时间的变化趋势，但基本上可以反映出上海市 $PM_{2.5}$ 中 n-alkanes 高浓度的特点。

表 4-5 国内外城市 PM_{2.5} 中 n-alkanes 的浓度比较

Site	Period	Size	n-alkanes (ng m ⁻³)
Beijing	2001.8-2002.7	PM _{2.5}	263.0
	2004	PM _{2.5}	323.5
HongKong	1996.10-1997.9	PM _{2.5}	43.5
Qingdao	2002-2003	PM _{2.5}	207.8
Guangzhou	2004	PM _{2.5}	182.4
Shanghai	2004	PM _{2.5}	149.5
Southeastern US			
Urban	1999-2000	PM _{2.5}	11.7
Rural	1999-2000	PM _{2.5}	4.0
Houston, US	1997.3-1998.2	PM _{2.5}	39.4
Downtown, US	1982	PM _{2.5}	68.9
Svalbard Islands, Norway	1998-1999	PM _{2.5}	74.5
Algiers	1998-1999	PM _{2.5}	18.8

4.2.5.2 上海市 PM_{2.5} 中正构烷烃季节分布

图 4-11 所展示的是 2006-2009 上海市三个站点 PM_{2.5} 中 n-alkanes 浓度季节分布。从图中可以看出，上海市 PM_{2.5} 中 n-alkanes 呈现明显的季节变化特征：春季和冬季样品中低碳烷烃（≤C₂₆）总浓度高于高碳烷烃（>C₂₆）浓度，约占正构烷烃总量的 50%以上，而在夏季和秋季样品中低于 35%；冬季和春季样品中浓度最高的烷烃为 C₂₃ 或 C₂₄（C_{max}），而夏季和秋季样品中为 C₂₉ 或 C₃₁。

温度的季节变化是造成 PM_{2.5} 中 n-alkanes 浓度季节分布特征的主要因素，Pankow 和 Bidleman 的研究表明≤C₂₆ 的正构烷烃具有半挥发性，随外界温度的不同而在气相和固相间转化，上海市夏季和秋季的温度较高，≤C₂₆ 的正构烷烃转变成气相而从气溶胶中挥发到大气中，冬季和春季温度较低，大气中气态的正构烷烃容易在气溶胶表面凝结、富集。Feng 等^[57, 65, 67]在 2004、2005 年对上海和北京地区 PM_{2.5} 中的 n-alkanes 进行了分析，同样发现类似的季节分布特征。

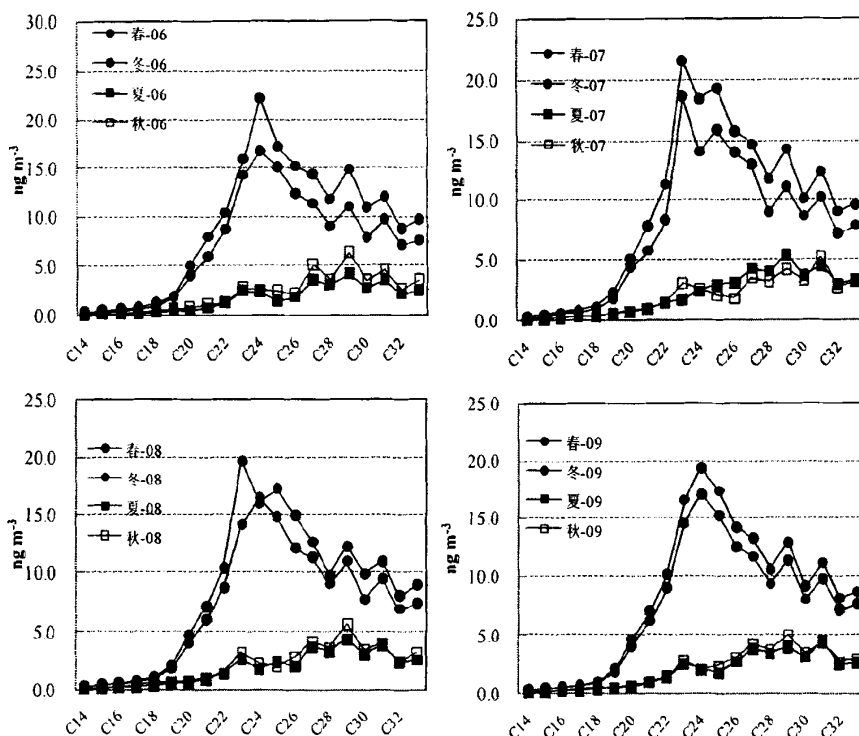


图 4-11 (I) 2006-2009 年上海市 FDU 站点 $PM_{2.5}$ 中 n -alkanes 浓度季节分布

除温度的影响外,来源的变化也是影响季节变化的重要因素,大气中 n -alkanes 的来源可分为两类,即人为源和自然源。人为源主要是指化石燃料的燃烧,包括煤炭、石油及其衍生品,自然源则主要指植物表面蜡质物质的自然挥发及土壤腐殖质的挥发产物等。

植物蜡等自然排放的 n -alkanes 中 $>C_{26}$ 的烷烃浓度明显高于低链的烷烃(图 4-12),而且不容易挥发,因此在研究中常用来作为判断外来源对本地 n -alkanes 的示踪物。从图 4-11 我们发现,冬季和春季 $>C_{26}$ 的烷烃浓度与低链烷烃一样,明显高于夏季和秋季。植物本身的生长周期决定了其对 $>C_{26}$ 的烷烃的贡献夏季和秋季高于冬季和春季,这就说明冬季和春季高浓度的 $>C_{26}$ 的烷烃可能来自于外来源。结合第三章中我们对 OC、EC 来源的分析,我们知道冬季和春季北方燃煤采暖期产生的大量污染物会通过长距离传输影响上海市碳质组分的浓度。

综上,我们可以判定环境温度和污染源的季节性变化是决定上海市 $PM_{2.5}$ 中 n -alkanes 季节性分布的主要因素,我们将在接下来的讨论中进一步探讨上海市 $PM_{2.5}$ 中 n -alkanes 的来源。

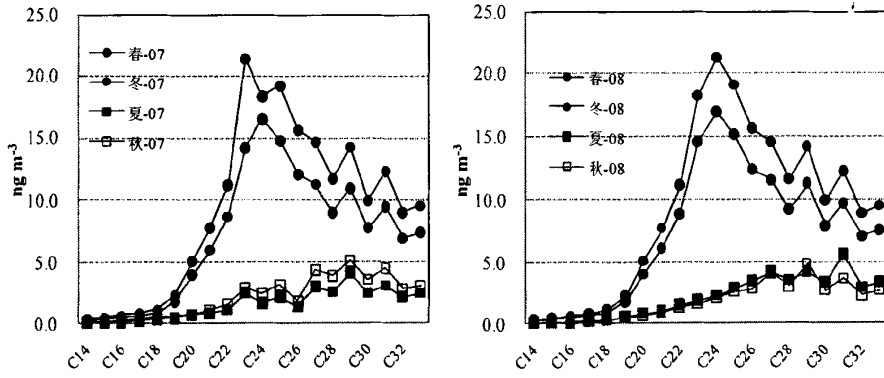


图 4-11 (2) 2007-2008 年上海市 PT 站点 PM_{2.5} 中 n-alkanes 浓度季节分布

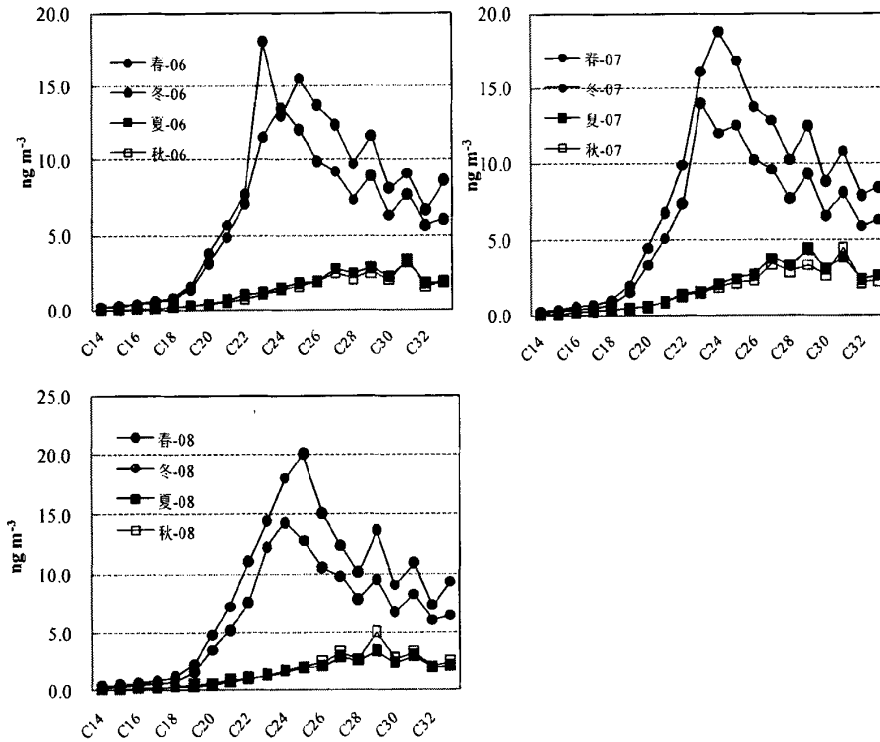


图 4-11 (3) 2006-2008 年上海市 XYS 站点 PM_{2.5} 中 n-alkanes 浓度季节分布

4.2.5.3 上海市 PM_{2.5} 中正构烷烃来源

正构烷烃来源的判断通常是基于正构烷烃的主峰碳数 (C_{max})、碳优势指数 (Carbon Preference Index, CPI)、植物蜡组分 C_n (Wax) 或石油残余物 (non-C_n(Wax))。主峰碳数是指正构烷烃系列化合物中浓度最高的化合物。CPI 表示奇数碳分子与偶数碳分子含量的比值。Bray 等^[168]提出了 CPI 的概念, 后来 Simoneit 等^[136]将其引入气溶胶研究中。本研究正构烷烃 CPI 的计算公式如下:

$$CPI = \frac{C15 + C17 + C19 + C21 + C23 + C25 + C27 + C29 + C31 + C33}{C14 + C16 + C18 + C20 + C22 + C24 + C26 + C28 + C30 + C32} \quad (1)$$

研究发现, 来源于化石燃料(煤、石油)和汽车尾气的正构烷烃, 主峰碳数为 C₂₃ 或 C₂₄, CPI 接近于 1; 来源于陆地高等植物的正构烷烃碳链较长, 主峰碳数为 C₂₉ 或 C₃₁, CPI 值大于 5, 有的甚至大于 10 (图 4-12) ^[169-171]。2006-2009 年上海市三个站点 PM_{2.5} 中 n-alkanes 的 CPI 分布如图 4-13 所示。从图中可以发现上海市城区 PM_{2.5} 中 n-alkanes 的 CPI 值在 1.1-1.4 之间, 可以判定 PM_{2.5} 中 n-alkanes 的主要来源是化石燃料的燃烧和交通尾气。冬季和春季样品中 n-alkanes 的比值低于夏季和秋季, 前者均值为 1.2, 后者均值为 1.4, 略高于前者, 这说明:

(1) 冬季和春季, 受到长距离传输的影响, 北方采暖期燃煤排放的气溶胶输入上海(燃煤气溶胶 CPI≈1), 降低了上海市 PM_{2.5} 中 n-alkanes 的 CPI 值; (2) 夏季和秋季高温, 增加了植物蜡的排放增加 (C_{max}=29 或 31, CPI>5), 造成 CPI 值上升。对于 YYS 采样点, 从图中可以看出, CPI 的变化范围是 1.1-1.3, 小于城区 PM_{2.5} 中 n-alkanes 的 CPI, 这说明相对于城区, YYS 采样点 PM_{2.5} 中 n-alkanes 的来源比较单一而且四季稳定, 船舶和机动车尾气常年趋于恒定, 岛上植被较少, 因此植物蜡的贡献相对较小, 因此 CPI 值比内陆地区夏季和秋季低且季节变化幅度较小。

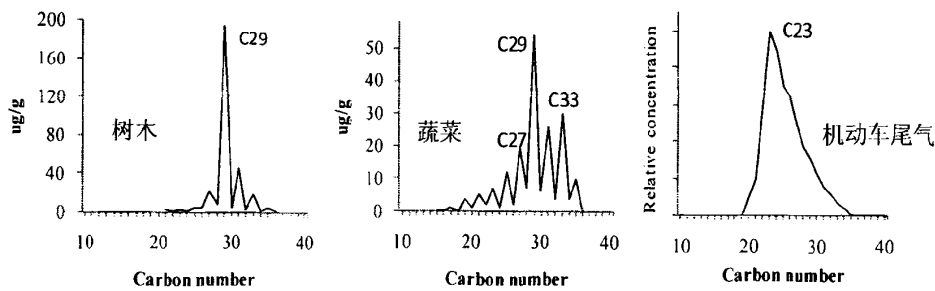


图 4-12 三种典型的排放源 n-alkanes 的成份谱

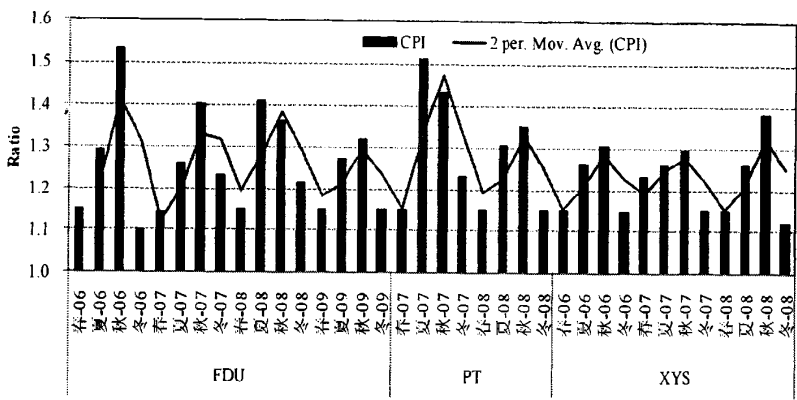


图 4-13 2006-2009 上海市三个站点 PM_{2.5} 中 n-alkanes 的 CPI 分布

Simoneit 等^[136]人提出了用以下公式估算植物蜡正构烷烃(Wax n-alkanes, WNA):

$$\%waxCn = \frac{Cn - 0.5(Cn - 1 + Cn + 1)}{Cn}$$

(2)

当值为负值时，看作%wax Cn=0。

从图 4-11 我们看出，植物蜡 n-alkanes 的主峰碳数为 29，含量较高的烷烃集中在 C20-C35，Feng 等^[65, 67]研究发现，上海市植物蜡的主峰碳为 29 或 31。图 4-10 显示上海市三个站点 PM_{2.5} 中 C29 和 C31 峰值出现在夏季和秋季，对此我们用公式(2)对 2006-2009 年夏季和秋季植物蜡对 PM_{2.5} 中的 n-alkanes(C20-C32)进行了估算，结果如表 4-6 所示。从表中可以看出，植物蜡对上海市 PM_{2.5} 中 n-alkanes 的贡献集中在 C23、C25、C27、C29 和 C31 (>20%)，对偶数碳烷烃的贡献很小 (<5%)。

表 4-6 植物蜡 (Plant wax) 对上海市 PM _{2.5} 中 n-alkanes 的贡献									
站点	季节	C20	C21	C22	C23	C24	C25	C27	C31
FDU	夏-06				27.8%	14.0%		28.2%	27.5%
	秋-06		7.5%		28.2%	0.7%	4.7%	22.1%	21.3%
	夏-07			4.2%		3.0%	6.9%	15.8%	27.5%
	秋-07	0.3%			33.7%	1.0%		29.6%	21.9%
	夏-08				40.9%		22.4%	28.6%	27.5%
	秋-08				41.1%			22.0%	37.1%
	夏-09				30.0%			20.1%	16.7%
	秋-09				36.7%			20.1%	25.1%
	秋-09								26.9%
PT	夏-07	3.5%			43.5%		28.3%	34.7%	38.7%
	秋-07				32.7%		32.0%	34.6%	24.5%
	夏-08	1.6%			30.8%	12.5%	3.2%	6.4%	23.6%
	秋-08	3.5%		3.8%			1.9%	16.0%	17.9%
XYS	夏-06			9.1%		1.8%	3.6%	20.1%	16.8%
	秋-06			2.1%		2.4%		17.6%	16.4%
	夏-07			6.1%		1.8%	3.6%	20.1%	27.5%
	秋-07			8.1%		3.4%	3.0%	22.3%	16.1%
	夏-08			9.1%		1.7%	3.2%	24.1%	22.5%
	秋-08		11.9%			1.2%		20.3%	46.8%

4.3 本章小结

本研究对 2006-2009 年上海市城区 $PM_{2.5}$ 中 SEOC 的污染特征、时空分布及来源进行了深入的分析,并首次在小洋山进行了为期三年的有机气溶胶观测和分析,初步分析了洋山深水港以及上海市城市地区污染气溶胶对海洋环境的影响,结果表明:

SEOC:

- (1) SEOC 是上海市有机气溶胶的重要部分,占 $PM_{2.5}$ 质量浓度的 0.4-1.2%,占 OC 质量浓度的 2.1-7.2%;
- (2) 上海市城区 $PM_{2.5}$ 中 SEOC 浓度空间分布表现为城区内 FDU 和 PT 无明显空间差异,但均明显高于 YYS,上海市三个采样点中 SEOC 浓度呈现明显的季节变化特征,表现为冬季和春季高于夏季和秋季。
- (3) 脂肪酸是上海市三个站点 SEOC 中含量最高的一类有机化合物。

PAHs:

- (1) 苯并[b]荧蒽 (BbF) 是三个站点 $PM_{2.5}$ 中含量最高的 PAH,占多环芳烃总量的 35~45%,其次为苯并[ghi]花 (BgP)、菲 (Phe)、茚并[1,2,3-cd]花 (InP)、屈 (Chry) 和荧蒽 (Flu),以上 6 种 PAH 总量占 Σ PAHs 的 80%以上;
- (2) 上海市 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 的季节分布特征为:冬季>春季>秋季>夏季,其中 Phe、Flu、Pyr 及 BbF 的季节变化幅度较大,进一步说明了冬季外来源对上海市有机气溶胶的重要贡献。
- (3) 上海市城区 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 在夏季和秋季主要来源于机动车尾气排放,而冬季则来自于燃煤和机动车尾气的混合源。小洋山 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 受到上海市城区污染物和岛内船舶及汽车废气的双重污染,船舶和汽车数量及进出港频率的增加导致岛内 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 浓度呈逐年上升的趋势。

FAs:

- (1) 脂肪酸是上海市 $PM_{2.5}$ 中浓度最高的溶剂可萃取有机物 (SEOC),占 SEOC 总量的百分比在 FDU、PT 和 YYS 三个采样点的平均值分别为 49.4-67.5%、52.4-70.1%和 52.1-63.6%。
- (2) 上海市 FDU 站点 $PM_{2.5}$ 中各脂肪酸呈现明显的季节变化趋势:冬季>春季>秋季>夏季,与 OC、EC 和 PAHs 的季节变化趋势一致,气象因素及来源是影响 $PM_{2.5}$ 中脂肪酸季节分布的主要因素。
- (3) 上海市 $PM_{2.5}$ 中 $C_{18:1}/C_{18}$ 比值在夏季和秋季明显高于冬季和春季,夏季和秋季均值为 0.15,冬季和春季均值为 0.08,可见在春季和冬季长距离传

输对上海市 $\text{PM}_{2.5}$ 中的脂肪酸有重要贡献，而夏季和秋季则主要以本地排放源为主，与 OC、及 PAHs 来源分布相似。

n-Alkanes:

- (1) 上海市 $\text{PM}_{2.5}$ 中 n-alkanes 呈现明显的季节变化特征：春季和冬季样品中低碳烷烃 ($\leq \text{C}_{26}$) 浓度高于高碳烷烃 ($> \text{C}_{26}$) 浓度，约占正构烷烃总量的 50% 以上，而在夏季和秋季样品中低于 35%；冬季和春季样品中浓度最高的烷烃为 C_{23} 或 C_{24} (C_{max})，而夏季和秋季样品中为 C_{29} 或 C_{31} ；
- (2) 上海市城区 $\text{PM}_{2.5}$ 中 n-alkanes 的 CPI 值在 1.1-1.4 之间，可以判定 $\text{PM}_{2.5}$ 中 n-alkanes 的主要来源是化石燃料的燃烧和交通尾气；
- (3) 植物蜡对上海市 $\text{PM}_{2.5}$ 中 n-alkanes 的贡献集中在 C_{23} 、 C_{25} 、 C_{27} 、 C_{29} 和 C_{31} ($>20\%$)，对偶数碳烷烃的贡献较少 ($<5\%$)。

第五章 有机气溶胶对灰霾形成的影响机制

灰霾又称大气棕色云 (Atmospheric Brown Cloud, ABC)，有学者将其定义为由于空气中悬浮的固体和液体颗粒物、烟及水蒸汽导致日平均能见度低于 10km 的天气现象，在通常情况下，灰霾的发生与气象条件和空气污染紧密相关^[69-71]。城市灰霾的发生一般是由空气中细颗粒物的增加和在空气中停滞的时间较长造成的，而灰霾期间，颗粒物的组分也会通过气溶胶复相、液相反应发生改变。

灰霾因其可以引起能见度降低、危害人体健康、影响成云机制和全球气候变化而受到世界范围的广泛关注，但其形成机制及影响因素仍未成定论。目前的研究表明水溶性无机离子如 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 是形成灰霾的重要因素^[79]。Schichtel 等人^[172]发现美国灰霾发生频率的降低与 $\text{PM}_{2.5}$ 和 SO_2 的减排成正比；Chen 等^[173]研究了 SO_4^{2-} 在灰霾形成中的重要作用；Senaratne 和 Shooter^[174]发现柴油燃烧产生的废气是奥克兰灰霾形成最重要的影响因素；Wang 等^[79]对发生在北京地区的严重灰霾进行了研究，发现灰霾与天气条件及人为排放的污染物有非常好的相关性。目前关于灰霾形成机制的多数集中在天气条件、离子分析等方面，有机气溶胶对灰霾形成机制的影响方面的信息相对较少，上海市属于灰霾污染及发生率较高的城市，关于上海市灰霾形成机制方面的研究几乎没有，本研究基于 2006-2007 年灰霾期间对 $\text{PM}_{2.5}$ 中有机组分的分析，着重研究了有机气溶胶对灰霾形成机制的影响，为上海市治理灰霾污染提供理论依据和基础数据。

5.1 采样及分析

5.1.1 采样

本研究共分析了发生在 2006-2007 年的 6 次严重的灰霾污染事件，其中包括发生在 2007 年 1 月 19 日上海市自 2001 年以来最严重的一次灰霾事件，详细的采样时间及组分分析信息见表 5-1。

表 5-1 2006-2007 年灰霾期间采样统计表

Site	Haze	Periods	Type	Number
FDU	Haze1	4.12-4.16.2006	$\text{PM}_{2.5}$	5
FDU	Haze2	4.25-4.29.2006	$\text{PM}_{2.5}$	5
FDU	Haze3	8.10-8.15.2006	$\text{PM}_{2.5}$	6
FDU	Haze4	10.21-10.27.2006	$\text{PM}_{2.5}$	7
FDU	Haze5	1.4-1.8.2007	$\text{PM}_{2.5}$	5
FDU	Haze6	1.17-1.21.2007	$\text{PM}_{2.5}$	5

第五章 有机气溶胶对灰霾形成的影响机制

灰霾又称大气棕色云 (Atmospheric Brown Cloud, ABC)，有学者将其定义为由于空气中悬浮的固体和液体颗粒物、烟及水蒸汽导致日平均能见度低于 10km 的天气现象，在通常情况下，灰霾的发生与气象条件和空气污染紧密相关^[69-71]。城市灰霾的发生一般是由空气中细颗粒物的增加和在空气中停滞的时间较长造成的，而灰霾期间，颗粒物的组分也会通过气溶胶复相、液相反应发生改变。

灰霾因其可以引起能见度降低、危害人体健康、影响成云机制和全球气候变化而受到世界范围的广泛关注，但其形成机制及影响因素仍未成定论。目前的研究表明水溶性无机离子如 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 是形成灰霾的重要因素^[79]。Schichtel 等人^[172]发现美国灰霾发生频率的降低与 $\text{PM}_{2.5}$ 和 SO_2 的减排成正比；Chen 等^[173]研究了 SO_4^{2-} 在灰霾形成中的重要作用；Senaratne 和 Shooter^[174]发现柴油燃烧产生的废气是奥克兰灰霾形成最重要的影响因素；Wang 等^[79]对发生在北京地区的严重灰霾进行了研究，发现灰霾与天气条件及人为排放的污染物有非常好的相关性。目前关于灰霾形成机制的多数集中在天气条件、离子分析等方面，有机气溶胶对灰霾形成机制的影响方面的信息相对较少，上海市属于灰霾污染及发生率较高的城市，关于上海市灰霾形成机制方面的研究几乎没有，本研究基于 2006-2007 年灰霾期间对 $\text{PM}_{2.5}$ 中有机组分的分析，着重研究了有机气溶胶对灰霾形成机制的影响，为上海市治理灰霾污染提供理论依据和基础数据。

5.1 采样及分析

5.1.1 采样

本研究共分析了发生在 2006-2007 年的 6 次严重的灰霾污染事件，其中包括发生在 2007 年 1 月 19 日上海市自 2001 年以来最严重的一次灰霾事件，详细的采样时间及组分分析信息见表 5-1。

表 5-1 2006-2007 年灰霾期间采样统计表

Site	Haze	Periods	Type	Number
FDU	Haze1	4.12-4.16.2006	$\text{PM}_{2.5}$	5
FDU	Haze2	4.25-4.29.2006	$\text{PM}_{2.5}$	5
FDU	Haze3	8.10-8.15.2006	$\text{PM}_{2.5}$	6
FDU	Haze4	10.21-10.27.2006	$\text{PM}_{2.5}$	7
FDU	Haze5	1.4-1.8.2007	$\text{PM}_{2.5}$	5
FDU	Haze6	1.17-1.21.2007	$\text{PM}_{2.5}$	5

5.1.2 样品采集及化学分析

使用北京地质仪器厂-迪克电机有限公司生产的中流量采样器（型号 TSP/PM₁₀/PM_{2.5}-2，流量 77.59L/min）用石英滤膜同步采集 PM_{2.5} 样品。采样质量控制详见第二章 2.2.1 及 2.2.3，PM_{2.5} 的前处理部分详见第二章 2.2.1，化学分析详见第二章 2.2.2.2、2.2.2.3。

5.2 结果和讨论

5.2.1 灰霾期间 PM_{2.5}、SO₂、NO₂ 和气象参数

表 5-2 列出的是灰霾采样期间、前后 PM_{2.5}、SO₂、NO₂ 和气象参数。能见度除了受污染物的影响外，还受到其它因素的影响，如降雨、雾等非污染因素（相对湿度，RH>90%）的影响，本研究选取的 6 次灰霾事件是排除非污染因素或非污染因素影响较小且主要由污染因素（颗粒物、污染气体）造成的，从表中可以看出，能见度低于 10km 时，相对湿度小于 90%。6 次灰霾事件中有 2 次发生在春季，1 次发生在夏季，1 次发生在秋季，2 次发生在冬季，其中发生在春季、夏季和秋季的灰霾较轻，能见度为 6-9km，对应的 PM_{2.5} 的浓度为 26-87.6 ug m⁻³，冬季发生的灰霾较严重，能见度为 1-6km，对应的 PM_{2.5} 的浓度为 47.6-280.0 ug m⁻³，其中发生在 2007 年 1 月 18-19 日的严重灰霾事件为上海市自 2001 年以来最严重的一次灰霾污染事件，能见度仅为 1-2km，颗粒物浓度 163.2-280.0 ug m⁻³（图 5-1），由此发生在不同时间的灰霾都与 PM_{2.5} 的浓度有直接的关系。

从 SO₂、NO₂ 的浓度来看，灰霾发生期间（能见度<10）SO₂、NO₂ 的浓度高于非灰霾期间。从表 5-2 我们可以发现，SO₂、NO₂ 的浓度在冬季和春季高于夏季和秋季，灰霾采样期间，冬季和春季 SO₂、NO₂ 的浓度分别为 69 ug m⁻³ 和 66 ug m⁻³，夏季和秋季 SO₂、NO₂ 的浓度分别为 36 ug m⁻³ 和 30 ug m⁻³，其中，Haze6 期间 SO₂、NO₂ 的浓度分别高达 193 ug m⁻³ 和 123 ug m⁻³，可见 SO₂、NO₂ 对冬季灰霾的形成起到重要的作用（图 5-1）。

从图 5-1 中看出，总体上看相对湿度和风速与能见度的降低之间没有明显的相关性，但从单个灰霾事件来看，如 Haze1、Haze3 和 Haze6 发生期间，风速均比灰霾发生前后低，低风速不利于污染物的扩散，容易造成污染物的累积和停留时间的延长，因此风速也对灰霾的产生起到重要的作用。

5.1.2 样品采集及化学分析

使用北京地质仪器厂-迪克电机有限公司生产的中流量采样器（型号 TSP/PM₁₀/PM_{2.5}-2，流量 77.59L/min）用石英滤膜同步采集 PM_{2.5} 样品。采样质量控制详见第二章 2.2.1 及 2.2.3，PM_{2.5} 的前处理部分详见第二章 2.2.1，化学分析详见第二章 2.2.2.2、2.2.2.3。

5.2 结果和讨论

5.2.1 灰霾期间 PM_{2.5}、SO₂、NO₂ 和气象参数

表 5-2 列出的是灰霾采样期间、前后 PM_{2.5}、SO₂、NO₂ 和气象参数。能见度除了受污染物的影响外，还受到其它因素的影响，如降雨、雾等非污染因素（相对湿度，RH>90%）的影响，本研究选取的 6 次灰霾事件是排除非污染因素或非污染因素影响较小且主要由污染因素（颗粒物、污染气体）造成的，从表中可以看出，能见度低于 10km 时，相对湿度小于 90%。6 次灰霾事件中有 2 次发生在春季，1 次发生在夏季，1 次发生在秋季，2 次发生在冬季，其中发生在春季、夏季和秋季的灰霾较轻，能见度为 6-9km，对应的 PM_{2.5} 的浓度为 26-87.6 ug m⁻³，冬季发生的灰霾较严重，能见度为 1-6km，对应的 PM_{2.5} 的浓度为 47.6-280.0 ug m⁻³，其中发生在 2007 年 1 月 18-19 日的严重灰霾事件为上海市自 2001 年以来最严重的一次灰霾污染事件，能见度仅为 1-2km，颗粒物浓度 163.2-280.0 ug m⁻³（图 5-1），由此发生在不同时间的灰霾都与 PM_{2.5} 的浓度有直接的关系。

从 SO₂、NO₂ 的浓度来看，灰霾发生期间（能见度<10）SO₂、NO₂ 的浓度高于非灰霾期间。从表 5-2 我们可以发现，SO₂、NO₂ 的浓度在冬季和春季高于夏季和秋季，灰霾采样期间，冬季和春季 SO₂、NO₂ 的浓度分别为 69 ug m⁻³ 和 66 ug m⁻³，夏季和秋季 SO₂、NO₂ 的浓度分别为 36 ug m⁻³ 和 30 ug m⁻³，其中，Haze6 期间 SO₂、NO₂ 的浓度分别高达 193 ug m⁻³ 和 123 ug m⁻³，可见 SO₂、NO₂ 对冬季灰霾的形成起到重要的作用（图 5-1）。

从图 5-1 中看出，总体上看相对湿度和风速与能见度的降低之间没有明显的相关性，但从单个灰霾事件来看，如 Haze1、Haze3 和 Haze6 发生期间，风速均比灰霾发生前后低，低风速不利于污染物的扩散，容易造成污染物的累积和停留时间的延长，因此风速也对灰霾的产生起到重要的作用。

表 5-2 灰霾发生期间 PM_{2.5}、SO₂、NO₂ 及气象参数统计表

Haze	Date	PM _{2.5} (ug m ⁻³)	SO ₂ (ugm ⁻³)	NO ₂ (ug m ⁻³)	RH (%)	Visibility (km)	Wind speed (m s ⁻¹)
Haze1	2006.4.12	19.8	49	60	83	11	4.4
	2006.4.13	61.9	29	42	71	11	5.8
	2006.4.14	74.6	40	47	65	11	2.2
	2006.4.15	41.3	47	61	56	7	1.7
	2006.4.16	50.1	90	79	59	8	1.4
Haze2	2006.4.25	52.6	44	57	48	11	3.6
	2006.4.26	31.0	18	39	86	11	5.3
	2006.4.27	34.5	48	65	72	11	0.8
	2006.4.28	47.3	46	53	65	8	2.8
	2006.4.29	65.7	81	77	52	7	3.6
Haze3	2006.8.10	13.0	27	19	67	11	3.9
	2006.8.11	7.0	18	14	65	11	3.9
	2006.8.12	19.7	27	22	64	11	5.8
	2006.8.13	33.3	59	42	63	8	3.1
	2006.8.14	32.9	65	60	59	6	1.4
	2006.8.15	26.0	63	42	64	6	2.8
Haze4	2006.10.21	20.3	47	36	83	9	3.1
	2006.10.22	43.7	46	38	79	4	2.2
	2006.10.23	39.8	21	30	64	11	5.3
	2006.10.24	38.8	17	21	68	8	3.1
	2006.10.25	87.6	13	19	62	10	1.4
	2006.10.26	36.8	19	21	79	6	1.7
	2006.10.27	29.4	43	37	61	10	3.6
Haze5	2007.1.4	53.0	52	50	86	3	3.6
	2007.1.5	85.7	55	78	86	2	3.6
	2007.1.6	47.6	50	65	58	4	3.1
	2007.1.7	63.4	42	60	49	6	3.9
	2007.1.8	57.8	57	51	55	4	0.8
Haze6	2007.1.17	69.9	75	74	84	2	3.1
	2007.1.18	163.2	127	82	76	1	1.4
	2007.1.19	280.0	193	123	81	2	0.8
	2007.1.20	174.2	159	99	78	7	1.4
	2007.1.21	77.5	84	51	72	6	2.8

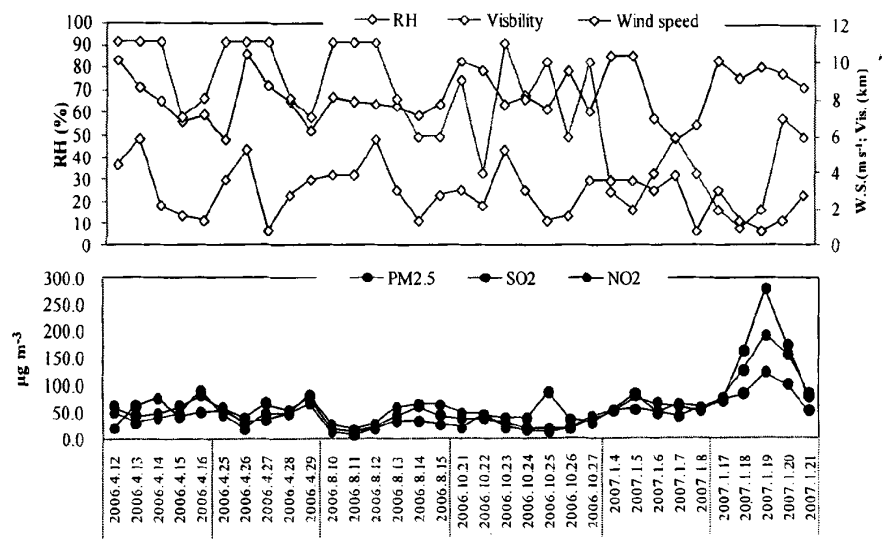


图 5-1 灰霾期间 PM_{2.5}、SO₂、NO₂ 与气象参数变化趋势

5.2.2 重霾污染日的特点

5.2.2.1 高浓度气态污染物和气溶胶污染物

Haze6 是发生在 2007 年 1 月 18-19 日的上海市自 2001 年以来最严重的一次灰霾污染事件，图 5-1 显示了 2007 年 1 月 17-21 日期间上海市气态污染物和颗粒物的日均浓度。受稳定气象条件的影响，在 1 月 15 日-20 日期间，上海市环境空气中 SO₂ 和 NO₂ 的日均浓度随着 PM_{2.5} 的浓度持续上升，SO₂ 和 NO₂ 的日均浓度分别达到 193 ug m⁻³ 和 123 ug m⁻³，均超过国家环境空气质量二级标准（SO₂: 150 ug m⁻²; NO₂: 120 ug m⁻³）。当长三角地区受到矿物尘长距离输送影响时，SO₂、NO₂ 与 PM_{2.5} 的浓度变化趋势受到不利气象条件的影响有所不同。受到沙尘传输影响时，SO₂ 和 NO₂ 的浓度会随着 PM_{2.5} 的浓度增加而迅速下降，并通常会低于一级标准。由沙尘暴带来的碱性颗粒物对 SO₂ 和 NO₂ 有一定的中和作用。而从图 5-1 我们可以发现，Haze6 发生期间 SO₂、NO₂ 的浓度与 PM_{2.5} 的浓度变化趋势一致，这就说明本次灰霾并非矿物气溶胶（沙尘）的长距离输送造成的，而是在区域不利气象条件下，城市污染气溶胶和气态污染物的累积造成的。表 5-3 列出的是 2007 年 1 月 17-21 日 PM₁₀、PM_{2.5}、SO₂ 和 NO₂ 日均浓度。

表 5-3 Haze6 期间颗粒物与气态污染物浓度统计表

Date	PM ₁₀	PM _{2.5}	SO ₂	NO ₂	PM _{2.5} /PM ₁₀	SO ₂ /PM _{2.5}	NO ₂ /PM _{2.5}
	ug m ⁻³				%		
2007-1-17	127	70	91	54	55.0	130.2	77.3
2007-1-18	284	163	175	86	57.5	107.2	52.7
2007-1-19	511	280	194	123	54.8	69.3	43.9
2007-1-20	272	174	75	76	64.0	43.1	43.6
2007-1-21	252	172	53	53	68.2	30.8	30.8

从表中可以看出，Haze6 期间，颗粒物及气态污染物的浓度都呈现出高浓度特征，PM_{2.5}的质量浓度有 4 天超过 150 ug m⁻³，足见本次灰霾污染的严重性。PM_{2.5}/PM₁₀ 比值在 Haze6 期间为 55-68%（图 5-2），可见本次灰霾污染期间细颗粒物的浓度非常高，SO₂/PM_{2.5} 及 NO₂/PM_{2.5} 的比值分别为 30.8-130.2%，30.8-77.3%，与非灰霾期间两者的比值相近，说明本次灰霾基本未受到矿物沙尘长距离传输的影响。

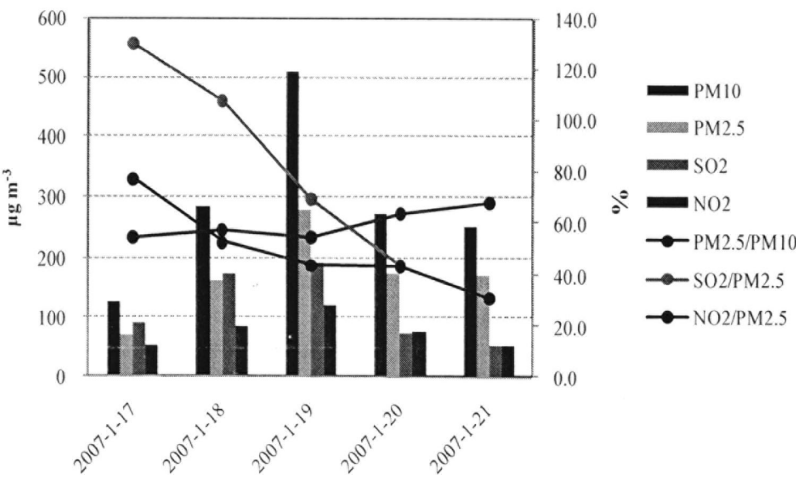


图 5-2 Haze6 期间颗粒物与气态污染物的浓度变化趋势

5.2.2.2 重霾污染的区域性

2007 年 1 月 19 日，长江三角洲地区出现了大范围的灰霾和气溶胶重污染现象。在上海周边 300km 的范围内，PM₁₀ 的浓度变化非常一致，苏州、南京和杭州等城市均在 1 月 19 日达到最高峰值（图 5-3），上海以及周边城市几乎在同一时间出现峰值，这也排除了沙尘气溶胶长距离传输的影响。从 1 月 16 日到 1 月 19 日，各城市的 PM₁₀ 日均浓度从 43-88ug m⁻³，上升到 282-512 ug m⁻³，在 1 月 21 日下降到 52-112ug m⁻³，整个污染过程持续 5 天。

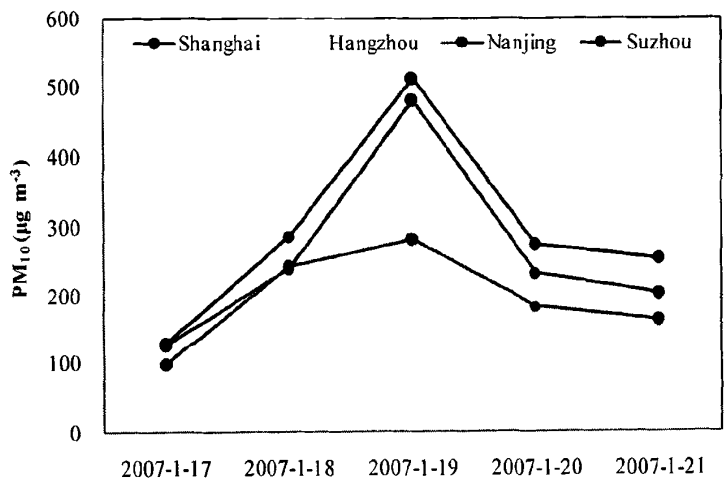


图 5-3 2007 年 1 月 17-21 日期间长三角主要城市大气中 PM₁₀ 日均浓度变化

5.2.2.3 高相对湿度与低能见度

由图 5-1 可以看出，在 2007 年 1 月 17-21 日发生严重灰霾污染期间，上海市相对湿度高 (RH>72%)，1 月 19 日的相对湿度为 81%，能见度仅为 2km，是典型的灰霾天气特征。较高的相对湿度说明本次灰霾期间气溶胶非沙尘或矿物气溶胶，一般情况下，当沙尘或矿物气溶胶传输到上海的时候因为气溶胶表面相对干燥，吸湿性差，会造成湿度的降低，而在本次灰霾发生期间，相对湿度高达 81%，说明气溶胶且 PM_{2.5} 的浓度与相对湿度存在一定的正相关性，因此可以判断本次灰霾中 PM_{2.5} 含有吸湿性组分，如硫酸盐、铵盐等。在本次灰霾污染中 PM_{2.5}、SO₂ 和 NO₂ 均与能见度具有负相关性，也说明本地灰霾主要有上述污染物质引起。

5.2.3 OC 和 EC 对灰霾的影响

OC 和 EC 是大气气溶胶的重要组成部分，能通过吸收和散射太阳辐射对全球气候变化和降低能见度产生重要影响。通过第三章的分析我们知道，碳质组分 TC (TC=OC+EC) 是上海市 PM_{2.5} 的重要组分，从季度平均数据来看，占 PM_{2.5} 质量的 11.1~33.2%，其中最高浓度出现在 2008 年的夏季 (33.2%)。该结果与长江三角洲其它城市结果接近，表明有机气溶胶已经形成区域性污染。表 5-4 列出的是灰霾期间及前后上海市城区 PM_{2.5} 中 OC 和 EC 的浓度。

表 5-4 灰霾期间 OC、EC 浓度统计表

Haze	Date	PM _{2.5} (ug m ⁻³)	OC (ugm ⁻³)	EC(ug m ⁻³)	OC/PM2.5(%)	EC/PM2.5	OC/EC	RH (%)	Visibility (km)	Wind speed (m s ⁻¹)
Haze1	2006.4.12	19.8	3.11	1.28	15.7%	6.5%	2.4	83	11	4.4
	2006.4.13	61.9	8.8	3.1	14.3%	5.0%	2.8	71	11	5.8
	2006.4.14	74.6	11.1	5.6	14.8%	7.5%	2.0	65	7	2.2
	2006.4.15	41.3	8.7	4.1	21.1%	9.9%	2.1	56	7	1.7
	2006.4.16	50.1	9.5	3.9	19.0%	7.8%	2.4	59	8	1.4
Haze2	2006.4.25	52.6	5.63	2.85	10.7%	5.4%	2.0	48	11	3.6
	2006.4.26	31.0	7.12	3.46	23.0%	11.2%	2.1	86	11	5.3
	2006.4.27	34.5	6.22	2.89	18.0%	8.4%	2.2	72	11	0.8
	2006.4.28	47.3	7.6	4.0	16.0%	8.4%	1.9	65	8	2.8
	2006.4.29	65.7	13.25	4.6	20.2%	7.0%	2.9	52	7	3.6
Haze3	2006.8.10	13.0	3.46	0.94	26.5%	7.2%	2.0	67	11	3.9
	2006.8.11	7.0	2.1	0.98	29.8%	13.9%	0.5	65	11	3.9
	2006.8.12	19.7	4.83	1.26	24.6%	6.4%	2.8	64	11	5.8
	2006.8.13	33.3	8.45	2.23	25.4%	6.7%	2.9	63	8	3.1
	2006.8.14	32.9	6.4	1.62	19.4%	4.9%	3.8	59	6	1.4
Haze4	2006.8.15	26.0	5.54	1.32	21.3%	5.1%	3.4	64	6	2.8
	2006.10.21	20.3	5.11	2.5	25.2%	12.3%	2.0	83	9	3.1
	2006.10.22	43.7	8.92	2.19	20.4%	5.0%	4.1	79	4	2.2
	2006.10.23	39.8	8.0	2.1	20.2%	5.2%	3.9	64	8	5.3
	2006.10.24	38.8	7.4	2.6	19.0%	6.8%	2.8	68	9	3.1
Haze5	2006.10.25	87.6	13.3	3.3	15.2%	3.7%	4.1	62	6	1.4
	2006.10.26	36.8	7.1	3.5	19.4%	9.6%	2.0	79	8	1.7
	2006.10.27	29.4	6.1	2.1	20.9%	7.2%	2.9	61	10	3.6
	2007.1.4	53.0	6.19	2.51	11.7%	4.7%	2.5	86	3	3.6
	2007.1.5	85.7	11.62	4.87	13.6%	5.7%	2.4	86	2	3.6
Haze6	2007.1.6	47.6	7.34	2.35	15.4%	4.9%	3.1	58	4	3.1
	2007.1.7	63.4	12.67	5.58	20.0%	8.8%	2.3	49	6	3.9
	2007.1.8	57.8	8.98	3.94	15.5%	6.8%	2.3	55	4	0.8
	2007.1.17	69.9	10.5	3.7	15.0%	5.3%	2.8	84	2	3.1
	2007.1.18	163.2	10.8	3.8	6.6%	2.3%	2.9	76	1	1.4
Haze6	2007.1.19	280.0	20.1	6.7	7.2%	2.4%	3.0	81	2	0.8
	2007.1.20	174.2	18.4	6.7	10.6%	3.9%	2.7	78	7	1.4
	2007.1.21	77.5	18.0	7.8	23.2%	10.1%	2.3	72	6	2.8

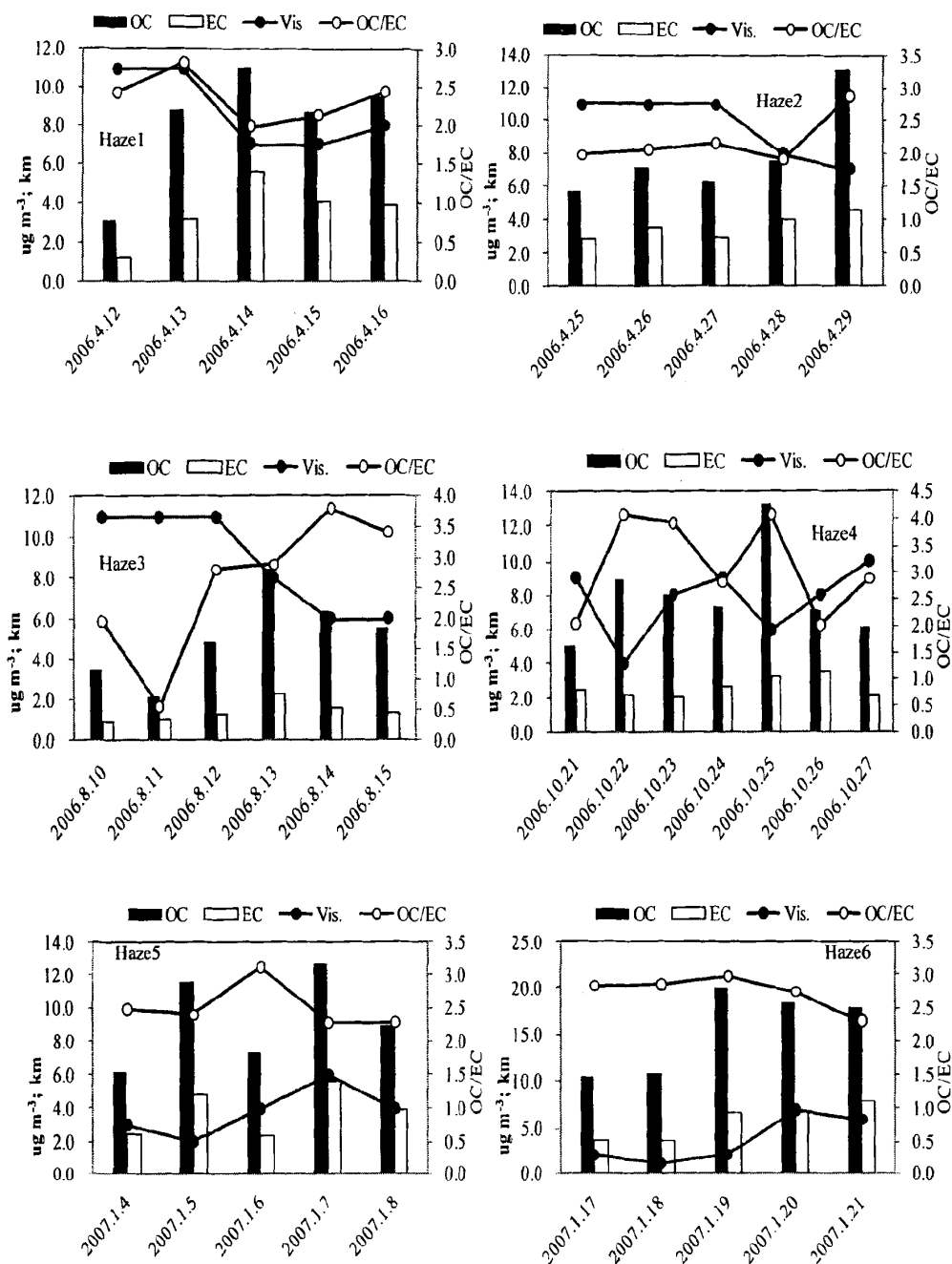


图 5-4 灰霾期间 OC、EC 与能见度分布

按照灰霾期间能见度的高低,我们将 Haze1-4 定义为轻度灰霾, Haze5-6 定义为重度灰霾。轻度灰霾的特点是持续的时间短、能见度下降的幅度小;重度灰霾的特点是持续的时间长、能见度下降的幅度大。

从图 5-4 我们看出, Haze1-2 期间,能见度随着 OC、EC 浓度的上升而下降,说明碳质组分浓度的增加,是 Haze1-2 形成的主要影响因素。OC/EC 比例在 Haze1 期间降低,说明灰霾期间 EC 的浓度增加幅度较 OC 大,而春季 EC 主要来源于化石燃料的不完全燃烧和长距离传输,说明本地源和外来源共同作用下,碳质气溶胶在空气中的累积是 Haze1 形成的主要因素。OC/EC 在 Haze2 期间明显上升,说明灰霾期间 OC 的浓度增加较 EC 大,春季 OC 主要来自与本地污染源,说明本地污染源排放的碳质气溶胶是 Haze2 形成的主要因素。

Haze3-4 期间, OC、EC 浓度以及 OC/EC 比值均与能见度呈负相关性,说明除 OC、EC 外, SOC 也是 Haze3-4 形成的重要影响因素。OC/EC 比值变化可以反映 SOC 的浓度变化(第三章 3.2.6),一方面 SOC 的生成,增加了 OC 的浓度,进一步降低能见度;另一方面灰霾的发生可能对 SOC 的生成存在反馈机制。

Haze5 和 Haze6 发生期间, OC、EC 浓度均冬季平均浓度高很多,但是 OC、EC 在 $PM_{2.5}$ 中占的百分比与平时相当,甚至低于平时,如 2007 年 1 月 18-19 日, OC、EC 在 $PM_{2.5}$ 中占的百分比分别为 6.6%、7.2% 和 2.3%、2.4%。OC/EC 比值与能见度没有明显的相关性,说明 SOC 与发生对冬季的灰霾的贡献不大,这主要是因为冬季和春季, SOC 的生成量相比一次排放的 OC 和 EC 浓度低的多,不足以对灰霾的形成机制产生明显影响。OC、EC 及 SOC 与能见度无明显的相关性,说明本次灰霾是碳质气溶胶和其它因素共同作用的结果。

综上所述,碳质气溶胶是 $PM_{2.5}$ 的重要组成部分,对灰霾的形成起到重要的作用,轻度灰霾期间, OC 和 EC 的浓度与能见度成反比,说明碳质气溶胶是轻度灰霾形成的主要影响因素。重度灰霾期间, OC 和 EC 浓度处于较高的水平,但与能见度的相关性不明显,说明重度灰霾是 OC 和 EC 与其它因素共同作用的结果。

5.2.4 灰霾期间 PM_{2.5} 中的 SEOC 污染特征

通过本文第四章对 PM_{2.5} 中 SEOC 的研究,我们发现 SEOC 是上海市 PM_{2.5} 重要的组成部分,上海市 PM_{2.5} 中 SEOC 的浓度为 139.4~657.0 ng m⁻³,其中城区 PM_{2.5} 中 SEOC 平均浓度为: FDU-157.4-657.0 ng m⁻³, PT-178.0-636.7 ng m⁻³; 港口地区 (XYS) PM_{2.5} 中 SEOC 平均浓度为 101.9-398.1 ng m⁻³。SEOC 在以往的研究中因其对人类身体健康的负面作用以及对全球气候变化的作用而受到广泛关注,但其在灰霾形成中的作用和灰霾前后其污染特征的变化方面的研究还较少,本研究对 6 次灰霾期间 PM_{2.5} 中 SEOC (n-alkanes、FAs 和 PAHs) 进行了研究,揭示了其在灰霾期间及前后污染特征的变化及对灰霾形成机制的可能影响。

5.2.4.1 多环芳烃

PAHs 在 PM_{2.5} 中的含量较低,但因其对人类身体健康具有非常大的危害作用而广受关注。PAHs 对人类身体健康的危害与其在空气中的浓度有直接关系,因此深入了解灰霾期间 PM_{2.5} 中 PAHs 的变化,有助于了解灰霾对人体健康产生的负面作用。

图 5-5 列出了灰霾期间,上海市 PM_{2.5} 中 PAHs 的浓度分布,具体表现为,春季灰霾期间(Haze1 和 Haze2),上海市 PM_{2.5} 中 PAHs 总量日均浓度高达 92.0 ng m⁻³ (2006.4.29),而 2006 年上海市 PM_{2.5} 中 PAHs 总量的春季平均浓度为 55.8 ng m⁻³。夏季和秋季 (Haze3 和 Haze4) 灰霾期间,PM_{2.5} 中 PAHs 总量日均浓度分别高达 25.9 ng m⁻³ (2006.8.14) 和 33.3 ng m⁻³ (2006.10.24),PAHs 的夏季和秋季的季节平均浓度分别为 21.0 ng m⁻³ 和 24.9 ng m⁻³。冬季灰霾期间 (Haze5 和 Haze6),PM_{2.5} 中 PAHs 的日均浓度分别高达 86.1 ng m⁻³ (2006.1.5) 和 101.6 ng m⁻³ (2007.1.19),PAHs 的冬季平均浓度为 81.1 ng m⁻³,可见 PAHs 浓度在灰霾期间浓度均有所上升,但因发生时间的不同,上升幅度有所不同。

从日均浓度与季节平均浓度的差值来看,Haze1、Haze2、Haze4 和 Haze6 上升幅度相对较大,Haze3 和 Haze5 上升幅度相对较小,这反映出灰霾形成的影响因素在不同灰霾事件中有所不同。从图 5-5 看出,灰霾发生期间与灰霾发生前后 PM_{2.5} 中 PAHs 各种化合物的分布没有明显差异,BbF 是含量最高的化合物,可见灰霾的发生对 PM_{2.5} 中 PAHs 各种化合物的分布没有明显影响,只是在浓度上的累积。一般情况下,灰霾发生期间,气象条件稳定,不利于污染物的扩散,湿度较大,有利于空气中的 PAHs 在气溶胶表面凝结,造成 PAHs 浓度的上升,受到污染源强度及外来源的影响,不同灰霾事件中 PAHs 上升的幅度不同。

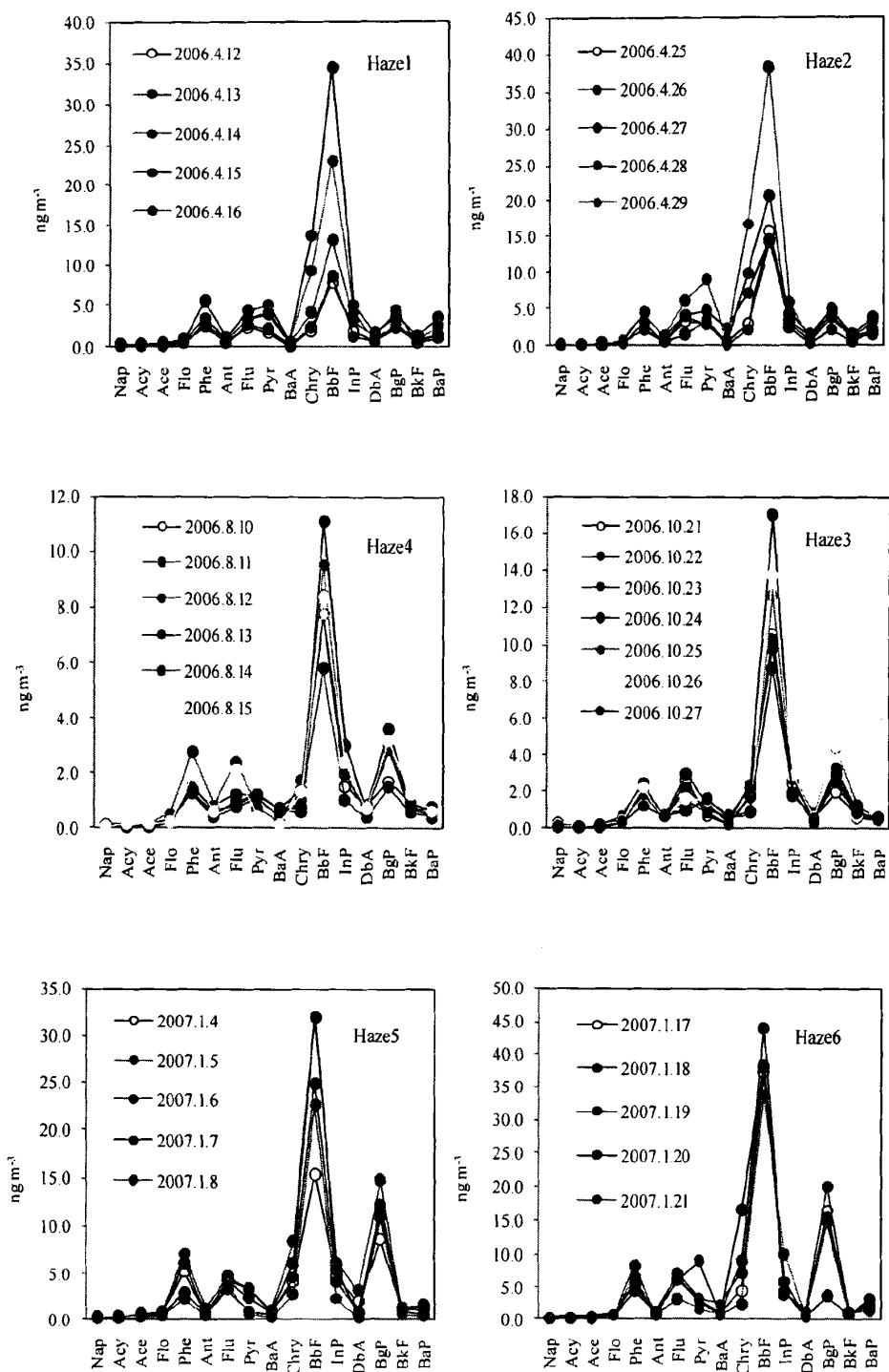


图 5-5 灰霾期间上海市 $\text{PM}_{2.5}$ 中 PAHs 的成份谱分布

5.2.4.2 脂肪酸

由表 4-1 可以看出脂肪酸是上海市 $PM_{2.5}$ 中浓度最高的溶剂可萃取有机物 (SEOC), 占 SEOC 总量的百分比在 FDU、PT 和 XYS 三个点平均值分别为 49.4-67.5%、52.4-70.1%和 51.8-70.3%。

图 5-6 展示的是灰霾期间及前后上海市 $PM_{2.5}$ 中 FAs 各化合物分布。总体来看, 灰霾发生期间 (Haze day) $PM_{2.5}$ 中脂肪酸的浓度明显高于非灰霾期间 (Normal day), 其中春季 (Haze1 和 Haze2) 和冬季 (Haze5 和 Haze6) 灰霾期间 $PM_{2.5}$ 中脂肪酸浓度上升幅度大, 夏季 (Haze3) 和秋季 (Haze4) 灰霾期间上升幅度小, 这主要是因为冬季和春季上海市 $PM_{2.5}$ 的质量浓度较高, 且受到北方污染气溶胶长距离传输的影响, 脂肪酸含量较高的燃煤排放的气溶胶输入上海, 造成了整个冬季和春季上海市 $PM_{2.5}$ 中脂肪酸浓度水平较高, 而夏季和秋季 $PM_{2.5}$ 中的脂肪酸主要来自本地交通源的排放和植物蜡的贡献, 浓度水平较低。灰霾发生期间的气象因素可能是造成 $PM_{2.5}$ 中脂肪酸浓度上升的一个主要原因, 而脂肪酸浓度的增加也提高了有机组分在 $PM_{2.5}$ 中的含量, 从而提高了气溶胶吸收和散射可见光的能力, 进一步降低了能见度。

$C_{18:1}/C_{18}$ 的比值一般用来作为研究气溶胶长距离传输及演化的重要参数, 灰霾期间及前后 $C_{18:1}/C_{18}$ 比值如表 5-5 所示。

表 5-5 灰霾与非灰霾期间 $C_{18:1}/C_{18}$ 比值统计						
Type	Haze1	Haze2	Haze3	Haze4	Haze5	Haze6
Normal day	0.10	0.09	0.15	0.16	0.09	0.12
Haze day	0.08	0.07	0.14	0.13	0.08	0.11

从季节平均值来看, 上海市 $PM_{2.5}$ 中 $C_{18:1}/C_{18}$ 比值在夏季和秋季明显高于冬季和春季, 夏季和秋季均值为 0.15, 冬季和春季均值为 0.08 (第四章 4.2.4.3), 说明春季和冬季长距离传输对上海市 $PM_{2.5}$ 中脂肪酸有重要贡献; 从灰霾期间的比值来看, Haze1、Haze2 和 Haze3 期间, $C_{18:1}/C_{18}$ 比值在非灰霾期间高于灰霾发生期间, 说明这三次灰霾期间 $PM_{2.5}$ 有外来源 (长距离传输) 的贡献, 是本地气溶胶和外来输入气溶胶共同作用的结果, 而 Haze3、Haze4 和 Haze6, $C_{18:1}/C_{18}$ 比值相对较高, 说明这三次灰霾期间 $PM_{2.5}$ 主要来自本地排放源, 在稳定的气象条件下累积造成的, 灰霾期间比值略微下降, 是因为稳定的气象条件使 $PM_{2.5}$ 在空气中悬浮的时间较长, 不稳定的 $C_{18:1}$ 开始降解造成的。

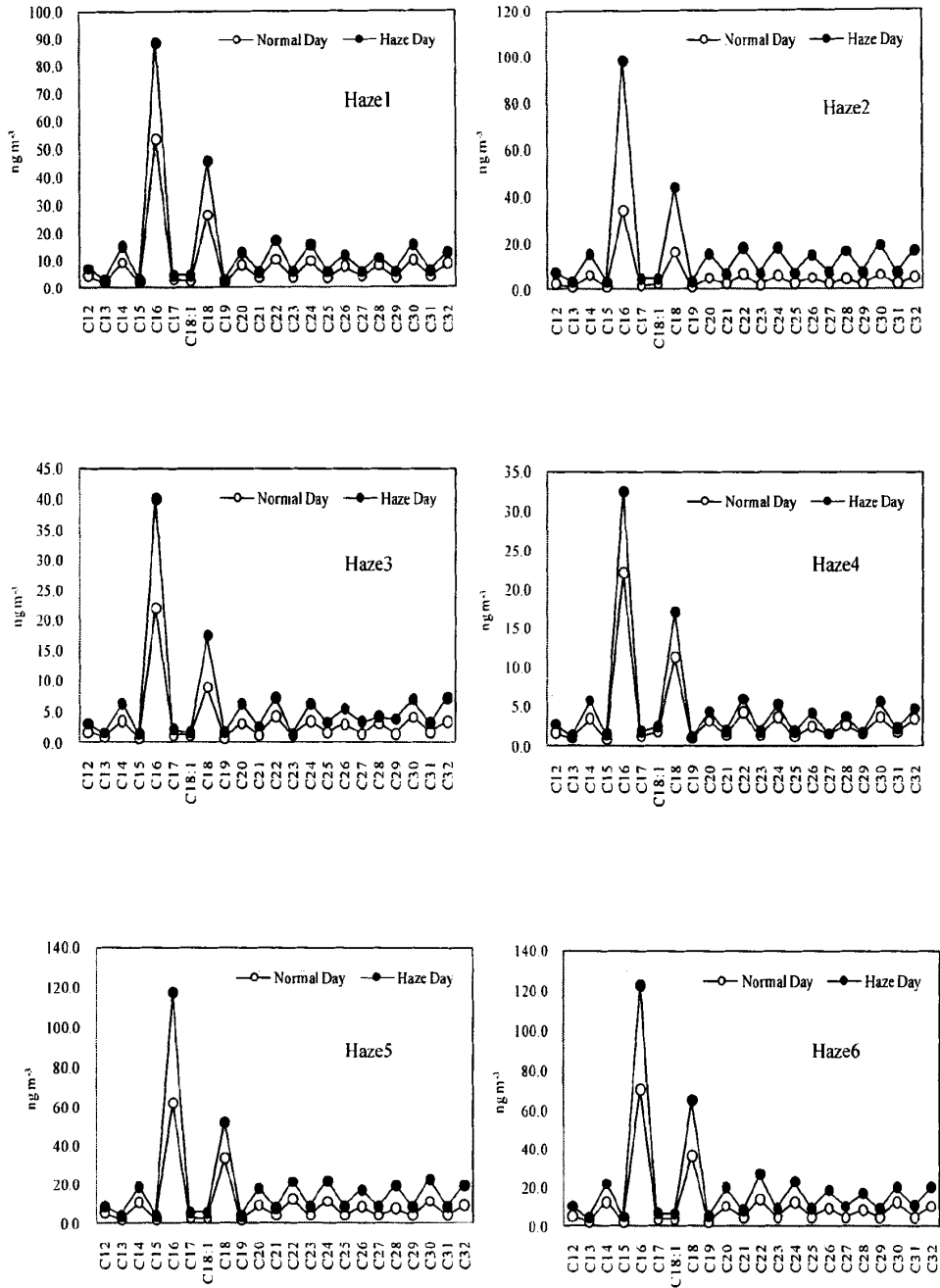


图 5-6 灰霾期间 $\text{PM}_{2.5}$ 中脂肪酸各组分的分布

5.2.4.3 正构烷烃

正构烷烃是有机气溶胶的重要组成部分，主要来源于化石燃料、生物质（人为源）的燃烧、高等植物角质蜡层的排放以及悬浮的孢子、微生物降解等（自然源）。由于长链正构烷烃的化学活性及挥发性都较低，常用来作为研究气溶胶来源的重要示踪物，因此本文通过对灰霾期间 $PM_{2.5}$ 中正构烷烃的浓度变化、成分分布的研究，进一步分析了灰霾期间有机气溶胶的来源以及灰霾期间 $PM_{2.5}$ 中正构烷烃的污染特征。

2006 年上海市 $PM_{2.5}$ 中正构烷烃的季节平均浓度分别为：春季 146.2 ng m^{-3} 、夏季 34.2 ng m^{-3} 、秋季 45.7 ng m^{-3} 和冬季 183.1 ng m^{-3} ，是 $PM_{2.5}$ 中仅次于脂肪酸的一类溶剂可萃取有机物（SEOC）。从季节浓度上看，冬季和春季 $PM_{2.5}$ 中正构烷烃的浓度高于夏季和秋季，从正构烷烃在 $PM_{2.5}$ 中所占的比重来看，夏季和秋季高于冬季和春季，这主要是由于不同季节正构烷烃的来源不同造成的。图 5-7 展示的是上海市灰霾期间正构烷烃的成份谱分布。从图中我们可以看出，灰霾期间 $PM_{2.5}$ 中的正构烷烃比非灰霾期间浓度有不同程度的增加，其中春季灰霾 Haze1 和 Haze2 期间 $PM_{2.5}$ 中正构烷烃的总浓度比非灰霾期间增加 30.4% 和 47.4%；夏季和秋季灰霾 Haze3 和 Haze4 期间 $PM_{2.5}$ 中正构烷烃总浓度比非灰霾期间增加 70.8% 和 88.4%；冬季灰霾 Haze5 和 Haze6 期间 $PM_{2.5}$ 中正构烷烃的总浓度较非灰霾期间增加 44.1% 和 27.9%，可见灰霾期间 $PM_{2.5}$ 中正构烷烃有明显的累积效应，主要影响因素有：（1）灰霾期间稳定的气象条件导致 $PM_{2.5}$ 在大气中的停留时间较长，吸附更多的空气中的烷烃类物质；（2）夏季和秋季较高的相对湿度使 $PM_{2.5}$ 表面吸附更多的空气中半挥发性的烷烃。

值得注意的是 Haze3 和 Haze4 期间， C_{23} 、 C_{24} 的浓度较非灰霾期间有显著增加，其中 C_{23} 的浓度在 Haze3 和 Haze4 期间较非灰霾期间分别增加 97.7% 和 129.0%。一般情况下由于 C_{23} 为半挥发性烷烃，在夏季和秋季高温作用下容易从 $PM_{2.5}$ 中挥发，且 C_{23} 为交通尾气排放的烷烃的主要示踪物，因此我们可以判断 Haze3 和 Haze4 主要是由本地污染源排放的污染物造成的，交通尾气排放的 C_{23} 在空气中不断累积，使得灰霾期间 $PM_{2.5}$ 中 C_{23} 的浓度显著增加。从图中我们可以看出，Haze5 期间 $PM_{2.5}$ 中正构烷烃的成份谱较非灰霾期间有所改变，灰霾期间正构烷烃的主峰碳（ C_{max} ）为 C_{23} ，而非灰霾期间主峰碳为 C_{24} ，这说明灰霾期间有机气溶胶的各排放源贡献发生变化，结合灰霾期间的气象条件，我们判断有可能是北方污染气溶胶通过长距离传输到上海造成的。

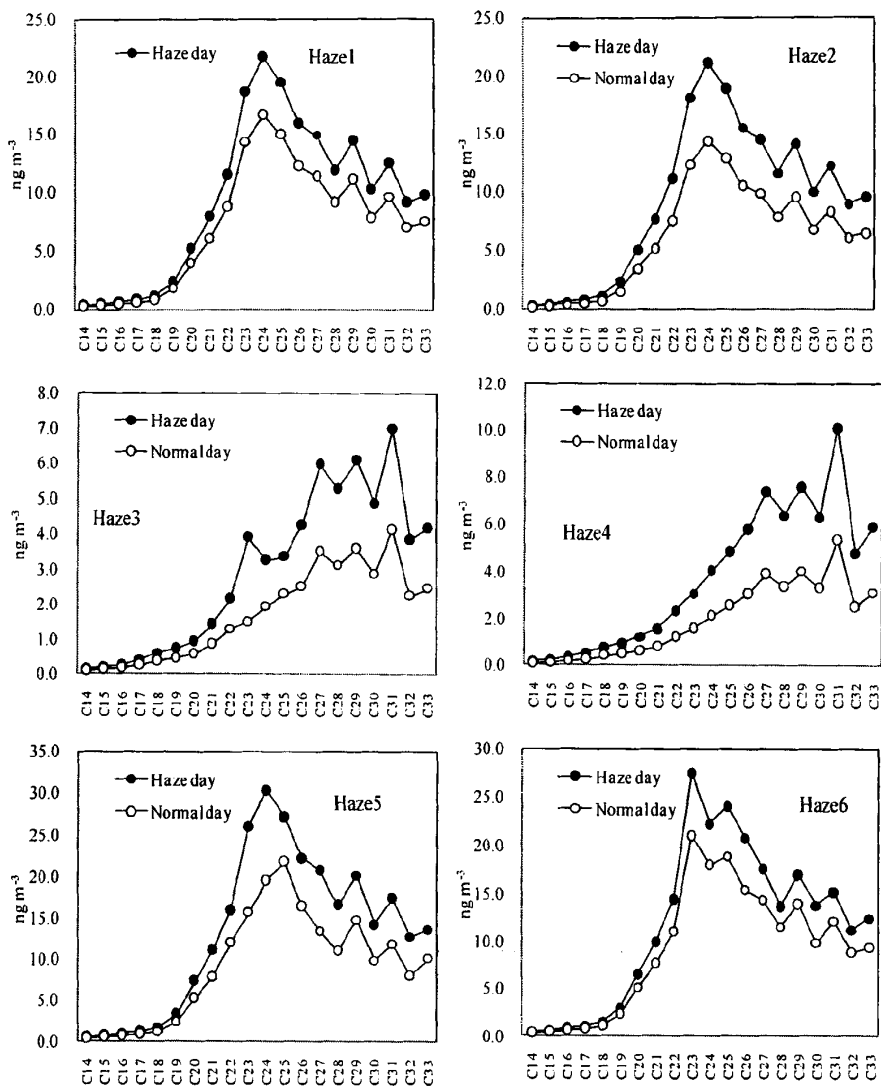


图 5-7 灰霾期间和非灰霾期间上海市 PM_{2.5} 中正构烷烃的成份谱分布

图 5-8 展示的是灰霾期间与非灰霾期间 PM_{2.5} 中正构烷烃的 CPI 分布，我们发现灰霾期间与非灰霾期间 CPI 无明显差异，CPI 的值为 1.2-1.5，夏季和秋季略高，这说明上海市灰霾期间烷烃主要来自化石燃料的燃烧（CPI≈1），夏季和秋季植物排放等自然源的贡献高于春季和冬季（CPI>5）。

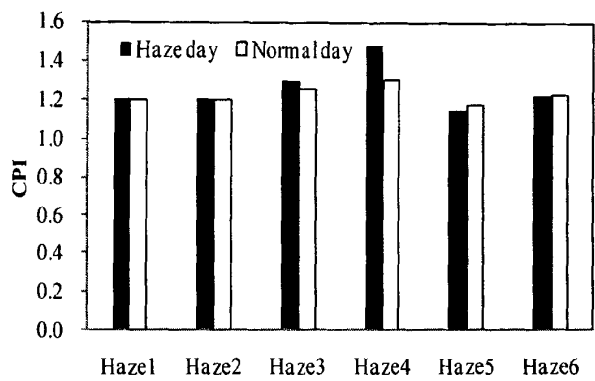


图 5-8 灰霾期间和非灰霾期间 PM_{2.5} 中正构烷烃的 CPI 分布

5.2.5 灰霾期间 PM_{2.5} 中水溶性无机离子的污染特征

水溶性无机离子是上海市气溶胶颗粒的重要组分，大约占 PM_{2.5} 颗粒物质量的 20-40%，其中，SO₄²⁻占离子总量的 8.9-65.4%，NO₃⁻占 7.8-43.5%，NH₄⁺占 3.6-24.9%，Cl⁻占 0.6-46.4%，Ca²⁺占 0.4%-54.8%，而上述离子在离子总量中的平均质量百分率分别为 37.2%、22.9%、13.6%、11.9% 和 8.7%。其中，SO₄²⁻、NO₃⁻和 NH₄⁺的总和占可溶性部分的 73.3%，表明光化学反应对形成硫酸盐、硝酸盐等二次气溶胶的重要影响。能见度的降低不仅与大气气溶胶尤其是细颗粒物的质量浓度及其有机组分的浓度有关，还与气溶胶中的无机组分的特性密切相关。根据本研究组对 2004 年春季北京、上海的能见度与 PM_{2.5} 中各离子浓度数据的统计分析发现，在北京，能见度与 NH₄⁺、SO₄²⁻的相关系数分别为-0.73 和-0.69，在上海能见度与 NH₄⁺、SO₄²⁻浓度的相关系数为-0.64 和-0.48，这表明能见度与铵盐和硫酸盐均有不同程度的负相关性，图 5-9 展示的是上海市灰霾期间 PM_{2.5} 中主要离子的浓度分布。

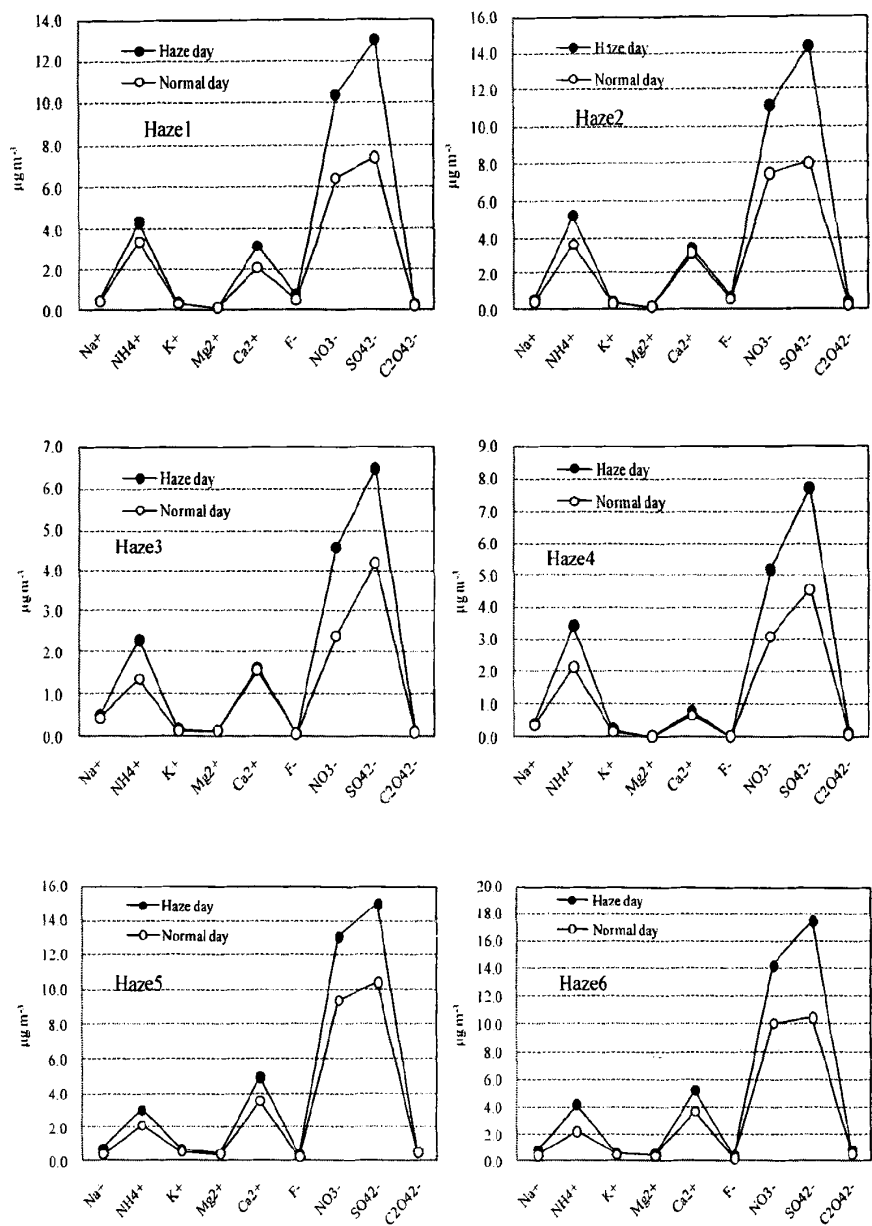


图 5-9 上海市灰霾期间及非灰霾期间 $PM_{2.5}$ 中主要离子浓度分布

从图 5-9 中可以看出，灰霾期间 $PM_{2.5}$ 中的主要离子如 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 及 NO_3^- 的浓度均比非灰霾期间的浓度高。 Ca^{2+} 一般作为矿质气溶胶的示踪物，从图中我们看出，夏季和秋季灰霾与非灰霾期间 Ca^{2+} 的浓度没有明显变化，这说明夏季和秋季引起灰霾的细颗粒物主要来自本地污染源的排放，而春季和冬季灰霾

期间 Ca^{2+} 的浓度较非灰霾期间有不同程度的上升,这说明灰霾期间除本地源排放的污染物意外,外来源也通过长距离传输对上海市气溶胶不同程度的贡献,对灰霾的形成有一定的影响。

除了离子的浓度对能见度的影响外,离子的存在形式也是气溶胶影响能见度及其后变化的重要因素。在大气中 NH_4^+ 是主要的酸中和物质,因此我们将 2006 年 $\text{PM}_{2.5}$ 中 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 进行相关性研究,如图 5-10 所示, NH_4^+ 的浓度与 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 之和高度相关(图中单位均是当量浓度),这说明硫酸与硝酸在大气中主要通过 NH_4^+ 的中和形成硫酸盐和硝酸盐。图中两个变量的斜率为 1.12,这说明气溶胶中的酸已完全被碱性物质中和,因此 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 在上海 $\text{PM}_{2.5}$ 中的主要存在形式是以铵盐,即 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4NO_3 的形式存在。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4NO_3 的潮解点分别为 0.80 和 0.62,即在较高的湿度下容易吸水膨胀生长。上海市高湿度的气候环境有利于 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4NO_3 的形成和生长,当其生成量达到一定水平时就对光的衰减起到了相当大的作用,因此高浓度的硫酸盐、铵盐、硝酸盐已成为上海形成灰霾的重要机制之一。

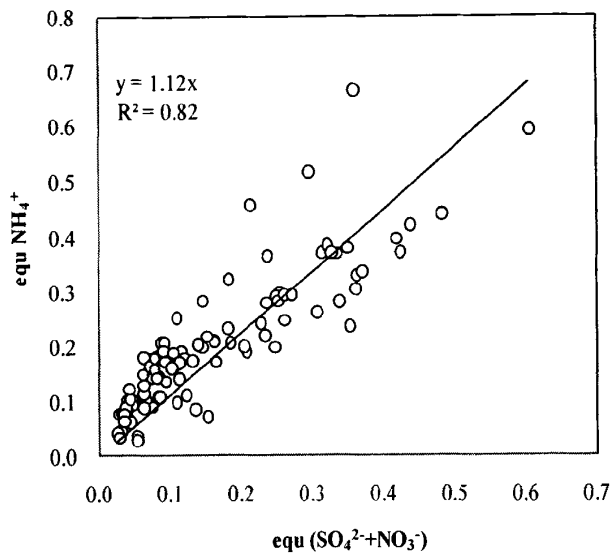


图 5-10 NH_4^+ 当量浓度与 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 当量浓度之和在 $\text{PM}_{2.5}$ 中的相关性

5.2.6 化学组分对光学性质的贡献

通过以上分析可知气溶胶的化学组分,包括有机组分和无机组分,对灰霾的形成都起到重要的作用,其中 OC、EC、硫酸盐、硝酸盐及铵盐是气溶胶中重要的污染组分。不同时间发生的灰霾其形成机制及上述气溶胶组分起到的作用可能有所不同,为了分析上述组分对灰霾形成机制的影响,我们将上述各组分整合在一起进行分析。我们将灰霾期间 $PM_{2.5}$ 的组分分成四个主要部分:有机物、硫酸盐、硝酸盐和铵盐。通过热-光法测得的 OC 的浓度是有机物中碳元素的浓度而没有包括有机物中含有的氢、氮等其它元素,因此有机物 (Organic matter, OM) 的浓度需要用 OC 的浓度乘上一个系数来估算,即 $OM=OC \times K$, 一般情况下 K 值的范围为 1.6~2.4, 考虑到上海市气溶胶中有机物的含量较高,我们取 K 值为 2, 即在本研究中我们估算有机物质量浓度的公式为: $OM=OC \times 2.0$ 。硫酸盐和硝酸盐的质量浓度估算公式分别为: $c[(NH_4)_2SO_4]=m[SO_4^{2-}] \times (18 \times 2 + 96)$, $c[NH_4NO_3]=m[NO_3^-] \times (18 + 62)$ 。

图 5-11 展示的是灰霾期间 (HD) 及非灰霾期间 (ND) $PM_{2.5}$ 中有机物、硫酸盐和硝酸盐的浓度变化。从图中我们看出,三种主要组分在灰霾期间的浓度均高于非灰霾期间。从气溶胶的组成来看,有机物在灰霾和非灰霾期间在 $PM_{2.5}$ 中的浓度最高,其次为硫酸盐和硝酸盐,冬季和春季期 $PM_{2.5}$ 中三种物质的浓度均高于夏季和秋季。从图中还可以看出,发生在冬季的灰霾 (Haze5 和 Haze6) 有机物和硫酸盐的浓度在灰霾和非灰霾期间变化幅度都比较大,说明灰霾是两者共同作用的结果,而夏季和秋季灰霾中 (Haze3 和 Haze4), 有机物浓度的变化较硫酸盐更大,这说明有机物是夏季和秋季灰霾的主要影响因素。其中气态的 SO_2 和 NO_2 是气溶胶中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的前体物,在空气中通过复相反应发生气-固转化成为硫酸盐和硝酸盐气溶胶。而上海市冬季空气中 SO_2 和 NO_2 除受到本地排放源的贡献外,外来源也有重要的贡献,所以冬季 SO_2 和 NO_2 的浓度较夏季高,进而导致冬季气溶胶中高浓度的硫酸盐和硝酸盐。而冬季通过长距离输送到上海市的气溶胶的碳质组分中 EC 高于 OC, 这可以从冬季较低的 OC/EC 比值看出,因此 OC 相对于硫酸盐来说浓度变化幅度小,因此对降低能见度的贡献也较硫酸盐小,因此 $PM_{2.5}$ 中高浓度硫酸盐、硝酸盐的生成已经成为上海市冬季灰霾形成的主要机制之一。

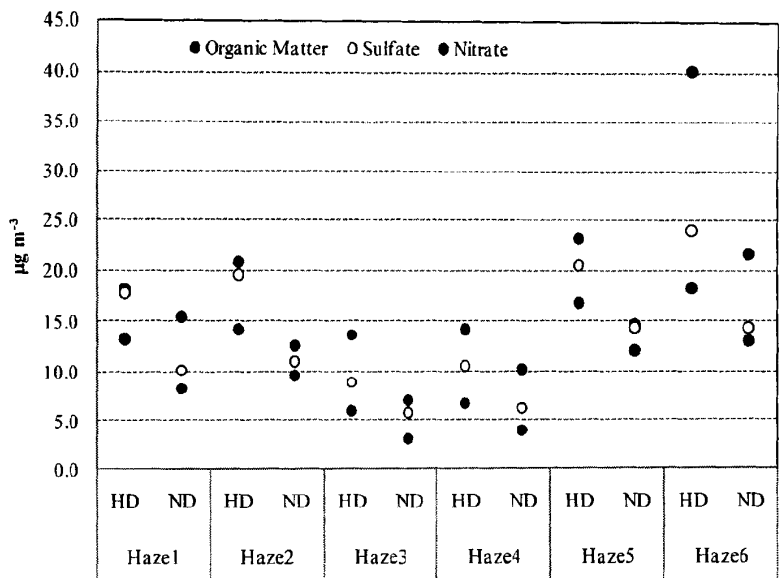


图 5-11 灰霾期间和非灰霾期间 PM_{2.5} 中主要组分的浓度分布

以上对上海市气溶胶的主要化学组分做了详细说明，最后我们将分析各主要组分的光学效应，这也直接关系到该区域的气候效应。颗粒物对光的衰减主要包括散射和吸收作用，不同组分对光的散射和吸收效应都有所不同。通过以上的化学组分的研究我们将上海气溶胶的组分分为以下几个部分：硫酸盐、硝酸盐、有机物、EC（黑碳）、矿物气溶胶以及海盐。以上物种的散射和吸收效率采用的是在珠江三角洲气溶胶研究中的文献值，如表 5-6 所示。

表 5-6 气溶胶中主要组分对光的散射 (σ_{sp}) 和吸收 (σ_{ap}) 效率 ($m^2 g^{-1}$)

	Sea Salt	Nitrate	Sulfate	OM	EC	Dust
σ_{sp}	4.1±2.1	7.6±1.6	7.1±1.4	6.7±1.3	4.2±0.8	0.5
σ_{ap}	—	—	—	0.06±0.01	9.3±1.4	0.07

因此可以根据组分浓度和各组分的散射、吸收效率得到每天各组分散射、吸收系数。通过化学组分计算得到的日散射系数如图 5-12 所示。从图中我们可以很明显的看出 OM、硫酸盐和硝酸盐是气溶胶中最主要的对光起散射作用的化学成分。PM_{2.5} 中各主要组分对光的散射系数百分比如图 5-13 所示。可以看出，OM 是气溶胶中最主要的散射物质，所占的百分比为 33.5-47.7%，在不同的灰霾时间中各组分起到的作用大小不同。从表 5-6 我们注意到 EC 是气溶胶中最重要的吸光物质，是其它组分的上百倍，因此虽然 EC 在气溶胶中所占的比例较小，但是其对光的衰减作用却不容忽视，而上海市 PM_{2.5} 中 EC 的主要来源是机动车尾气，

因此控制机动车尾气排放已经成为改善空气质量、控制灰霾污染的当务之急。

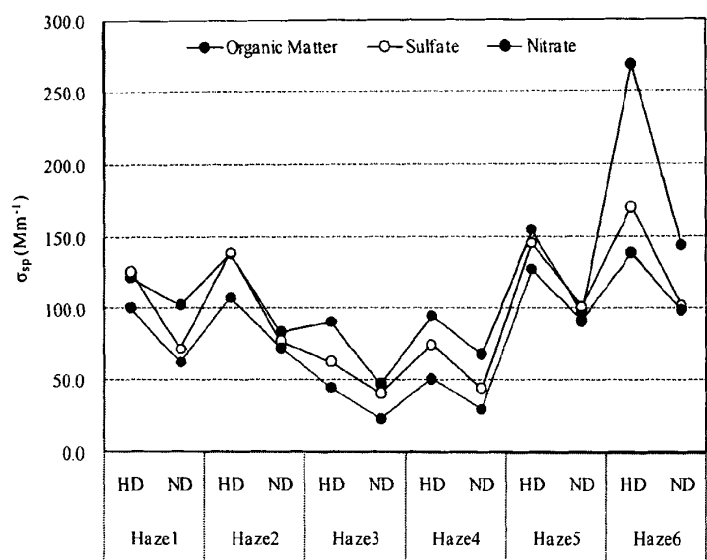


图 5-12 灰霾和非灰霾期间气溶胶主要组分对光的散射系数分布

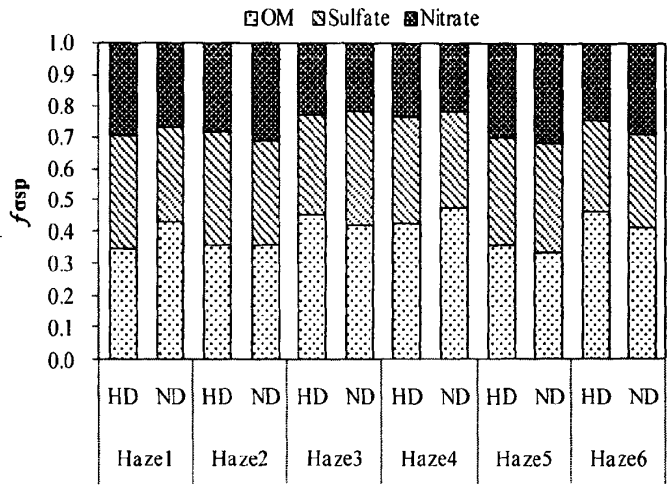


图 5-13 气溶胶主要组分对光的散射比例

具体分析气溶胶中三种主要组分对光的散射作用，可以发现 Haze1-2 期间，硫酸盐的浓度在灰霾期间有明显增加，对光的散射比例分别为 36.1%和 36.3%；Haze3-4 期间，有机物的浓度在灰霾期间有明显增加，对光的散射比例分别为 45.7%和 43.0%，是气溶胶中最主要的光散射物质；Haze5-6 期间，有机物的浓度也有所增加，对光的散射比例分别为 36.2%和 46.5%。

值得注意的是 Haze6 期间，有机物对光的散射比例高达 46.5%，甚至超过夏季灰霾期间有机物对光的散射比例。结合本章开始我们对 Haze6 灰霾特征的描述，我们知道本次灰霾是上海市有记录以来最严重的一次灰霾事件，其发生原因是本地污染气溶胶和气态污染物的累积造成的，气溶胶的长距离传输对本次灰霾发生的影响较小，因此本次灰霾期间颗粒物主要来自本地排放源。通过第三章对本地排放源 $PM_{2.5}$ 中有机碳和元素碳污染特征的分析，我们知道本地排放源产生的颗粒物碳质组分含量高，大约占 $PM_{2.5}$ 质量的 30%，因此 haze6 期间有机物对光的高散射比例再次证明了本次灰霾的成因是由本地排放源产生的污染物的迅速累积造成的。

综上所述，我们可以看出有机气溶胶在灰霾的形成中起到了至关重要的作用，有机气溶胶、硫酸盐以及硝酸盐是上海市灰霾形成的主要影响因素。

5.3 本章小结

本研究共分析了发生在 2006-2007 年的 6 次严重的灰霾污染事件，其中包括发生在 2007 年 1 月 19 日上海市自 2001 年以来最严重的一次灰霾事件。灰霾发生期间， $\text{PM}_{2.5}$ 、OC、EC 及 SEOC 浓度均有不同程度的上升， $\text{PM}_{2.5}$ 的化学组分对灰霾的形成有重要影响，主要表现在：

1. 碳质气溶胶是 $\text{PM}_{2.5}$ 的重要组成部分，对灰霾的形成起到重要的作用，轻度灰霾期间，OC 和 EC 的浓度与能见度成反比，说明碳质气溶胶是轻度灰霾形成的主要影响因素。重度灰霾期间，OC 和 EC 浓度处于较高的水平，但与能见度的相关性不明显，说明重度灰霾是 OC 和 EC 与其它因素共同作用的结果。
2. 从 $\text{PM}_{2.5}$ 中 SEOC 在灰霾期间的污染特征来看，春季和冬季灰霾发生期间，PAHs 和脂肪酸的浓度较非灰霾期间上升显著，而夏季和秋季灰霾期间，其浓度变化幅度不大；与之相反，正构烷烃的浓度在夏季和秋季灰霾期间的上升幅度高于春季和冬季。
3. 有机物、硫酸盐和硝酸盐是气溶胶中最主要的对光起散射作用的化学成分。在不同的灰霾发生阶段，三种物质对光的散射比例不同，夏季和秋季灰霾期间有机物对光的散射起主导作用，而冬季灰霾期间，硫酸盐和硝酸盐对光的散射起主导作用。因此气溶胶中对光的散射起决定性作用的组分是有机气溶胶和可溶性组分（硫酸盐和硝酸盐）。
4. 有机物的来源根据之前的分析主要来自机动车的排放，因此控制机动车的数量和使用绿色能源将能缓解有机气溶胶的含量和改善能见度。

第六章 沙尘源区有机气溶胶的污染特征、来源及长距离传输对北京、上海有机气溶胶的影响

亚洲沙尘气溶胶主要是由矿物组分组成的,起源于亚洲西部的沙漠地区,通过长距离传输,可以输送到中国东部,韩国,日本以及太平洋^[45, 175]。沙尘气溶胶的粒径一般在 $2\mu\text{m}$ 以上,并随着长距离传输逐渐减小^[176]。从上世纪 90 年代开始,亚洲沙尘暴的发生频率呈上升趋势^[177]。沙尘暴发生期间,气溶胶会参与大气中一些重要的物理、化学过程。在过去的二十年中,气溶胶表面硫酸盐和硝酸盐的形成机制通过现场观测和实验室模拟已经得到了深入的研究^[178-181]。沙尘气溶胶在传输过程中,途径一些污染严重的城市,与当地污染气溶胶混合后,继续向下游传输,造成下游城市地区受到沙尘气溶胶和污染气溶胶的双重污染。

气溶胶的长距离输送已被认为是全球生物地球化学循环的重要途径之一,成为研究全球环境变化及生态危机的重要领域^[14, 36, 77, 182-184]。来自亚洲的气溶胶约有 50% 最后沉降于海洋,有小部分甚至传输数千公里直至远离其来源的北太平洋和美洲西海岸,直接影响全球气候变化。庄国顺等人^[30, 76, 185-188]对我国近年来的沙尘暴做了系统研究,发现沙尘暴不仅传输沙尘气溶胶,同时也传输高浓度的污染气溶胶。在长距离传输过程中沙尘暴入侵气团与沿途污染气团之间的交汇叠加和沙尘暴矿物气溶胶与沿途污染源排放的污染气溶胶的混合是形成沙尘暴期间污染物大量增加的两个主要原因。

我国许多城市较早就开展了对沙尘暴的研究,大多数研究集中在沙尘期间本地气溶胶元素和离子组分的变化以及沙尘暴的传输途径方面的研究^[77, 189]。然而关于沙尘暴期间沙尘源区有机气溶胶的污染特征以及沙尘气溶胶的长距离传输对下游城市有机气溶胶组分的影响方面的研究却较少。有机气溶胶是许多工业化城市大气中细颗粒物的重要贡献者,同时 PAHs、正构烷烃及脂肪酸中包含了可以用于颗粒物源解析的示踪物,因此研究长距离传输中有机气溶胶的变化及分布特征对了解气溶胶长距离传输对下游气溶胶污染的贡献及对区域气候的变化有重要意义。

本研究在 2007 年春季沙尘暴发生期间在沙尘源区-榆林、多伦,沙尘途经地区-北京、上海同步采集了有机气溶胶样品,并对气溶胶的有机组分、无机组分进行了系统的分析,揭示了有机气溶胶组分在长距离传输过程中的演化,初步阐明了长距离传输对下游地区有机气溶胶的贡献及对区域气候的影响。

6.1 沙尘事件的描述

在 2007 年春季采样期间，发生了一次起沙范围广、影响范围大的严重沙尘事件 (Dust Episode, DE)。2007 年 3 月 29 日到 4 月 2 号，沙尘源区的榆林、多伦两地爆发沙尘暴，TSP 和 $\text{PM}_{2.5}$ 的浓度急剧上升，并开始向下风向传输。4 月 1-2 号，北京、上海两地三个采样点 $\text{PM}_{2.5}$ 的浓度出现峰值。中国气象局的沙尘暴预警系统数据显示，本次沙尘暴是 2007 年影响范围最广的一次沙尘天气，影响范围包括华北的大部分地区，甚至影响到了长江三角洲地区。沙尘强度大，波及范围广，造成沙尘途经地区严重的经济损失。从卫星云图上可以看到从 3 月 29 日下午开始，一条黄色的沙尘带开始逐渐覆盖华北部分城市，其中在 3 月 28、29 号北京环保局公布的可吸入颗粒物污染指数 (API) 分别为 446、338，远远超过国家空气质量二级标准，也说明了北京受到本次沙尘暴的影响较为严重。

沙尘暴发生期间,我们在榆林、多伦、北京和上海共设置了4个陆地采样点和1个海洋采样点,同步收集了沙尘暴发生期间有机气溶胶样品。

6.2 沙尘暴的传输途径

亚洲沙尘暴的源区在中国境内一般有两个,一个位于中国北部蒙古自治区的戈壁沙漠,一个位于中国西部的塔克拉玛干沙漠。Zhang 等人曾经报道了 2001 年春季沙尘暴的 5 条主要的沙尘传输途径(图 6-1)^[90]。

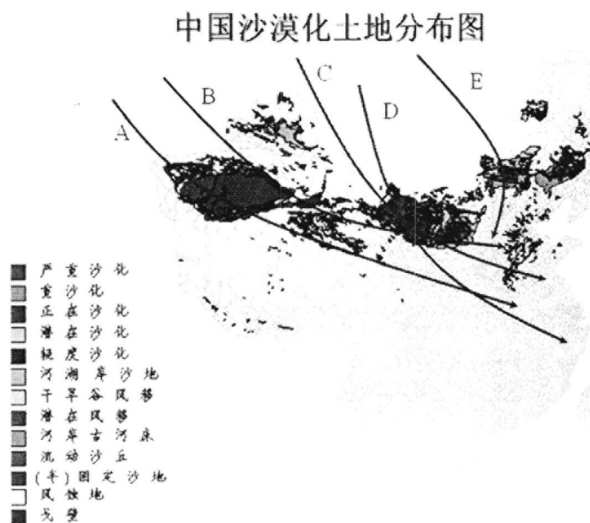


图 6-1 中国沙漠化土地分布图及沙尘主要传输途径

6.1 沙尘事件的描述

在 2007 年春季采样期间，发生了一次起沙范围广，影响范围大的严重沙尘事件（Dust Episode, DE）。2007 年 3 月 29 日到 4 月 2 号，沙尘源区的榆林、多伦两地爆发沙尘暴，TSP 和 PM_{2.5} 的浓度急剧上升，并开始向下风向传输。4 月 1-2 号，北京、上海两地三个采样点 PM_{2.5} 的浓度出现峰值。中国气象局的沙尘暴预警系统数据显示，本次沙尘暴是 2007 年影响范围最广的一次沙尘天气，影响范围包括华北的大部分地区，甚至影响到了长江三角洲地区。沙尘强度大，波及范围广，造成沙尘途经地区严重的经济损失。从卫星云图上可以看到从 3 月 29 日下午开始，一条黄色的沙尘带开始逐渐覆盖华北部分城市，其中在 3 月 28、29 号北京环保局公布的可吸入颗粒物污染指数（API）分别为 446、338，远远超过国家空气质量二级标准，也说明了北京受到本次沙尘暴的影响较为严重。

沙尘暴发生期间，我们在榆林、多伦、北京和上海共设置了 4 个陆地采样点和 1 个海洋采样点，同步收集了沙尘暴发生期间有机气溶胶样品。

6.2 沙尘暴的传输途径

亚洲沙尘暴的源区在中国境内一般有两个，一个位于中国北部蒙古自治区的戈壁沙漠，一个位于中国西部的塔克拉玛干沙漠。Zhang 等人曾经报道了 2001 年春季沙尘暴的 5 条主要的沙尘传输途径（图 6-1）^[190]。

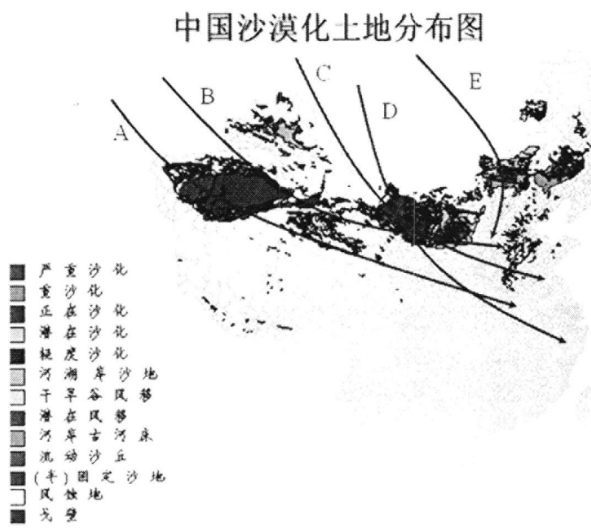


图 6-1 中国沙漠化土地分布图及沙尘主要传输途径

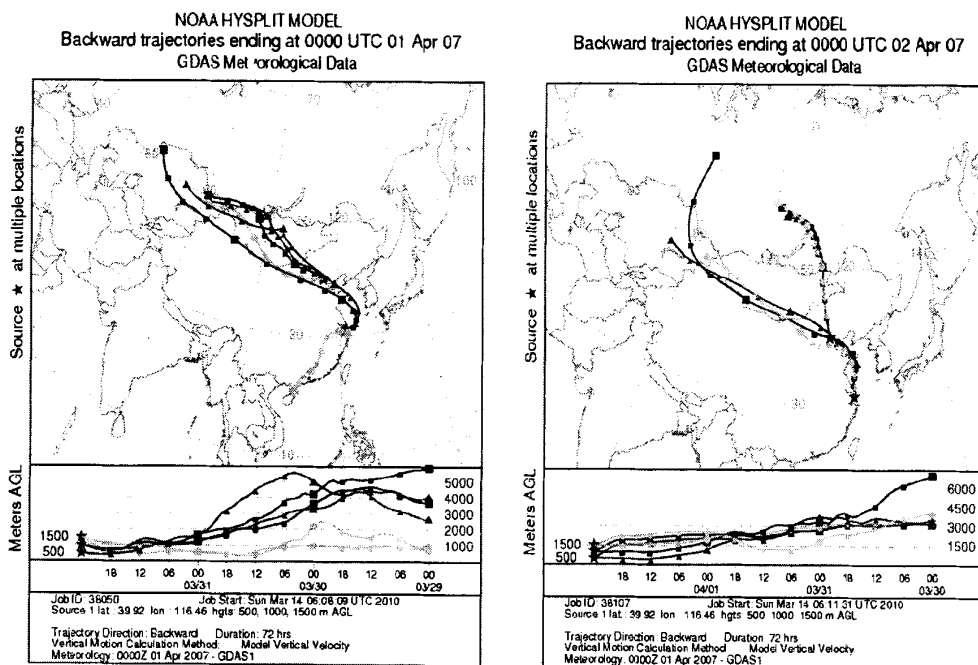


图 6-2 2007 年春季沙尘暴的传输途径 (a)2007.4.1; (b)2007.4.2

我们通过计算 2007 年春季沙尘暴的后向轨迹，给出了本次沙尘暴的传输途径，如图 6-2 所示。从图中我们可以清楚的看出，2007 年 4 月 1 日，起源于外蒙古及中国北部（榆林）的沙尘暴，途径内蒙古多伦地区，然后传输到北京，从山东半岛进入海洋，最后又抵达上海。2007 年 4 月 2 日，起源于哈萨克斯坦境内，途径榆林的沙尘暴，最后传输到上海。

因此通过后向轨迹的分析，我们知道本次沙尘暴起源范围广，外蒙古及哈萨克斯坦沙漠地带同时起沙，通过不同的传输路径进入中国境内，分别在多伦和榆林地区得到加强，然后继续沿着不同的传输途径影响下游城市，在本次研究中我们选取了北京和上海两个地点，来研究沙尘期间，沙尘源区及下游城市有机气溶胶的浓度分布，来源以及沙尘的长距离传输对下游城市有机气溶胶组分的影响。

从后向轨迹的结果来看，北京主要受到来自多伦地区沙尘的影响，而上海同时受到来自榆林和多伦地区沙尘的影响。沙尘暴对下游城市气溶胶的影响主要取决于沙尘源区和沙尘的传输途径。首先，不同的沙尘源区其气溶胶的化学组成不同；其次，在沙尘传输过程中，沙尘气溶胶与传输途径地区的污染气溶胶混合，对下游城市的气溶胶产生影响。在接下来的部分，我们讨论有机气溶胶在沙尘源区及下游城市的浓度分布，来源以及沙尘气溶胶的长距离传输对下游有机气溶胶组分产生的影响。

6.3 沙尘期间 PM_{2.5} 及有机组分的浓度水平

6.3.1 PM_{2.5}

采样期间各采样点的 PM_{2.5}、OC、EC 以及 SEOC（PAHs、fatty acids、n-alkanes）的浓度分布如表 6-1 及图 6-2 所示。

表 6-1 2007 年春季沙尘暴发生期间各采样点 PM_{2.5}、OC、EC 及 SEOC 的浓度分布

Site (Periods)	PM _{2.5} (μg m ⁻³)	OC (μg m ⁻³)	EC (μg m ⁻³)	SEOC (ng m ⁻³)		
				PAHs	Fatty acids	n-Alkanes
YL-DE (3.39-3.31)	136.2-253.7	17.4-23.1	7.4-10.2	129.3-148.6	381.9-538.0	308.9-376.9
YL-ND (3.25-3.28;4.1-4.5)	101.3-121.4	12.3-15.8	5.2-6.7	91.2-109.7	219.5-245.2	212.4-273.0
DL-DE (3.39-3.31)	187.3-385.1	12.6-17.5	5.6-7.8	30.1-33.9	218.1-251.6	222.3-306.1
DL-ND (3.25-3.28;4.1-4.5)	117.2-141.5	7.5-10.6	3.2-5.1	20.5-26.4	191.0-204.4	74.4-109.4
BNU-DE (3.31-4.2)	108.4-137.2	17.1-20.2	7.1-8.4	54.2-62.6	234.1-245.7	139.1-147.3
BNU-ND (3.25-3.30;4.3-4.5)	76.5-97.2	14.2-16.3	4.8-6.7	61.0-66.3	243.8-259.0	123.3-153.9
FDU-DE (4.1-4.3)	96.3-112.7	13.4-15.1	5.7-6.6	63.3-81.8	311.2-406.7	229.0-387.5
FDU-ND (3.25-3.31;4.4-4.5)	51.2-76.3	8.4-12.5	3.1-4.4	49.8-58.1	189.4-223.0	149.6-175.8
XYS-DE (4.1-4.3)	84.2-102.3	12.4-14.2	5.3-6.1	55.0-68.7	216.1-291.4	121.1-252.4
XYS-ND (3.25-3.31;4.4-4.5)	45.2-71.7	6.4-10.1	2.5-4.1	35.2-38.9	130.8-165.0	83.8-96.2

6.3 沙尘期间 PM_{2.5} 及有机组分的浓度水平

6.3.1 PM_{2.5}

采样期间各采样点的 PM_{2.5}、OC、EC 以及 SEOC（PAHs、fatty acids、n-alkanes）的浓度分布如表 6-1 及图 6-2 所示。

表 6-1 2007 年春季沙尘暴发生期间各采样点 PM_{2.5}、OC、EC 及 SEOC 的浓度分布

Site (Periods)	PM _{2.5} ($\mu\text{g m}^{-3}$)	OC ($\mu\text{g m}^{-3}$)	EC ($\mu\text{g m}^{-3}$)	SEOC (ng m^{-3})		
				PAHs	Fatty acids	n-Alkanes
YL-DE (3.39-3.31)	136.2-253.7	17.4-23.1	7.4-10.2	129.3-148.6	381.9-538.0	308.9-376.9
YL-ND (3.25-3.28;4.1-4.5)	101.3-121.4	12.3-15.8	5.2-6.7	91.2-109.7	219.5-245.2	212.4-273.0
DL-DE (3.39-3.31)	187.3-385.1	12.6-17.5	5.6-7.8	30.1-33.9	218.1-251.6	222.3-306.1
DL-ND (3.25-3.28;4.1-4.5)	117.2-141.5	7.5-10.6	3.2-5.1	20.5-26.4	191.0-204.4	74.4-109.4
BNU-DE (3.31-4.2)	108.4-137.2	17.1-20.2	7.1-8.4	54.2-62.6	234.1-245.7	139.1-147.3
BNU-ND (3.25-3.30;4.3-4.5)	76.5-97.2	14.2-16.3	4.8-6.7	61.0-66.3	243.8-259.0	123.3-153.9
FDU-DE (4.1-4.3)	96.3-112.7	13.4-15.1	5.7-6.6	63.3-81.8	311.2-406.7	229.0-387.5
FDU-ND (3.25-3.31;4.4-4.5)	51.2-76.3	8.4-12.5	3.1-4.4	49.8-58.1	189.4-223.0	149.6-175.8
XYS-DE (4.1-4.3)	84.2-102.3	12.4-14.2	5.3-6.1	55.0-68.7	216.1-291.4	121.1-252.4
XYS-ND (3.25-3.31;4.4-4.5)	45.2-71.7	6.4-10.1	2.5-4.1	35.2-38.9	130.8-165.0	83.8-96.2

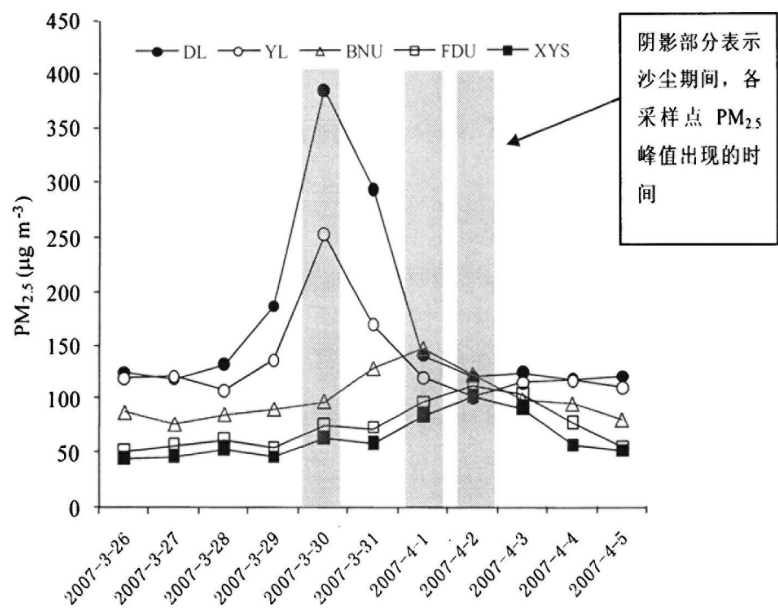


图 6-3 沙尘期间 5 个采样点 PM_{2.5} 浓度变化

从图 6-3 中我们可以清楚的看出，在 3 月 30 日至 4 月 2 日，从沙尘源区的榆林、多伦到沙尘传输途经的北京、上海陆续出现 PM_{2.5} 浓度峰值，这表明起源于中国西北部的沙尘暴陆续向东部传输，造成下游城市 PM_{2.5} 浓度急剧上升。在 3 月 29 日，多伦、榆林地区采样点（DL、YL）PM_{2.5} 的浓度分别为 187.2μg m⁻³ 和 136.9μg m⁻³，3 月 30 日，PM_{2.5} 的浓度分别高达 385.3μg m⁻³ 和 253.6μg m⁻³，3 月 31 日，PM_{2.5} 的浓度回落到 294.1μg m⁻³ 和 169.2μg m⁻³，4 月 1 日，PM_{2.5} 的浓度回落到非沙尘期间的浓度水平，可见本次沙尘暴持续 3 天，在 3 月 30 日达到峰值。在北京地区采样点（BNU），PM_{2.5} 浓度在 4 月 1 日达到峰值，为 137.4μg m⁻³；上海地区采样点（FDU、XYS），PM_{2.5} 的浓度在 4 月 2 日达到峰值，分别为 112.8μg m⁻³ 和 102.5μg m⁻³。从峰值出现的时间来看，本次沙尘暴经过 2-3 天内开始影响到中国东部地区及东海，可见本次沙尘暴强度大，传输速度快。

6.3.2 有机碳和元素碳

沙尘暴是一种气象现象，表现为水平能见度在气溶胶的影响下显著下降。在 2007 年春季，北京和上海地区几乎同时遭遇了强度较大的沙尘天气的影响。为了区分沙尘气溶胶对两地区有机气溶胶的影响，我们对沙尘期间 PM_{2.5} 中的 OC 和 EC 进行了分析。

图 6-4 展示的是采样期间各站点 PM_{2.5} 中 OC 和 EC 在沙尘期间和非沙尘期间的浓度分布，OC、EC 在 PM_{2.5} 中所占的比例以及 OC/EC 的比值。

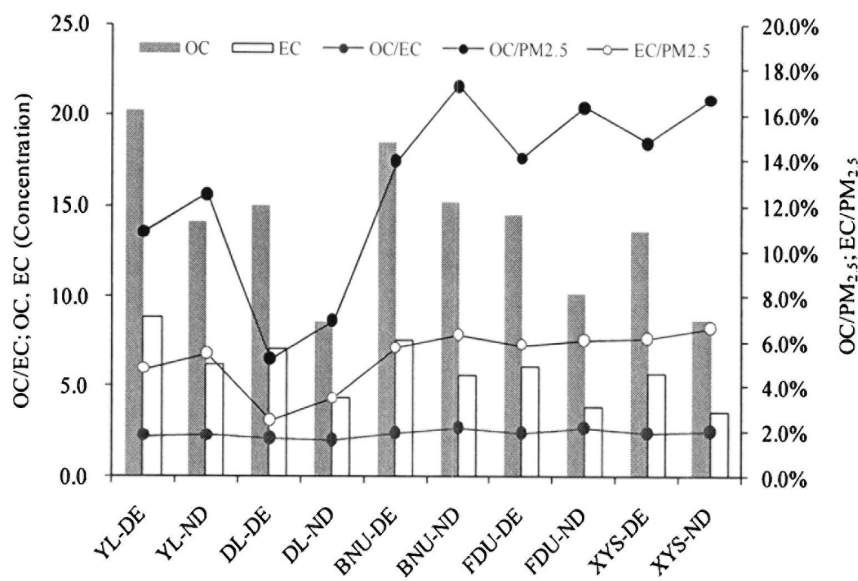


图 6-4 各站点 PM_{2.5} 中 OC、EC 的浓度及其在 PM_{2.5} 中的比例以及 OC/EC 的变化

从图中我们可以看出，沙尘期间，榆林地区 PM_{2.5} 中 OC 和 EC 的浓度最高，而多伦地区 PM_{2.5} 中 OC 的浓度在非沙尘期间最低。5 个站点中沙尘期间 OC 和 EC 的浓度明显高于非沙尘期间，说明沙尘气溶胶的长距离传输提高了北京和上海地区 OC 和 EC 的浓度水平。从 OC 和 EC 在 PM_{2.5} 中的比例来看，其变化趋势与其浓度相反，沙尘期间的比例低于非沙尘期间，这说明矿物气溶胶对下游城市气溶胶的影响高于有机气溶胶，大量矿物组分的输入降低了 OC 和 EC 在 PM_{2.5} 中所占的比例，但由于 PM_{2.5} 浓度的上升，OC 和 EC 的浓度在沙尘期间增加。

OC/EC 的值主要取决于 OC 和 EC 的来源^[123]，因此 OC/EC 的变化可以在一定程度上反映 OC 和 EC 来源的变化。从上图我们看出，在 YL 和 DL，OC/EC 在沙尘和非沙尘期间分别为 2.3-2.3，2.1-2.0，基本没有变化，这说明沙尘暴发生期间 OC 和 EC 的主要来源没有发生变化。增加的这部分 OC 和 EC 可能来自当地的地表土壤，而累积在地表土壤中的 OC 和 EC 与气溶胶中的 OC 和 EC 一样，同样主要来自当地的煤炭燃烧。这点我们可以通过 OC/EC 的比值得到印证，以往的研究表明，煤炭燃烧排放的气溶胶中的 OC 和 EC 其比值 OC/EC 的值大约为 2.0^[126]，因此我们可以推断 YL 和 DL 地区 OC 和 EC 的主要来源为煤炭燃烧。

6.3.3 溶剂可提取有机物

6.3.3.1 多环芳烃

表 6-2 列出的是采样期间各站点 PM_{2.5} 中 PAHs 的日均浓度。

表 6-2(1) 采样期间 YL 采样点 PM_{2.5} 中 PAHs 的日均浓度(ng m^{-3})

Date	Nap	Acy	Ace	Flo	Phe	Ant	Flu	Pyr	BaA	Chry	BbF	InP	DbA	BgP	BkF	BaP
2007-3-26	-	0.1	0.2	0.3	3.1	0.6	13.1	6.3	5.8	5.0	17.0	10.9	3.3	12.8	6.6	11
2007-3-27	-	0.1	0.3	0.6	4.3	1.3	12.1	6.0	4.7	4.6	18.2	9.9	2.6	13.7	5.9	10.3
2007-3-28	-	-	0.2	0.4	2.3	0.5	13.9	8.7	7.3	5.8	20.7	11.3	2.4	12.1	5.6	11.9
2007-3-29	-	-	0.2	1.1	2.1	1.2	15.1	11.7	9.2	8.2	23.3	13.7	5.5	16.5	4.8	17.1
2007-3-30	-	-	0.2	1.6	2.4	2.1	16.2	12.3	10.7	10.5	25.2	17.7	6.6	17.2	6.3	19.6
2007-3-31	-	-	0.4	0.8	3.3	1.8	14.2	14.6	8.0	7.5	22.5	14.4	4.6	16.0	4.8	16.4
2007-4-1	-	0.1	0.3	0.7	2.5	0.6	11.3	10.2	6.8	5.8	16.0	10.6	3.7	12.3	6.8	12.1
2007-4-2	-	-	0.2	0.4	2.3	0.4	13.3	6.8	5.3	4.1	17.3	9.3	2.5	12.5	6.6	11.2
2007-4-3	-	0.1	0.2	0.5	3.1	0.6	12.1	5.2	5.5	4.9	14.1	9.7	3.6	13.0	7.7	10.8
2007-4-4	-	-	0.3	0.6	4.9	1.8	15.9	5.6	5.3	4.7	18.9	10.8	2.8	13.1	6.0	12.7
2007-4-5	-	-	0.4	0.8	5.5	1.1	14.4	5.0	5.6	3.6	24.4	12.0	3.6	13.6	6.3	13.5

表 6-2(2) 采样期间 DL 采样点 PM_{2.5} 中 PAHs 的日均浓度(ng m^{-3})

Date	Nap	Acy	Ace	Flo	Phe	Ant	Flu	Pyr	BaA	Chry	BbF	InP	DbA	BgP	BkF	BaP
2007-3-26	-	-	-	0.1	0.3	0.6	3.1	1.3	1.8	1.4	3.1	2.9	0.7	2.8	1.6	2.2
2007-3-27	-	-	-	0.1	0.3	0.3	2.1	2.0	1.7	1.6	3.2	2.9	0.6	3.7	1.9	2.3
2007-3-28	-	-	-	-	0.3	0.5	3.9	1.7	1.3	1.8	3.7	2.3	0.4	2.1	0.6	2.9
2007-3-29	-	-	0.1	0.2	0.2	0.2	5.1	2.7	2.2	2.2	4.3	3.7	0.5	4.5	1.8	3.1
2007-3-30	-	-	-	-	0.2	0.4	6.2	3.3	2.7	2.5	5.2	4.7	0.6	3.2	1.3	3.6
2007-3-31	-	-	-	-	0.3	0.8	4.2	2.6	2.0	2.5	4.5	3.4	0.6	4.0	1.8	3.4
2007-4-1	-	-	-	0.1	0.3	0.6	4.3	2.2	2.8	2.8	4.0	2.6	0.7	2.3	1.8	2.1
2007-4-2	-	-	-	-	0.2	0.4	3.3	1.8	1.3	1.1	3.3	2.3	0.5	2.5	1.6	2.2
2007-4-3	-	-	-	-	0.3	0.6	2.1	2.2	1.5	1.3	3.1	2.7	0.6	3.0	1.7	2.8
2007-4-4	-	-	-	0.1	0.2	0.8	5.9	1.6	1.3	1.9	2.9	2.8	0.8	3.1	2.0	1.7
2007-4-5	-	-	-	0.2	0.2	0.4	4.4	2.0	1.6	1.4	2.4	2.5	0.6	3.6	1.3	2.5

表 6-2(3) 采样期间 BNU 采样点 PM_{2.5} 中 PAHs 的日均浓度(ng m⁻³)

Date	Nap	Acy	Ace	Flo	Phe	Ant	Flu	Pyr	BaA	Chry	BbF	InP	DbA	BgP	BkF	BaP
2007-3-26	0.1	0.2	0.2	0.7	1.8	1.4	4.2	8.9	3.0	5.5	14.5	7.2	5.7	7.7	2.0	1.9
2007-3-27	-	0.1	0.2	0.9	2.5	1.6	5.1	9.9	4.0	6.0	16.3	9.0	6.0	8.6	2.8	3.0
2007-3-28	-	0.1	0.2	0.7	2.1	1.2	6.2	8.5	3.5	6.0	15.9	7.6	5.5	9.4	3.2	2.8
2007-3-29	0.1	0.2	0.5	1.2	2.8	1.8	5.3	8.5	2.8	5.1	11.7	8.5	5.8	8.1	1.8	2.5
2007-3-30	0.1	0.2	0.2	1.4	2.8	2.1	5.1	7.7	3.9	5.7	14.3	6.2	6.0	7.3	3.0	3.6
2007-3-31	-	0.2	0.4	1.0	1.7	1.2	4.4	6.7	3.2	4.8	10.7	5.6	5.4	6.2	3.1	3.3
2007-4-1	0.1	0.2	0.2	0.6	1.1	1.3	4.5	4.3	2.0	2.9	9.0	4.3	4.3	4.7	2.1	2.5
2007-4-2	-	0.2	0.2	0.6	1.7	1.5	5.0	5.9	2.7	4.0	8.3	4.8	5.0	5.9	2.3	2.7
2007-4-3	-	0.2	0.5	1.2	1.8	1.3	4.8	7.4	3.5	5.3	11.7	6.2	6.0	6.8	3.5	3.7
2007-4-4	0.2	0.3	0.2	0.9	1.6	1.9	6.8	6.4	2.9	4.3	13.5	6.4	6.4	7.1	3.2	3.7
2007-4-5	-	0.2	0.2	0.7	2.1	1.8	6.0	7.1	3.2	4.8	10.0	5.8	6.0	7.1	2.8	3.2

表 6-2(4) 采样期间 FDU 采样点 PM_{2.5} 中 PAHs 的日均浓度(ng m⁻³)

Date	Nap	Acy	Ace	Flo	Phe	Ant	Flu	Pyr	BaA	Chry	BbF	InP	DbA	BgP	BkF	BaP
2007-3-26	0.1	0.1	0.2	0.6	3.9	1.2	5.3	4.8	0.9	7.8	15.5	5.2	0.8	5.1	1.5	1.7
2007-3-27	-	0.1	0.1	0.5	4.2	1.3	5.3	4.9	0.7	6.8	17.6	6.1	0.7	4.4	1.6	1.8
2007-3-28	0.1	-	0.1	0.4	2.6	1.0	3.7	5.3	0.6	10.9	14.6	4.5	0.9	4.0	0.9	1.4
2007-3-29	-	-	0.1	0.4	4.1	1.0	3.9	5.0	0.9	8.2	16.3	4.7	0.7	4.6	1.1	1.6
2007-3-30	-	0.2	0.3	0.6	3.5	0.7	5.9	4.1	0.5	8.8	19.3	3.5	0.5	6.2	1.0	2.9
2007-3-31	0.1	0.2	0.5	0.6	5.0	1.1	5.2	5.6	1.0	6.7	16.4	5.3	0.7	3.7	1.0	1.8
2007-4-1	0.1	0.1	0.3	0.7	4.9	1.3	4.7	5.8	1.2	9.4	17.1	6.0	1.2	6.7	1.9	2.3
2007-4-2	0.2	0.2	0.3	0.7	5.6	1.6	6.6	6.6	1.5	12.2	23.9	6.7	1.4	9.2	2.3	3.1
2007-4-3	-	0.1	0.1	0.6	4.5	1.5	5.1	6.7	1.1	10.1	19.1	6.6	1.2	6.8	1.2	2.6
2007-4-4	-	0.1	0.1	0.5	4.0	1.5	4.7	3.4	0.9	7.3	17.0	5.8	1.1	3.6	1.0	1.7
2007-4-5	0.1	-	0.1	0.4	3.8	1.1	4.1	3.8	0.8	7.2	15.9	5.6	1.0	3.8	1.1	1.3

表 6-2(5) 采样期间 XYS 采样点 PM_{2.5} 中 PAHs 的日均浓度(ng m⁻³)

Date	Nap	Acy	Ace	Flo	Phe	Ant	Flu	Pyr	BaA	Chry	BbF	InP	DbA	BgP	BkF	BaP
2007-3-26	-	-	0.1	0.2	2.8	0.6	2.3	2.4	0.6	4.9	14.8	2.9	0.5	4.0	0.7	1.3
2007-3-27	-	-	0.1	0.1	3.0	0.5	1.9	2.5	0.4	4.9	15.7	3.2	0.5	3.1	0.8	1.1
2007-3-28	-	-	0.1	0.2	2.5	0.4	1.9	2.5	0.4	4.7	15.4	3.0	0.6	3.8	0.7	1.4
2007-3-29	-	0.1	0.2	0.4	2.7	0.6	2.4	1.9	0.6	4.9	15.1	3.4	0.5	3.9	0.6	1.8
2007-3-30	-	-	0.1	0.3	2.9	0.4	2.5	2.7	0.5	4.7	12.3	3.6	0.5	3.9	0.7	1.9
2007-3-31	-	-	0.1	0.2	2.3	0.6	2.6	2.6	0.6	4.8	15.2	3.5	0.5	4.0	0.8	1.4
2007-4-1	0.1	0.1	0.1	0.5	3.9	0.8	2.9	2.9	0.8	7.4	17.4	4.7	0.7	5.8	0.9	2.4
2007-4-2	0.1	0.1	0.3	0.6	4.3	1.1	3.2	3.3	0.9	9.2	20.6	5.7	0.7	8.0	1.1	2.8
2007-4-3	-	0.1	0.1	0.2	3.4	1.0	2.9	3.1	0.7	7.3	19.4	4.0	0.5	4.9	0.8	1.0
2007-4-4	-	-	0.1	0.2	2.4	0.5	2.0	2.5	0.5	4.7	13.5	3.6	0.4	3.2	0.5	1.1
2007-4-5	-	-	0.1	0.2	2.8	0.7	2.1	2.6	0.5	5.0	16.7	3.3	0.6	3.9	0.5	1.4

本次春季沙尘暴在沙尘源区从起沙到结束持续时间为 3 天, 即从 2007 年 3 月 29 日至 3 月 31 日, 其中在 3 月 30 日 $\text{PM}_{2.5}$ 的浓度达到峰值。我们将从起沙到结束的时间定义为沙尘期 (Dust Episode, DE), 其他采样时间定义为非沙尘期 (Normal Day, ND), 我们发现在沙尘源区之一的榆林地区 $\text{PM}_{2.5}$ 中 PAHs 的浓度在沙尘期平均浓度为 135.8 ng m^{-3} , 非沙尘期平均浓度为 95.8 ng m^{-3} , 这说明榆林地区的气溶胶在传输以前已经含有高浓度的 PAHs, 因此沙尘期间, 榆林地区的气溶胶的长距离传输不仅向下游地区输送了高浓度的矿物组分, 而且携带了高浓度的 PAHs。

多伦地区 $\text{PM}_{2.5}$ 中 PAHs 的浓度在沙尘期平均浓度为 31.6 ng m^{-3} , 非沙尘期平均浓度为 22.9 ng m^{-3} , 虽然沙尘暴期间 PAHs 的浓度有所上升, 但仍然处于较低浓度水平。因此榆林和多伦两地的气溶胶在组成上有较大的区别。造成两大沙尘源区 $\text{PM}_{2.5}$ 中 PAHs 浓度差异的主要原因在于榆林和多伦本地污染源的差异, 榆林属于山西省地级市, 经济发展较高, 同时榆林市是重要的产煤基地, 该地区有三个大型煤矿 (www.sxyl.gov.cn), 因此从高浓度的 PAHs 可以看出榆林地区的空气质量受到当地煤矿的严重影响, 它是一个受燃煤污染的沙尘源区。然而, 在另一个沙尘源区的多伦位于中国北方的内蒙古境内, 经济发展相对落后, 以畜牧业和农业为主, 该地区几乎没有工业污染源, 因此 PAHs 的浓度水平较低。通过比较中国两大沙尘源区—多伦、榆林 $\text{PM}_{2.5}$ 中 PAHs 的浓度我们发现, 多伦地区的沙尘暴通过长距离传输主要影响下游城市的矿物气溶胶的含量, 而对气溶胶中的污染组分影响较小, 甚至可以起到稀释下游城市污染组分的作用; 榆林地区的沙尘暴中气溶胶本身已经含有高浓度的污染组分, 因此在传输过程中除了增加下游城市矿物气溶胶的浓度外, 还有可能提高气溶胶中污染组分的浓度。因此, 不同起源的沙尘暴对下游城市的影响有所不同, 确定沙尘传输的路径对研究沙尘暴对环境质量及气候变化的影响具有重要的意义。

北京、上海及小洋山均属于受沙尘暴长距离传输影响的城市和地区。图 6-4 展示了采样期间各站点 PAHs 的分布。从图中我们可以看出, 北京地区 $\text{PM}_{2.5}$ 因受到来自多伦地区的沙尘气溶胶的影响, 沙尘期间 PAHs 的浓度及其在 $\text{PM}_{2.5}$ 中的比值均较非沙尘期间有明显下降, 而上海地区因受到榆林地区沙尘气溶胶的影响, 沙尘期间 PAHs 的浓度有明显上升, 而其在 $\text{PM}_{2.5}$ 中的比值在沙尘期间有明显下降。北京和上海在沙尘期间 PAHs 共同的一个特点是沙尘期间矿物组分的增加降低了 PAHs 在 $\text{PM}_{2.5}$ 中所占的比值。从图 6-4 我们还可以发现, BbF 是各站点浓度最高的 PAH, 这说明煤炭燃烧是 $\text{PM}_{2.5}$ 中 PAHs 的重要来源。

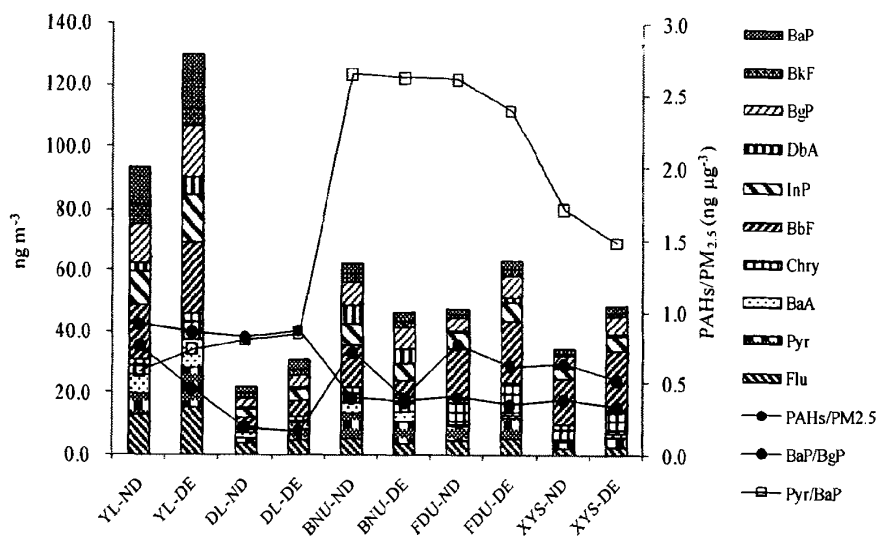


图 6-5 沙尘和非沙尘期间各站点 PAHs 的组成分布

在第四章中我们曾利用 PAHs 的特征比值 BaP/BgP 和 Pyr/BaP 来分析上海市 PM_{2.5} 中 PAHs 的时空分布及其主要来源。在研究沙尘暴期间各采样点 PAHs 的来源时，我们同样用上述特征比值来进行定性分析。

从上图我们可以看到，通过 BaP/BgP 和 Pyr/BaP 的值在各采样点的分布，我们可以明显区分两类采样点，即沙尘源区和下游城市地区。BaP/BgP 的值高，表明煤炭燃烧对气溶胶中 PAHs 的贡献越大，相反，Pyr/BaP 的值越高，表明煤炭燃烧对气溶胶的贡献越低。基于这样的判断，我们来分析各采样点在沙尘发生前后 PM_{2.5} 中 PAHs 污染源的变化，得到以下结论：

- (1) 沙尘源区榆林在沙尘暴发生时，煤炭燃烧污染源对 PM_{2.5} 中的贡献有所减少。沙尘期间时，BaP/BgP 的值较非沙尘期间有所下降，而 Pyr/BaP 的值有所上升，表明煤炭燃烧排放的 PAHs 对总的 PAHs 的贡献在沙尘期间下降。而从浓度上看，沙尘期间 YL 地区 PAHs 的浓度明显高于非沙尘期间，这说明除燃煤源，还存在其它 PAHs 来源。通过本章开始我们对榆林当地工业及污染情况的描述，我们推断沙尘期间 PAHs 的另一个重要来源是榆林本地的地表沙尘（路尘）。榆林长期处于高燃煤强度状态，排放的大量的 PAHs 很容易随气溶胶的沉降而在地表富集，沙尘暴发生时，地表沙尘重新被风卷到空气中，增加了 PAHs 的浓度。

- (2) 沙尘源区多伦在沙尘暴发生时, PAHs 的来源没有发生明显变化。BaP/BgP 以及 Pyr/BaP 的值, 在沙尘期间和非沙尘期间没有明显变化。与榆林地区类似, 沙尘期间上升的 PAHs 可能来自地表沙尘中富集的 PAHs, 但由于多伦地区 PAHs 的浓度水平比较低, 地表沙尘中累积的 PAHs 量也比较少, 难以影响煤炭燃烧对 PAHs 的贡献率。
- (3) 北京和上海市城区 (BNU 和 FDU) 均表现出机动车尾气污染特征。BaP/BgP 及 Pyr/BaP 的值在沙尘和非沙尘期间, 明显区别于沙尘源区。相对较高的 Pyr/BaP 及相对较低的 BaP/BgP 值反映出机动车尾气对 PM_{2.5} 中 PAHs 的重要贡献。
- (4) 小洋山 (XYS) 地区 PAHs 反映出船舶及重机车尾气 (柴油燃烧) 污染。我们曾在第四章对小洋山地区的 PAHs 的来源进行分析, 发现该地区 PAHs 一个重要来源是进出港口的船舶和运输车辆。与北京和上海城区比较, Pyr/BaP 的值较低, 说明柴油燃烧对该地区 PAHs 的贡献较大。

6.3.3.2 脂肪酸

表 6-3 列出的是采样期间各站点 PM_{2.5} 中 Fatty acids 的日均浓度。

表 6-3(1) 采样期间 YL 站点 PM_{2.5} 中 fatty acids 的日均浓度(ng m⁻³)

Date	2007-3-26	2007-3-27	2007-3-28	2007-3-29	2007-3-30	2007-3-31	2007-4-1	2007-4-2	2007-4-3	2007-4-4	2007-4-5
C12	2.9	2.7	2.5	7.3	10.4	7.6	2.9	2.5	2.6	2.9	2.3
C13	2.0	1.8	1.9	3.2	5.5	2.7	2.3	1.6	2.1	1.9	1.7
C14	7.0	7.4	6.1	15.4	17.4	13.2	7.3	5.8	7.6	7.1	7.7
C15	1.9	1.6	1.9	3.5	5.2	3.4	1.9	1.6	2.2	2.1	2.0
C16	72.3	72.1	64.1	108.3	145.1	102.5	62.0	74.3	70.9	66.4	67.1
C17	5.0	5.2	5.4	9.6	12.2	8.4	5.3	4.6	6.4	5.4	5.8
C18:1	35.8	30.1	32.2	44.4	51.8	41.2	30.5	32.7	33.6	32.4	32.8
C18	37.4	38.9	36.3	63.6	84.4	61.1	35.5	38.5	36.4	38.2	36.1
C19	2.3	2.3	2.2	6.4	11.3	5.8	2.7	2.1	2.3	1.9	2.4
C20	7.9	7.1	7.6	15.8	22.3	13.2	7.0	8.6	10.3	7.2	7.6
C21	3.6	3.2	3.3	7.3	12.5	6.3	3.0	3.4	4.4	3.5	3.4
C22	11.2	12.3	11.4	19.2	28.4	16.2	10.8	11.9	12.9	12.1	10.9
C23	4.1	3.2	3.9	6.9	8.2	6.3	4.3	3.9	4.2	3.4	3.6
C24	10.8	11.2	12.7	16.2	22.1	14.9	9.5	10.4	11.5	9.7	11.3
C25	3.0	2.7	3.1	5.8	7.9	5.2	3.1	3.1	3.2	2.4	2.5
C26	8.3	7.6	8.5	13.1	18.9	12.3	7.7	9.6	9.2	8.7	9.4
C27	2.2	2.1	2.4	5.2	7.2	5.1	2.1	2.1	2.2	2.3	2.3
C28	5.6	5.1	6.3	14.2	15.1	12.3	5.4	7.2	6.4	5.9	5.1
C29	2.1	1.5	2.3	7.5	8.5	7.6	2.1	2.3	2.2	2.2	2.1
C30	7.9	8.1	9.1	18.9	20.6	17.3	7.3	8.2	7.5	8.1	7.7
C31	1.3	1.2	1.4	5.3	6.1	5.7	1.2	1.3	1.3	1.5	1.2
C32	5.1	5.4	6.1	15.2	16.9	13.6	5.6	5.3	5.8	6.5	5.6

表 6-3(2) 采样期间 DL 站点 PM_{2.5} 中 fatty acids 的日均浓度(ng m⁻³)

Date	2007-3-26	2007-3-27	2007-3-28	2007-3-29	2007-3-30	2007-3-31	2007-4-1	2007-4-2	2007-4-3	2007-4-4	2007-4-5
C12	2.4	2.4	2.5	6.3	5.1	5.2	3.5	2.3	2.3	2.2	2.4
C13	1.5	1.2	1.9	3.4	3.2	2.5	1.7	1.4	1.5	1.4	1.5
C14	5.8	5.3	4.9	12.1	8.5	8.1	5.5	5.4	4.6	5.1	5.7
C15	1.9	1.3	1.6	2.9	2.6	2.1	1.8	1.5	1.5	1.4	1.6
C16	62.5	61.4	62.7	95.1	69.1	63.2	60.3	64.1	60.5	58.4	61.2
C17	5.0	5.6	5.2	7.2	5.7	5.4	5.2	4.9	5.2	5.1	5.2
C18:1	25.4	27.3	24.1	35.2	23.0	22.4	23.3	22.7	26.3	24.3	23.7
C18	34.2	38.9	36.3	43.2	35.9	29.2	34.6	35.5	36.4	32.1	31.8
C19	1.7	1.6	1.4	3.2	2.9	1.9	1.6	1.7	1.7	1.6	1.6
C20	9.1	8.3	7.6	15.8	12.4	9.1	7.0	8.6	10.3	7.2	7.6
C21	3.2	2.9	3.3	7.3	7.0	4.3	3.0	3.4	4.4	3.5	3.4
C22	10.2	12.3	11.4	19.2	15.8	11.1	10.8	11.9	12.9	12.1	10.9
C23	2.4	2.4	2.8	5.7	4.0	3.6	2.2	2.4	2.5	2.4	2.6
C24	6.5	6.4	7.1	13.2	10.2	8.6	6.4	6.1	6.2	6.4	6.6
C25	1.4	1.3	1.5	2.8	2.2	1.6	1.6	1.4	1.3	1.4	1.5
C26	5.2	5.6	5.3	12.8	9.1	7.5	5.3	6.1	5.8	5.7	5.4
C27	1.8	2.1	2.4	5.2	4.0	3.5	2.1	2.1	2.2	2.3	2.3
C28	5.5	5.1	6.3	14.2	8.4	8.4	5.4	7.2	6.4	5.9	5.1
C29	1.2	1.3	1.5	3.5	2.8	2.5	1.7	1.4	1.1	1.4	1.6
C30	4.9	5.3	5.2	12.4	8.5	8.3	5.3	5.6	5.4	5.3	5.7
C31	0.9	1.1	1.2	3.1	2.3	1.9	1.3	1.2	1.0	1.1	1.2
C32	4.8	4.6	4.1	10.3	8.4	7.7	4.8	4.4	4.8	4.7	5.6

表 6-3(3) 采样期间 BNU 站点 PM_{2.5} 中 fatty acids 的日均浓度(ng m⁻³)

Date	2007-3-26	2007-3-27	2007-3-28	2007-3-29	2007-3-30	2007-3-31	2007-4-1	2007-4-2	2007-4-3	2007-4-4	2007-4-5
C12	8.0	8.5	8.2	8.7	6.6	8.8	7.0	8.7	7.5	8.2	7.9
C13	3.2	3.3	3.2	3.3	3.5	2.4	3.2	3.0	3.3	3.5	3.0
C14	14.3	11.8	15.1	13.6	10.5	10.6	12.0	14.4	14.9	15.1	14.6
C15	3.5	2.9	3.7	3.7	3.1	3.3	3.5	3.7	3.2	3.0	3.5
C16	58.3	49.1	59.8	54.7	48.5	46.1	47.0	60.1	62.2	64.8	55.3
C17	3.8	3.1	4.2	4.7	3.8	3.3	3.1	4.0	4.3	3.5	4.0
C18:1	16.9	15.8	17.6	16.5	21.2	16.8	20.6	14.1	15.4	15.9	14.4
C18	43.2	41.4	40.7	39.8	34.5	35.2	30.8	45.2	41.1	45.4	40.7
C19	4.2	2.9	3.0	3.7	3.7	3.5	3.8	3.5	3.0	3.0	3.2
C20	10.2	11.2	13.4	13.9	11.8	13.1	11.0	13.9	13.2	12.7	13.7
C21	4.3	3.5	4.0	4.0	3.4	3.9	3.2	4.5	3.7	3.5	3.7
C22	14.7	11.6	13.4	14.1	13.3	14.2	11.8	14.4	14.4	12.7	13.4
C23	5.3	4.8	4.5	5.5	5.7	6.4	5.0	5.7	5.2	5.7	6.2
C24	12.8	12.0	13.9	13.4	12.0	13.0	11.4	13.2	13.4	13.9	12.9
C25	3.5	3.7	4.2	3.5	3.8	3.9	3.1	3.2	3.2	3.2	3.5
C26	10.6	9.9	10.7	10.7	11.4	11.1	10.4	11.2	10.9	16.4	10.9
C27	3.1	3.0	3.2	3.3	3.2	3.5	3.5	2.7	2.9	3.2	3.2
C28	8.9	9.0	8.2	8.5	9.1	9.4	8.9	7.9	8.5	9.7	7.9
C29	2.3	2.4	3.0	3.6	3.1	3.5	3.7	2.7	3.2	3.0	2.7
C30	12.8	11.2	12.9	12.4	13.0	11.9	10.8	13.2	14.2	13.2	13.4
C31	1.9	2.6	2.7	3.1	3.2	3.2	3.5	2.5	3.9	3.0	2.8
C32	7.9	7.4	8.4	8.7	7.7	9.1	7.4	8.4	9.0	7.9	8.4

表 6-3(4) 采样期间 FDU 站点 PM_{2.5} 中 fatty acids 的日均浓度(ng m⁻³)

Date	2007-3-26	2007-3-27	2007-3-28	2007-3-29	2007-3-30	2007-3-31	2007-4-1	2007-4-2	2007-4-3	2007-4-4	2007-4-5
C12	4.2	4.4	4.6	4.1	4.6	4.2	6.8	8.8	6.3	4.2	4.0
C13	2.3	2.5	2.3	2.2	2.3	2.0	3.9	4.0	3.2	2.1	1.9
C14	10.0	7.4	9.9	8.2	10.7	8.8	14.9	18.8	14.9	9.6	9.5
C15	1.8	1.7	1.9	1.7	2.1	2.3	3.6	3.9	3.6	1.8	1.6
C16	61.3	55.1	60.9	57.2	65.1	63.5	85.1	110.2	92.7	62.8	56.2
C17	3.5	3.3	3.5	2.9	3.2	2.9	4.6	5.8	4.2	3.8	2.6
C18:1	2.5	2.3	2.6	2.6	2.8	2.4	4.3	6.2	4.9	2.4	3.3
C18	32.7	34.4	36.4	31.3	36.9	38.3	45.5	54.8	44.1	35.3	25.0
C19	1.7	1.6	1.7	1.5	1.7	1.8	3.1	4.3	3.6	1.8	1.9
C20	8.1	8.5	8.5	8.3	8.6	7.0	14.2	18.2	13.2	8.1	7.8
C21	3.1	2.9	3.4	3.2	3.8	3.8	4.2	7.7	4.3	3.6	3.5
C22	12.6	10.4	11.9	11.1	12.6	11.2	16.9	21.9	15.4	10.6	10.6
C23	4.4	4.2	4.6	4.5	4.5	4.3	5.9	8.2	6.2	4.5	3.1
C24	10.0	9.1	11.4	9.4	11.2	10.4	15.4	21.7	15.3	10.1	9.1
C25	4.0	3.7	3.6	3.4	4.1	3.9	5.1	8.1	5.3	3.3	4.0
C26	8.9	7.9	8.5	8.2	9.1	8.5	12.1	16.8	12.7	7.9	7.5
C27	4.4	4.1	4.6	4.5	4.5	4.8	6.1	8.6	6.2	4.4	3.8
C28	7.0	7.1	7.6	7.3	7.5	7.6	13.4	18.8	13.8	7.0	7.4
C29	4.4	3.5	4.2	3.5	4.6	3.9	6.9	8.8	6.5	3.8	3.8
C30	10.2	9.6	9.4	10.8	10.5	9.8	15.7	22.5	16.1	9.6	10.2
C31	4.1	4.1	4.3	3.9	3.5	3.3	6.2	8.8	6.4	4.1	4.2
C32	9.2	8.6	10.3	9.6	9.1	8.5	17.3	19.8	16.1	8.0	8.4

表 6-3(5) 采样期间 XYS 站点 PM_{2.5} 中 fatty acids 的日均浓度(ng m⁻³)

Date	2007-3-26	2007-3-27	2007-3-28	2007-3-29	2007-3-30	2007-3-31	2007-4-1	2007-4-2	2007-4-3	2007-4-4	2007-4-5
C12	3.3	3.1	3.4	3.5	3.4	3.6	5.1	5.7	4.9	3.1	3.0
C13	1.7	1.5	1.9	1.9	1.8	1.6	2.5	3.1	2.3	1.5	1.4
C14	7.0	5.2	6.5	7.0	6.5	7.4	10.5	13.2	9.9	6.1	5.9
C15	1.1	1.0	1.3	1.5	1.3	1.3	2.5	3.4	2.7	1.0	1.0
C16	46.8	41.1	49.0	49.7	48.6	49.4	59.4	82.2	65.0	43.6	41.0
C17	2.6	2.5	2.6	2.7	2.6	2.6	3.4	4.5	3.3	2.5	2.7
C18:1	1.8	1.4	1.9	1.8	1.8	1.8	3.1	4.9	2.9	1.7	1.9
C18	21.9	19.4	21.9	24.6	21.4	23.5	33.7	41.9	32.6	19.4	19.9
C19	1.2	1.0	1.3	1.4	1.3	1.1	2.2	3.4	2.6	1.0	1.3
C20	6.3	5.5	7.0	6.9	6.5	6.5	10.3	13.2	9.3	5.4	5.1
C21	1.9	1.7	2.9	2.6	1.7	2.2	3.0	5.0	2.6	1.8	1.9
C22	8.5	6.7	8.3	9.3	7.8	9.7	11.4	14.6	10.5	7.1	6.6
C23	3.6	3.3	3.8	3.4	3.4	4.1	5.0	7.3	4.6	3.3	2.9
C24	8.1	7.0	8.5	7.8	7.8	9.0	10.9	13.7	11.4	7.4	6.5
C25	2.8	2.6	3.1	2.9	2.5	3.0	4.5	6.1	3.9	2.5	2.6
C26	5.5	5.1	5.8	6.5	5.2	5.7	8.6	11.8	7.8	4.3	4.2
C27	2.6	2.6	2.7	2.9	2.7	2.9	4.6	5.8	3.4	2.8	2.5
C28	5.2	4.9	5.7	6.0	5.2	5.8	10.3	13.0	9.5	4.7	4.2
C29	2.9	2.6	3.1	3.3	3.4	2.7	4.3	5.5	4.1	2.6	2.8
C30	6.5	6.0	7.3	9.0	7.4	7.4	10.5	13.5	9.7	6.1	5.8
C31	2.7	2.5	2.6	2.9	2.9	2.9	3.9	5.8	3.4	2.5	2.4
C32	6.3	5.7	6.8	7.4	6.6	6.6	12.3	13.8	9.8	5.5	5.0

在上述 5 个采样点 $PM_{2.5}$ 中脂肪酸浓度最高的是榆林地区。按照 6.2.2 中沙尘期和非沙尘期的划分, 榆林 (YL) 和多伦 (DL) 地区 $PM_{2.5}$ 中脂肪酸的平均浓度在沙尘期分别高达 444.1 ng m^{-3} 和 251.6 ng m^{-3} , 非沙尘期分别为 233.9 ng m^{-3} 和 198.3 ng m^{-3} , 这意味着沙尘的传输可能会一定程度上提高下游地区 $PM_{2.5}$ 中脂肪酸的浓度。北京 (BNU) 和上海 (FDU) 地区 $PM_{2.5}$ 的浓度在沙尘期浓度范围分别是 $234.1\text{--}245.7\text{ ng m}^{-3}$ 和 $311.2\text{--}406.7\text{ ng m}^{-3}$, 非沙尘期分别为 $243.8\text{--}259.0\text{ ng m}^{-3}$ 和 $189.4\text{--}223.0\text{ ng m}^{-3}$, 可见上海市城区 (FDU) $PM_{2.5}$ 中脂肪酸的平均浓度在沙尘期明显高于非沙尘期, 而北京城区 (BNU) $PM_{2.5}$ 中脂肪酸的浓度在沙尘期间和非沙尘期间的变化不大。海洋站点小洋山 (XYS) 地区 $PM_{2.5}$ 中脂肪酸的平均浓度在沙尘期和非沙尘期分别为 243.2 ng m^{-3} 和 148.0 ng m^{-3} , 同样在沙尘期间浓度较高。

图 6-6 展示的是 YL 和 DL 两个站点 $PM_{2.5}$ 中脂肪酸在沙尘和非沙尘期间的组成分布。在城市环境中, 脂肪酸的来源除了微生物的排放以外主要是来自食物烹调的贡献, 尤其在中国, 各地区的饮食业都很繁荣, 加之中国特色的烹调方式, 在烹调过程中排放的颗粒物对各地区的大气污染都有重要的影响。从表 6-3(1)、(2)及图 6-6 我们可以看出, YL 和 DL 采样点的油酸含量较其它地点高很多。据 He 等人 (2004) 对中国烹调源的有机物成分谱研究报道, 中国式烹调源排放的脂肪酸中油酸是最主要的成分之一, 因此我们可以判断烹调源是两地 $PM_{2.5}$ 中脂肪酸的重要来源。

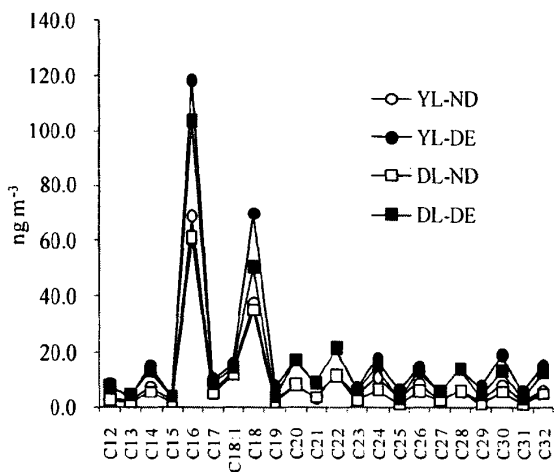


图 6-6 沙尘和非沙尘期间 YL 和 DL 两采样点 $PM_{2.5}$ 中脂肪酸的组成分布

6.3.3.3 正构烷烃

表 6-4 列出的是采样期间各站点 PM_{2.5} 中 n-alkanes 的日均浓度。

表 6-4(1) 采样期间 YL 站点 PM_{2.5} 中 n-alkanes 的日均浓度(ng m^{-3})

Date	2007-3-26	2007-3-27	2007-3-28	2007-3-29	2007-3-30	2007-3-31	2007-4-1	2007-4-2	2007-4-3	2007-4-4	2007-4-5
C14	0.5	0.4	0.4	0.6	0.7	0.6	0.4	0.4	0.5	0.4	0.5
C15	0.7	0.7	0.7	0.8	1.0	0.9	0.6	0.7	0.7	0.6	0.7
C16	0.9	0.9	0.9	1.1	1.4	1.2	0.9	0.9	1.0	0.8	1.0
C17	1.2	1.1	1.1	1.4	1.7	1.5	1.1	1.1	1.2	0.9	1.2
C18	1.6	1.5	1.5	1.9	2.4	2.1	1.5	1.5	1.7	1.3	1.7
C19	3.3	3.0	3.0	3.9	4.7	4.2	3.0	3.0	3.4	2.6	3.4
C20	7.2	6.7	6.7	8.6	10.5	9.2	6.7	6.7	7.5	5.9	7.5
C21	10.9	10.2	10.2	13.1	15.9	14.0	10.1	10.2	11.4	8.9	11.4
C22	15.8	14.7	14.8	18.9	23.1	20.3	14.6	14.8	16.5	12.9	16.5
C23	25.8	24.0	24.1	34.2	43.8	38.6	23.8	28.1	26.9	20.9	26.8
C24	30.1	28.0	28.2	31.6	36.4	33.0	27.8	24.0	31.4	24.4	31.4
C25	26.9	25.1	25.2	31.7	38.7	34.5	24.9	25.1	28.1	21.9	28.0
C26	22.0	20.5	20.6	26.9	32.6	28.2	20.4	20.6	23.0	17.9	23.0
C27	20.6	19.1	19.2	23.6	29.0	26.4	19.0	19.2	21.5	16.7	21.4
C28	16.4	15.3	15.4	18.6	22.8	21.1	15.2	15.3	17.2	13.4	17.1
C29	20.0	18.6	18.7	22.9	28.1	25.7	18.5	18.7	20.9	16.3	20.9
C30	14.1	13.1	13.2	17.7	21.4	18.1	13.0	13.2	14.7	11.5	14.7
C31	17.3	16.1	16.2	20.2	24.7	22.2	16.0	16.1	18.1	14.1	18.0
C32	12.6	11.8	11.8	14.9	18.2	16.2	11.7	11.8	13.2	10.3	13.2
C33	13.5	12.6	12.6	16.3	19.8	17.3	12.5	12.6	14.1	11.0	14.1

表 6-4(2) 采样期间 DL 站点 PM_{2.5} 中 n-alkanes 的日均浓度(ng m^{-3})

Date	2007-3-26	2007-3-27	2007-3-28	2007-3-29	2007-3-30	2007-3-31	2007-4-1	2007-4-2	2007-4-3	2007-4-4	2007-4-5
C14	0.2	0.1	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
C15	0.3	0.2	0.3	0.3	0.4	0.4	0.3	0.2	0.3	0.2	0.2
C16	0.3	0.2	0.4	0.4	0.6	0.5	0.4	0.3	0.3	0.3	0.4
C17	0.5	0.4	0.5	0.5	0.7	0.6	0.6	0.5	0.5	0.5	0.5
C18	0.6	0.6	0.8	0.8	1.0	0.8	0.7	0.6	0.7	0.7	0.6
C19	1.3	1.2	1.0	1.5	1.9	1.7	1.2	1.0	1.1	0.9	1.1
C20	2.9	2.7	1.2	3.4	4.3	3.8	2.6	2.2	2.5	2.1	2.4
C21	4.3	4.1	1.8	5.1	6.5	5.7	4.4	4.5	4.8	4.6	4.9
C22	6.3	6.0	2.8	7.4	9.4	8.2	6.8	6.1	6.7	6.5	6.7
C23	10.2	9.3	5.4	12.0	15.4	13.4	10.8	9.6	11.6	10.8	12.9
C24	11.9	10.4	5.0	14.0	18.0	15.7	12.6	11.6	11.7	12.2	14.3
C25	10.7	9.1	3.2	12.6	16.1	14.0	10.2	9.5	9.7	10.5	11.8
C26	8.7	7.1	4.2	10.3	13.2	11.5	8.4	8.7	7.3	8.7	8.2
C27	8.2	7.5	7.6	9.6	12.3	10.7	8.6	7.4	6.5	6.8	7.6
C28	6.5	5.4	6.8	7.7	9.8	8.6	6.8	6.0	5.8	6.0	6.7
C29	7.9	6.2	8.9	9.3	11.9	10.4	7.2	7.0	7.6	7.4	7.3
C30	5.6	4.9	6.2	6.6	8.4	7.3	5.5	5.6	5.1	5.6	6.3
C31	6.9	6.3	7.8	8.1	10.3	9.0	6.7	6.6	7.5	7.0	7.2
C32	5.0	4.2	4.9	5.9	7.5	6.6	5.5	4.4	4.9	4.4	4.3
C33	5.4	5.1	5.4	6.3	8.1	7.0	7.3	5.0	5.9	5.8	5.9

表 6-4(3) 采样期间 BNU 站点 PM_{2.5} 中 n-alkanes 的日均浓度(ng m⁻³)

Date	2007-3-26	2007-3-27	2007-3-28	2007-3-29	2007-3-30	2007-3-31	2007-4-1	2007-4-2	2007-4-3	2007-4-4	2007-4-5
C14	0.2	0.2	0.3	0.3	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2
C15	0.4	0.3	0.4	0.4	0.3	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
C16	0.5	0.5	0.5	0.5	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
C17	0.6	0.6	0.7	0.6	0.6	0.6	0.7	0.6	0.7	0.6	0.6
C18	0.9	0.8	0.9	0.9	0.8	0.9	0.9	0.9	1.0	0.9	0.8
C19	1.7	1.5	1.8	1.8	1.5	1.7	1.8	1.8	1.9	1.8	1.7
C20	3.9	3.6	4.1	3.9	3.4	3.8	4.1	4.0	4.2	4.0	3.7
C21	5.9	4.6	6.2	5.9	5.2	5.4	6.2	6.1	6.4	6.1	5.6
C22	8.5	6.7	9.0	8.6	7.5	7.9	8.9	8.8	9.3	8.8	8.2
C23	13.8	15.0	14.6	13.9	12.2	14.5	14.5	14.3	15.2	14.3	13.3
C24	16.2	11.3	17.0	16.3	14.3	14.4	17.0	16.7	17.7	16.7	15.5
C25	14.4	12.8	15.2	14.6	12.8	13.9	15.2	14.9	15.8	15.0	13.9
C26	11.8	11.3	12.5	11.9	10.5	11.7	12.4	12.2	13.0	12.3	11.4
C27	11.0	10.5	11.6	11.1	9.8	10.9	11.6	11.4	12.1	11.4	10.6
C28	8.8	7.2	9.3	8.9	7.8	8.3	9.3	9.1	9.7	9.2	8.5
C29	10.7	8.9	11.3	10.8	9.5	10.1	11.3	11.1	11.8	11.1	10.3
C30	7.6	7.0	8.0	7.6	6.7	7.4	8.0	7.8	8.3	7.9	7.3
C31	9.3	8.2	9.8	9.4	8.2	9.0	9.7	9.6	10.2	9.6	8.9
C32	6.8	5.8	7.2	6.8	6.0	6.5	7.1	7.0	7.4	7.0	6.5
C33	7.2	6.4	7.6	7.3	6.4	7.0	7.6	7.5	7.9	7.5	7.0

表 6-4(4) 采样期间 FDU 站点 PM_{2.5} 中 n-alkanes 的日均浓度(ng m⁻³)

Date	2007-3-26	2007-3-27	2007-3-28	2007-3-29	2007-3-30	2007-3-31	2007-4-1	2007-4-2	2007-4-3	2007-4-4	2007-4-5
C14	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4	0.7	0.4	0.3	0.3
C15	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.6	1.0	0.6	0.4	0.5
C16	0.6	0.6	0.6	0.5	0.6	0.6	0.9	1.4	0.8	0.6	0.6
C17	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	1.1	1.7	1.0	0.7	0.8
C18	1.0	1.0	1.0	0.9	1.0	1.0	1.5	2.4	1.4	1.0	1.1
C19	2.1	2.0	2.0	1.9	2.0	1.9	3.0	4.8	2.9	2.1	2.2
C20	4.6	4.4	4.4	4.1	4.5	4.3	6.6	10.7	6.3	4.6	4.9
C21	7.0	6.7	6.7	6.3	6.9	6.1	10.1	16.2	9.6	7.0	7.4
C22	10.1	9.6	9.7	9.1	9.9	8.8	14.6	23.4	13.9	10.8	10.6
C23	19.3	18.3	15.9	14.7	16.1	16.2	25.8	41.5	24.5	14.1	17.3
C24	16.5	15.7	18.5	17.2	18.9	16.1	25.7	41.3	24.4	17.6	20.2
C25	17.3	16.4	16.6	15.4	16.9	15.7	24.8	39.9	23.6	19.6	18.1
C26	14.1	13.4	13.6	12.6	13.8	13.2	20.3	32.6	19.3	14.8	14.8
C27	13.2	12.5	12.7	11.8	12.9	12.3	18.9	30.5	18.0	12.1	13.8
C28	10.5	10.0	10.1	9.4	10.3	9.3	15.2	24.4	14.4	9.9	11.1
C29	12.8	12.2	12.3	11.4	12.5	11.4	18.4	29.7	17.5	13.3	13.5
C30	9.0	8.6	8.7	8.1	8.8	8.3	13.0	20.9	12.4	8.8	9.5
C31	11.1	10.5	10.7	9.9	10.8	10.1	15.9	25.6	15.1	10.7	11.6
C32	8.1	7.7	7.8	7.2	7.9	7.3	11.7	18.7	11.1	7.1	8.5
C33	8.7	8.2	8.3	7.7	8.5	7.8	12.4	20.0	11.8	9.1	9.1

表 6-4(5) 采样期间 XYS 站点 PM_{2.5} 中 n-alkanes 的日均浓度(ng m⁻³)

Date	2007-3-26	2007-3-27	2007-3-28	2007-3-29	2007-3-30	2007-3-31	2007-4-1	2007-4-2	2007-4-3	2007-4-4	2007-4-5
C14	0.16	0.20	0.18	0.16	0.15	0.17	0.29	0.45	0.22	0.15	0.15
C15	0.23	0.20	0.24	0.24	0.23	0.26	0.43	0.67	0.33	0.22	0.23
C16	0.31	0.26	0.32	0.32	0.31	0.35	0.58	0.90	0.44	0.30	0.31
C17	0.39	0.39	0.40	0.40	0.38	0.44	0.72	1.12	0.54	0.37	0.39
C18	0.55	0.52	0.56	0.55	0.54	0.61	1.01	1.57	0.76	0.52	0.54
C19	1.10	1.04	1.12	1.11	1.08	1.22	2.02	3.14	1.52	1.04	1.08
C20	2.43	2.47	2.48	2.46	2.38	2.71	4.47	6.96	3.37	2.31	2.40
C21	3.68	3.65	3.77	3.73	3.61	4.11	6.78	10.56	5.12	3.51	3.63
C22	5.32	4.95	5.45	5.39	5.23	6.32	10.11	15.27	7.63	5.07	5.26
C23	8.66	11.50	10.36	8.77	8.51	8.22	14.76	26.80	11.14	8.26	8.56
C24	10.12	8.29	8.88	10.25	9.94	10.28	17.81	27.12	13.44	9.65	10.00
C25	9.05	9.88	9.27	9.17	8.89	11.46	17.79	25.98	13.43	8.63	8.94
C26	7.41	8.72	7.58	7.50	7.28	8.62	13.94	21.27	10.52	7.06	7.32
C27	6.91	7.90	7.08	7.00	6.79	7.04	12.18	19.84	9.19	6.59	6.83
C28	5.53	6.21	5.66	5.60	5.43	5.79	9.87	15.87	7.45	5.27	5.46
C29	6.73	7.42	6.89	6.82	6.61	7.77	12.61	19.32	9.52	6.42	6.65
C30	4.75	5.18	4.86	4.81	4.66	5.14	8.62	13.63	6.50	4.53	4.69
C31	5.82	5.82	5.96	5.89	5.71	6.23	10.50	16.70	7.93	5.55	5.75
C32	4.25	4.25	4.35	4.31	4.18	4.17	7.36	12.20	5.55	4.05	4.20
C33	4.54	5.51	4.65	4.60	4.46	5.30	8.56	13.03	6.46	4.33	4.48

从表 6-4 可以看出,在上述 5 个站点 PM_{2.5} 中 n-alkanes 的浓度在沙尘期较非沙尘期均有不同程度的上升。其中,沙尘源区榆林(YL)和多伦(DL)地区 PM_{2.5} 中 n-alkanes 在沙尘期的浓度分别为 308.9-376.9 ng m⁻³和 222.3-306.1 ng m⁻³,非沙尘期的平均浓度分别为 212.4-273.0 ng m⁻³和 74.4-109.4 ng m⁻³,北京(BNU)和上海(FDU)地区 PM_{2.5} 中 n-alkanes 在沙尘期的浓度分别为 139.1-147.3 ng m⁻³和 229.0-387.5 ng m⁻³,非沙尘期的平均浓度分别为 123.3-153.9 ng m⁻³和 149.6-175.8 ng m⁻³,海洋站点小洋山(XYS)PM_{2.5} 中 n-alkanes 在沙尘期的浓度为 121.1-252.4 ng m⁻³,非沙尘期的平均浓度为 83.8-96.2 ng m⁻³。从各站 PM_{2.5} 中 n-alkanes 的浓度比较来看,榆林地区 n-alkanes 的浓度最高,多伦地区 n-alkanes 的浓度相对较低,因此沙尘暴的起源不同对下游城市 PM_{2.5} 中 n-alkanes 的贡献也将不同。

由上述对 5 个站点 PM_{2.5} 中多环芳烃、脂肪酸及正构烷烃的分析我们可以看出,沙尘暴发生期间气溶胶中不仅有高浓度的矿物气溶胶而且还有浓度较高的有机组分,如榆林地区 PM_{2.5} 中多环芳烃、脂肪酸及正构烷烃的浓度都非常高,这就意味着气溶胶在传输过程中携带了大量的有机污染。因沙尘源区不同,沙尘气溶胶对下游城市气溶胶中有机组分的影响也不同,北京地区受到多伦沙尘气溶胶的影响,多环芳烃浓度在沙尘期间降低,脂肪酸和正构烷烃浓度变化不大,上海地区受到榆林气溶胶的影响,在沙尘期间浓度升高。

图 6-7 展示的是 YL 和 DL 两个站点 $PM_{2.5}$ 中 n-alkanes 的组成分布。研究表明 $<C_{27}$ 的 n-alkanes 主要来自化石燃料的燃烧, 而 $\geq C_{27}$ 的正构烷烃则主要来自高等植物的排放。从图 6-7 中我们可以看出, YL 和 DL 两个站点的正构烷烃 C_{max} 为 C_{23} 或 C_{24} , 表明化石燃料的燃烧是 $PM_{2.5}$ 中正构烷烃的主要来源。

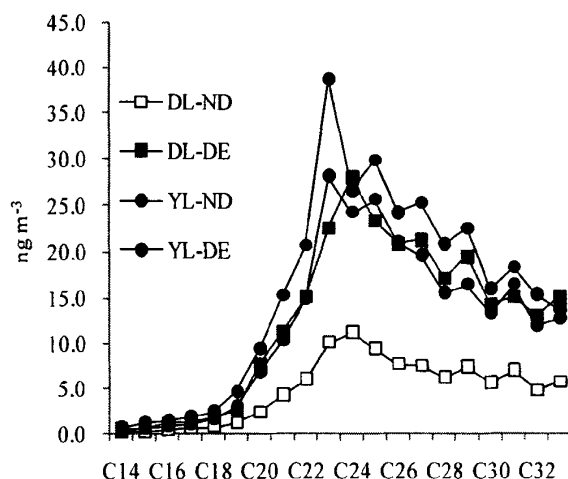


图 6-7 沙尘和非沙尘期间 YL 和 DL 两站点 $PM_{2.5}$ 中正构烷烃的分布

6.4 有机气溶胶的长距离传输

通过以上的分析讨论, 我们观察到在某些沙尘源区在发生沙尘暴时, 其气溶胶中人为排放的有机污染物的浓度非常高, 如榆林地区沙尘暴发生时候, 气溶胶中多环芳烃、脂肪酸及正构烷烃的浓度都非常高。在早期关于有机气溶胶的研究中就有报道指出, 一些持久性的有机污染物, 如多环芳烃、有机氯农药等会随着气溶胶的长距离传输输送到下游较远的地区, 甚至有的可以抵达北极地区。因此在我国西北部的榆林和多伦地区发生沙尘暴时, 高浓度的有机污染物可能随着沙尘的传输而被输送到沙尘传输的下风向地区, 并可能在这些地区沉降造成当地更严重的污染, 因此我们有必要讨论这样的问题: 沙尘的传输路径是什么? 在沙尘暴中观察到的这些沙尘传输经过的城市大气中那些有机污染物是来自于本地的排放还是沙尘的长距离传输? 哪个是主要的贡献源?

PAHs 在长距离传输中的浓度变化受到很多因素的影响, 比如: PAHs 的降解、沉降、挥发以及相关的气象因子。然而由于半挥发性的 4 环 PAHs 存在与气-固

两相并不断进行相互转化,而5环和6环的PAHs则主要为颗粒态,因此4环PAHs与5环、6环PAHs在大气中的环境行为不同。有研究表明在大气中颗粒态的PAHs较半挥发性的PAHs要更容易发生降解和沉降,因此其清除速率要高于那些存在于气-固两相的PAHs。有文献报道在北极的三个采样点发现的PAHs其成分谱中主要是一些分子量较小的3环、4环PAHs,如Phe, Flu, Chry和Pyr,而大多数高分子的颗粒态5环、6环PAHs则在到达北极之前就已经从大气中清除了。

图6-8所示的是采样期间5个采样点PM_{2.5}中PAH(4)/PAH(5,6)的比值变化趋势,其中PAH(4)指Flu, Pyr, BaA和Chry, PAH(5,6)指BbF, InP, DbA, BgP, BkF和BaP。从图中我们可以看出, YL和DL采样点PM_{2.5}中PAH(4)/PAH(5,6)的比值在沙尘和非沙尘期间的范围分别是0.5-0.6和0.4-0.5, 沙尘和非沙尘期间的变化不大。而在BNU、FDU和XYS站点, PAH(4)/PAH(5,6)的比值在沙尘期间明显高于非沙尘期间, 通过上面的分析我们可以判定, 在沙尘期间北京和上海的PAHs受到了沙尘气溶胶长距离传输的影响, 5-6环PAHs在传输途中的损失多于4环PAHs, 因而造成了北京和上海两地PAH(4)/PAH(5,6)的比值在沙尘期间上升。该结果与与Simoneit^[136]等人的结论一致, 这也进一步说明了沙尘气溶胶的长距离传输对有机气溶胶组成的影响。

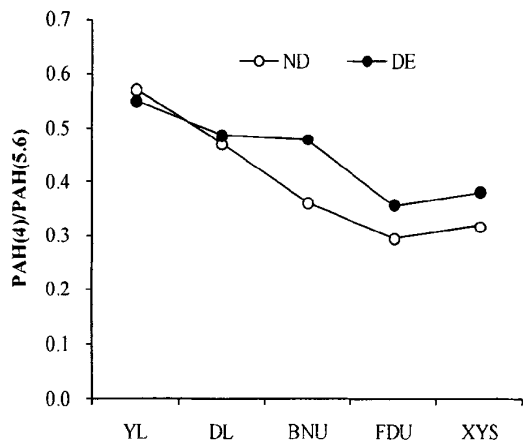


图 6-8 沙尘和非沙尘期间 PM_{2.5} 中 PAH(4)/PAH(5,6)

在采样期间,气溶胶中的 PAHs、脂肪酸及正构烷烃的浓度受到颗粒物排放、沙尘颗粒物沉降以及传输和稀释等作用的影响。因此我们比较了 PAHs、脂肪酸及正构烷烃的浓度与颗粒物浓度的比值 $\text{PAHs}/\text{PM}_{2.5}$, $\text{FAs}/\text{PM}_{2.5}$ 和 $\text{n-alkanes}/\text{PM}_{2.5}$, 即细颗粒物上载带的 PAHs、脂肪酸及正构烷烃的浓度。图 6-9 所示为沙尘期间及前后 5 个采样点 $\text{PM}_{2.5}$ 中 PAHs、脂肪酸及正构烷烃的浓度及其对应的与 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度的比值。从图中我们看到 PAHs、脂肪酸及正构烷烃在沙尘源区 (YL、DL) 的变化特征基本一致, 即 PAHs、脂肪酸和正构烷烃的浓度在沙尘期间有明显上升, 但其对应的与 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度的比值在沙尘期间明显下降, 这说明虽然沙尘暴发生时矿物组分对 $\text{PM}_{2.5}$ 的贡献远高于有机组分。

沙尘暴发生时, BNU 站点 PAHs 的浓度下降明显, 而 fatty acids, n-alkanes 的浓度与非沙尘期间的浓度比较变化不大。从上述物质在 $\text{PM}_{2.5}$ 中的比值来看, 沙尘期间, BNU 站点 $\text{PAHs}/\text{PM}_{2.5}$, $\text{fatty acids}/\text{PM}_{2.5}$ 及 $\text{n-alkanes}/\text{PM}_{2.5}$ 均有较明显的下降。在 FDU 及 YYS 站点, PAHs、fatty acids 及 n-alkanes 的浓度在沙尘期间有明显上升, $\text{PAHs}/\text{PM}_{2.5}$ 和 $\text{n-alkanes}/\text{PM}_{2.5}$ 在沙尘期间有明显下降, 而 $\text{fatty acids}/\text{PM}_{2.5}$ 则在沙尘期间上升。因此北京和上海地区在沙尘期间有机气溶胶的污染特征明显不同, 这主要是因为两地沙尘气溶胶的来源和传输途径不同造成的。多伦地区的沙尘气溶胶中有机物的浓度较低, 传输距离短, 因此对北京地区气溶胶的影响以矿物组分的增加为主, 有机物的浓度变化较小, 而其在 $\text{PM}_{2.5}$ 中所占的比例下降明显。榆林地区的沙尘气溶胶中有机物的浓度较高, 传输距离长, 与沿途的污染气溶胶混合, 造成上海地区 $\text{PM}_{2.5}$ 中有机组分的明显上升。这种变化趋势在 2004 年 3 月 28~30 日, 香港 1996 年 5 月 9~10 日, 以及青岛 2002 年 3 月 20~21 日, 4 月 7~8 日的几次沙尘事件中的有机组分变化情况相同。这说明在这些沙尘事件中, 从沙尘源区或者传输途中长距离传输来的污染物可能与当地排放的污染物叠加或者混合, 因而造成了沙尘暴中污染物浓度的提高。

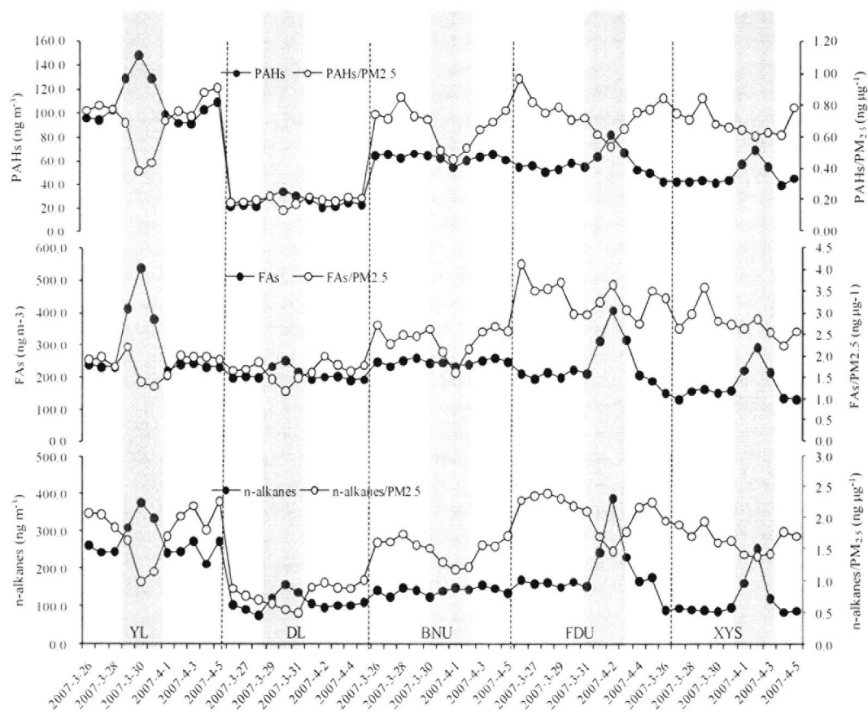


图 6-9 采样期间 PM_{2.5} 中 PAHs, fatty acids, n-alkanes 及其在 PM_{2.5} 中的比值变化

6.5 本章小结

本研究主要是采集和分析了 2007 年沙尘发生期间从沙尘源区到传输途中经过的地区 $PM_{2.5}$ 中 PAHs、脂肪酸和正构烷烃。在北京和上海地区我们发现在非沙尘期间 $PM_{2.5}$ 中总的 PAHs 的浓度较 80 年代测得的浓度高出几倍,这说明北京、上海在这 20 多年的发展中,随着经济和交通的不断发展,PAHs 的污染在不断加剧。在非沙尘期间沙尘源区的 YL 采样点的 PAHs、脂肪酸及正构烷烃的浓度最高,这主要是受到榆林地区三个大型煤矿的采矿及燃烧等污染的严重影响导致的。通过比较 5 个采样点的 PAHs 的污染特征及特征比值发现,这些地区都表现出煤炭燃烧和交通污染的特征,即煤炭和交通排放源成为城市中 PAHs 的主要来源。在 DL 和 YL 地区 $PM_{2.5}$ 中高浓度的油酸说明烹调源是当地大气中脂肪酸的主要贡献源。

本次沙尘暴起沙范围广,影响范围大,北京和上海地区均受到了沙尘的长距离传输的影响。北京受到来自多伦地区的沙尘气溶胶的影响, $PM_{2.5}$, OC 及 EC 的浓度在沙尘期间有明显的上升,PAHs、fatty acids 及 n-alkanes 的浓度在沙尘期间变化不大或有所下降 (PAHs),这主要由于多伦本地气溶胶中有机物浓度低,矿物组分高的特点决定的。上海受到来自多伦和榆林地区沙尘气溶胶的影响, $PM_{2.5}$ 、OC、EC 及 SEOC 各组分在沙尘期间的浓度有较大幅度的上升,这是因为榆林本地的沙尘气溶胶中有机组分的浓度较高,其在传输过程中途径一些污染较严重的城市与污染气溶胶混合,最后传输到上海,增加了上海 $PM_{2.5}$ 中有机组分的浓度。沙尘期间,BNU、FDU 及 XYS 站点 PAH(4)/PAH(5,6)比值的上升进一步说明了沙尘气溶胶的长距离传输对北京和上海地区有机气溶胶组分的影响。

第七章 结论和展望

7.1 本研究的主要内容及研究成果

本研究针对我国城市大气环境中有机气溶胶的污染情况进行了以下几个方面的研究和分析：上海市有机气溶胶的污染特征及其源解析；上海市灰霾的形成机制及有机气溶胶对灰霾形成的影响；沙尘发生期间，有机气溶胶的长距离传输及有机组分在传输途中的浓度变化特征等。

7.1.1 上海市有机气溶胶的污染特征及其源解析

1. 2006-2009 年，上海市城区 $PM_{2.5}$ 的年均浓度为 $43.5-59.3 \mu g m^{-3}$ ，2006-2008 年，小洋山 $PM_{2.5}$ 的年均浓度为 $33.1-48.0 \mu g m^{-3}$ ；碳质组分是上海市 $PM_{2.5}$ 的重要组分，在城区和小洋山分别占 $PM_{2.5}$ 质量的 17.5-33.2% 和 11.1-22.1%，其中有机碳占总碳的 60% 以上。上海市碳质气溶胶的空间差异性表现在：（1）城区 $PM_{2.5}$ 中碳质组分的相对含量（ $TC/PM_{2.5}$ ）高于小洋山；（2）小洋山 $PM_{2.5}$ 在夏季和秋季具有明显的海盐气溶胶特性，即碳质组分相对含量低，而城区 $PM_{2.5}$ 中碳质组分的相对含量（ $TC/PM_{2.5}$ ）则夏季高于冬季。
2. 源解析结果表明，2006 年上海市城区 $PM_{2.5}$ 有大约 57% 来自工业排放和机动车尾气，大约 21% 来自道路扬尘和气溶胶的中长距离传输，大约 7% 来自垃圾焚烧和生物质燃烧。利用 CMB 模型对有机碳进行源解析，结果表明机动车尾气是 $PM_{2.5}$ 中 OC 的主要来源，其在夏季和冬季对总 OC 的贡献率平均值分别为 30.7% 和 40.6%，其次为煤炭燃烧。
3. 系统分析了上海市 $PM_{2.5}$ 中溶剂可萃取性有机物（Solvent Extractable Organic Compounds, SEOC）的污染特征、时空分布及来源，首次揭示了洋山深水港及上海市城区污染气溶胶对小洋山地区 $PM_{2.5}$ 中 SEOC 组分的影响。
4. 2007-2009 小洋山地区 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 的年均浓度呈逐年上升的趋势，PAHs 中 Phe、Flu、Pyr 及 BbF 的相对含量较高，呈现出典型的柴油燃烧副产物特征，表明洋山深水港进出港口船舶及运输车辆的增加，是造成小洋山 PAHs 浓度上升的主要原因。利用多环芳烃、脂肪酸特征比值及正构烷烃 CPI 值对 SEOC 进行源解析，结果表明，机动车尾气和工业燃煤是上海市 $PM_{2.5}$ 中 SEOC 的主要本地源，北方污染气溶胶的长距离传输对冬季和春季上海市 $PM_{2.5}$ 中 SEOC 有重要贡献。

第七章 结论和展望

7.1 本研究的主要内容及研究成果

本研究针对我国城市大气环境中有机气溶胶的污染情况进行了以下几个方面的研究和分析：上海市有机气溶胶的污染特征及其源解析；上海市灰霾的形成机制及有机气溶胶对灰霾形成的影响；沙尘发生期间，有机气溶胶的长距离传输及有机组分在传输途中的浓度变化特征等。

7.1.1 上海市有机气溶胶的污染特征及其源解析

1. 2006-2009 年，上海市城区 $PM_{2.5}$ 的年均浓度为 $43.5-59.3 \mu g m^{-3}$ ，2006-2008 年，小洋山 $PM_{2.5}$ 的年均浓度为 $33.1-48.0 \mu g m^{-3}$ ；碳质组分是上海市 $PM_{2.5}$ 的重要组分，在城区和小洋山分别占 $PM_{2.5}$ 质量的 17.5-33.2% 和 11.1-22.1%，其中有机碳占总碳的 60% 以上。上海市碳质气溶胶的空间差异性表现在：（1）城区 $PM_{2.5}$ 中碳质组分的相对含量（ $TC/PM_{2.5}$ ）高于小洋山；（2）小洋山 $PM_{2.5}$ 在夏季和秋季具有明显的海盐气溶胶特性，即碳质组分相对含量低，而城区 $PM_{2.5}$ 中碳质组分的相对含量（ $TC/PM_{2.5}$ ）则夏季高于冬季。
2. 源解析结果表明，2006 年上海市城区 $PM_{2.5}$ 有大约 57% 来自工业排放和机动车尾气，大约 21% 来自道路扬尘和气溶胶的中长距离传输，大约 7% 来自垃圾焚烧和生物质燃烧。利用 CMB 模型对有机碳进行源解析，结果表明机动车尾气是 $PM_{2.5}$ 中 OC 的主要来源，其在夏季和冬季对总 OC 的贡献率平均值分别为 30.7% 和 40.6%，其次为煤炭燃烧。
3. 系统分析了上海市 $PM_{2.5}$ 中溶剂可萃取性有机物（Solvent Extractable Organic Compounds, SEOC）的污染特征、时空分布及来源，首次揭示了洋山深水港及上海市城区污染气溶胶对小洋山地区 $PM_{2.5}$ 中 SEOC 组分的影响。
4. 2007-2009 小洋山地区 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 的年均浓度呈逐年上升的趋势，PAHs 中 Phe、Flu、Pyr 及 BbF 的相对含量较高，呈现出典型的柴油燃烧副产物特征，表明洋山深水港进出港口船舶及运输车辆的增加，是造成小洋山 PAHs 浓度上升的主要原因。利用多环芳烃、脂肪酸特征比值及正构烷烃 CPI 值对 SEOC 进行源解析，结果表明，机动车尾气和工业燃煤是上海市 $PM_{2.5}$ 中 SEOC 的主要本地源，北方污染气溶胶的长距离传输对冬季和春季上海市 $PM_{2.5}$ 中 SEOC 有重要贡献。

7.1.2 有机气溶胶对灰霾形成的影响机制

1. 本研究共分析了发生在 2006-2007 年的 6 次严重的灰霾污染事件，其中包括发生在 2007 年 1 月 19 日上海市自 2001 年以来最严重的一次灰霾事件。在灰霾发生期间 OC、EC 及溶剂可萃取性有机物浓度均有不同程度的上升。
2. 从气溶胶的组成来看，有机物在灰霾和非灰霾期间在 $PM_{2.5}$ 中的浓度最高，其次为硫酸盐和硝酸盐，冬季和春季期 $PM_{2.5}$ 中三种物质的浓度均高于夏季和秋季。发生在冬季的灰霾，有机物和硫酸盐的浓度在灰霾和非灰霾期间变化幅度都比较大，说明灰霾是两者共同作用的结果， $PM_{2.5}$ 中高浓度硫酸盐、硝酸盐的生成已经成为上海市冬季灰霾形成的主要机制之一，而夏季和秋季灰霾中，有机物浓度的变化较硫酸盐更大，这说明有机物是夏季和秋季灰霾的主要影响因素。

7.1.3 沙尘期间有机气溶胶的长距离传输及污染特征

1. 本研究主要是采集和分析了 2007 年沙尘发生期间从沙尘源区到传输途中经过的地区 $PM_{2.5}$ 中 PAHs、脂肪酸和正构烷烃。通过比较 5 个采样点的 PAHs 的污染特征及特征比值发现，这些地区都表现出煤炭燃烧和交通污染的特征，即煤炭和交通排放源成为城市中 PAHs 的主要来源。在 DL 和 YL 地区 $PM_{2.5}$ 中高浓度的油酸说明烹调源是当地大气中脂肪酸的主要贡献源。
2. 在沙尘发生时，5 个站点 $PM_{2.5}$ 中 PAHs、脂肪酸及正构烷烃的浓度都有不同程度的上升，这说明当下游城市受到沙尘暴的影响时，不仅矿物气溶胶的浓度会增加，有机气溶胶的浓度也可能增加。
3. 用 PAH(4)/PAH(5,6)比值来作为评估气溶胶中 PAHs 来源的示踪物，在 BNU 站点沙尘气溶胶中较高的 PAH(4)/PAH(5,6)比值说明北京地区的部分 PAHs 来自气溶胶的长距离传输，而在上海地区 PAH(4)/PAH(5,6)比值在沙尘期间和非沙尘期间基本相当，说明局地排放源是当地气溶胶中 PAHs 的主要来源。

7.2 未来研究展望

由于有机气溶胶的组成非常复杂,受到分析方法的限制,对一些痕量的有机物检测比较困难,因此目前大气中已经鉴别出来的有机物约为上百种,其质量仅占有机组分的 10~15%。而在这些有机物中有很多物质是对人体健康有严重危害的物质,因此就需要我们用更先进的方法更准确检测更多的有机物并掌握这些有机物的环境行为、来源以及分布。本研究在前人研究的基础上,详细分析了气溶胶中 OC、EC、PAHs、脂肪酸及正构烷烃的浓度分布、污染特征及环境行为。然而,对于大气环境中尤其是气溶胶中的有机物还有很多方面需要长期的深入研究。基于本博士课题的研究,希望能在以下几方面做进一步的研究:

1. 通过先进的分析仪器及分析方法鉴别更多的有机物,尤其是对更多的有机示踪物进行定性和定量分析。
2. 进一步了解大气中挥发性、半挥发性以及非挥发性有机物之间的气-固转化特征及其转化机理,结合烟雾箱研究,对一些重要的有机气溶胶进行分子水平的研究,进一步解释在大气环境中气溶胶中有机物的演化及其对气候变化的影响。
3. 增加多粒径颗粒物采样以及针对特殊污染天气的在线监测,更深入的了解有机气溶胶对区域气候及污染的影响机制,特别是对灰霾形成的影响机制。
4. 通过积累大量的气溶胶有机物数据,建立完备的有机气溶胶成份谱,并引入模式研究。模式研究是目前气溶胶研究的热点领域,但受到源排放清单的限制,模式研究的结果通常与实际结果存在误差,因此通过将现场观测与模式研究结合的方式可以更好地评估模式研究的准确性,并对模式研究的发展提供数据支持。

参考文献

- [1] Seinfeld, J.H. and S.N.S.N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change* [J]. John Wiley and Sons: New York, 1998.
- [2] Legrand, C., The isothermal haze chamber with discontinuous flow: a new experimental device for CCN measurements at low supersaturation [J]. *Atmospheric Research*, 2000, 54(4): 263-277.
- [3] Huff Hartz, K.E., J.E. Tischuk, M.N. Chan, C.K. Chan, N.M. Donahue, and S.N. Pandis, Cloud condensation nuclei activation of limited solubility organic aerosol [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(4): 605-617.
- [4] Kanakidou, M., J.H. Seinfeld, S.N. Pandis, I. Barnes, F.J. Dentener, M.C. Facchini, R. Van Dingenen, B. Ervens, A. Nenes, and C.J. Nielsen, Organic aerosol and global climate modelling: a review [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2005, 5: 5.
- [5] Novakov, T. and J.E. Penner, Large Contribution of Organic Aerosols to Cloud-condensation Nuclei Concentrations [J]. *Nature*, 1993, 365: 323-365.
- [6] Radzi bin Abas, M., D.R. Oros, and B.R.T. Simoneit, Biomass burning as the main source of organic aerosol particulate matter in Malaysia during haze episodes [J]. *Chemosphere*, 2004, 55(8): 1089-1095.
- [7] 张保安, 钱公望, 中国灰霾历史渊源和现状分析 [J]. *环境与可持续发展*, 2007, 1: 56-58.
- [8] Fu, Q., G. Zhuang, J. Wang, C. Xu, K. Huang, J. Li, B. Hou, T. Lu, and D.G. Streets, Mechanism of formation of the heaviest pollution episode ever recorded in the Yangtze River Delta, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(9): 2023-2036.
- [9] Requejo, A.G., R. Sassen, T. McDonald, G. Denoux, M.C. Kennicutt, and J.M. Brooks, Polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH) as indicators of the source and maturity of marine crude oils [J]. *Organic Geochemistry*, 24(10-11): 1017-1033.
- [10] Menzie, C.A. and B.B. Potocki, Exposure to carcinogenic PAHs in the environment [J]. *Environment Science & Technology*, 1992, 27(7): 1278-1284.
- [11] Ho, K.F., S.C. Lee, C.K. Chan, J.C. Yu, J.C. Chow, and X.H. Yao, Characterization of chemical species in PM_{2.5} and PM₁₀ aerosols in Hong Kong [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37(1): 31-39.
- [12] Husain, L., V.A. Dutkiewicz, A.J. Khan, and B.M. Ghauri, Characterization of carbonaceous aerosols in urban air [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41(32): 6872-6883.
- [13] Kourtchev, I., J. Warnke, W. Maenhaut, T. Hoffmann, and M. Claeys, Polar organic marker compounds in PM_{2.5} aerosol from a mixed forest site in western Germany [J]. *Chemosphere*,

2008, 73(8): 1308-1314.

[14] Lun, X., A. Takami, T. Miyoshi, and S. Hatakeyama, Characteristic of organic aerosol in a remote area of Okinawa Island [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, 21(10): 1371-1377.

[15] Wolff, G.T., M.S. Ruthkosky, D.P. Stroup, and P.E. Korsog, A characterization of the principal PM10 special in Claremont (summer) and Long Beach (fall) during SCAQS. [J]. *Atmospheric Environment*, 1991, 25A: 2173-2186.

[16] Yang, H., J.Z. Yu, S.S.H. Ho, J. Xu, W.-S. Wu, C.H. Wan, X. Wang, X. Wang, and L. Wang, The chemical composition of inorganic and carbonaceous materials in PM2.5 in Nanjing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39(20): 3735-3749.

[17] Duan, J., J. Tan, D. Cheng, X. Bi, W. Deng, G. Sheng, J. Fu, and M.H. Wong, Sources and characteristics of carbonaceous aerosol in two largest cities in Pearl River Delta Region, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41(14): 2895-2903.

[18] Seguel A, R., R.G.E. Morales S, and M.A. Leiva G, Estimations of primary and secondary organic carbon formation in PM2.5 aerosols of Santiago City, Chile [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, 43(13): 2125-2131.

[19] Yu, S., R.L. Dennis, P.V. Bhawe, and B.K. Eder, Primary and secondary organic aerosols over the United States: estimates on the basis of observed organic carbon (OC) and elemental carbon (EC), and air quality modeled primary OC/EC ratios [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38(31): 5257-5268.

[20] Kim Oanh, N.T., W. Thiansathit, T.C. Bond, R. Subramanian, E. Winijkul, and I. Paw-armart, Compositional characterization of PM2.5 emitted from in-use diesel vehicles [J]. *Atmospheric Environment*, 44(1): 15-22.

[21] Park, S.S., M.-S. Bae, J.J. Schauer, Y.J. Kim, S. Yong Cho, and S. Jai Kim, Molecular composition of PM2.5 organic aerosol measured at an urban site of Korea during the ACE-Asia campaign [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(22): 4182-4198.

[22] Park, S.S., Y.J. Kim, and K. Fung, PM2.5 carbon measurements in two urban areas: Seoul and Kwangju, Korea [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36(8): 1287-1297.

[23] Rogge, W.F., L.M. Hildemann, M.A. Mazurek, G.R. Cass, and B.R.T. Simoneit, Sources of fine organic aerosol: 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavyduty diesel trucks [J]. *Environment Science & Technology*, 1993, 27: 636-651.

[24] Dutkiewicz, V.A., S. Qureshi, L. Husain, J.J. Schwab, and K.L. Demerjian, Elemental composition of PM2.5 aerosols in Queens, New York: Evaluation of sources of fine-particle mass [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(Supplement 2): 347-359.

[25] He, L.-Y., M. Hu, X.-F. Huang, Y.-H. Zhang, and X.-Y. Tang, Seasonal pollution

- characteristics of organic compounds in atmospheric fine particles in Beijing [J]. *Science of The Total Environment*, 2006, 359(1-3): 167-176.
- [26] Lewtas, J., Air pollution combustion emissions: Characterization of causative agents and mechanisms associated with cancer, reproductive, and cardiovascular effects [J]. *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*, 636(1-3): 95-133.
- [27] Tsapakis, M., E. Lagoudaki, E.G. Stephanou, I.G. Kavouras, P. Koutrakis, P. Oyola, and D. von Baer, The composition and sources of PM_{2.5} organic aerosol in two urban areas of Chile [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36(23): 3851-3863.
- [28] Hong, S.B., D.S. Kim, S.Y. Ryu, Y.J. Kim, and J.H. Lee, Chemical characteristics of PM_{2.5} ions measured by a semicontinuous measurement system during the fall season at a suburban site, Gwangju, Korea [J]. *Atmospheric Research*, 2008, 89(1-2): 62-75.
- [29] Leithead, A., S.-M. Li, R. Hoff, Y. Cheng, and J. Brook, Levoglucosan and dehydroabietic acid: Evidence of biomass burning impact on aerosols in the Lower Fraser Valley [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(15): 2721-2734.
- [30] Wang, Y., G. Zhuang, S. Chen, Z. An, and A. Zheng, Characteristics and sources of formic, acetic and oxalic acids in PM_{2.5} and PM₁₀ aerosols in Beijing, China [J]. *Atmospheric Research*, 2007, 84(2): 169-181.
- [31] Edney, E.O., T.E. Kleindienst, T.S. Conner, C.D. McIver, E.W. Corse, and W.S. Weathers, Polar organic oxygenates in PM_{2.5} at a southeastern site in the United States [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37(28): 3947-3965.
- [32] Edney, E.O., T.E. Kleindienst, M. Jaoui, M. Lewandowski, J.H. Offenberg, W. Wang, and M. Claeys, Formation of 2-methyl tetrols and 2-methylglyceric acid in secondary organic aerosol from laboratory irradiated isoprene/NOX/SO₂/air mixtures and their detection in ambient PM_{2.5} samples collected in the eastern United States [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39(29): 5281-5289.
- [33] Hou, X., G. Zhuang, Y. Sun, and Z. An, Characteristics and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and fatty acids in PM_{2.5} aerosols in dust season in China [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(18): 3251-3262.
- [34] Kim, Y.P., K.C. Moon, S.G. Shim, J.H. Lee, J.Y. Kim, K. Fung, G.R. Carmichael, C.H. Song, C.H. Kang, H.K. Kim, and C.B. Lee, Carbonaceous species in fine particles at the background sites in Korea between 1994 and 1999 [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, 34(29-30): 5053-5060.
- [35] Lee, H.S. and B.-W. Kang, Chemical characteristics of principal PM_{2.5} species in Chongju, South Korea [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35(4): 739-746.

- [36] Park, S.S., Y.J. Kim, and K. Fung, Characteristics of PM_{2.5} carbonaceous aerosol in the Sihwa industrial area, Korea [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35(4): 657-665.
- [37] Cao, J.J., S.C. Lee, K.F. Ho, X.Y. Zhang, S.C. Zou, K. Fung, J.C. Chow, and J.G. Watson, Characteristics of carbonaceous aerosol in Pearl River Delta Region, China during 2001 winter period [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37(11): 1451-1460.
- [38] Cao, G, X. Zhang, and F. Zheng, Inventory of black carbon and organic carbon emissions from China [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(34): 6516-6527.
- [39] Handa, D., H. Nakajima, T. Arakaki, H. Kumata, Y. Shibata, and M. Uchida, Radiocarbon analysis of BC and OC in PM₁₀ aerosols at Cape Hedo, Okinawa, Japan, during long-range transport events from East Asian countries [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, In Press, Corrected Proof.
- [40] IPCC, International Panel on Climate Change. *Climate Change: The IPCC Scientific Assessment*; Houston, J.T., Jenkins, G.J., Eds., [J]. University Press: Cambridge, England, 1990.
- [41] IPCC, International Panel on Climate Change. *Climate Change 1992: The supplementary Report to the IPCC Scientific Assessment* [J]. University Press: Cambridge, England, 1992.
- [42] Wang, Y., G. Zhuang, X. Zhang, K. Huang, C. Xu, A. Tang, J. Chen, and Z. An, The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of PM_{2.5} and TSP aerosol in Shanghai [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(16): 2935-2952.
- [43] Jacobson, M.J., Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols [J]. *Nature*, 2001, 409(6821): 695-697.
- [44] Menon, S., J. Hansen, L. Nazarenko, and Luo.Y, Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols [J]. *Science*, 2002, 297: 2250-2253.
- [45] Husar, R.B., J.D. Husar, and L. Martin, Distribution of continental surface aerosol extinction based on visual range data [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, 34(29-30): 5067-5078.
- [46] Park, R.J., D.J. Jacob, N. Kumar, and R.M. Yantosca, Regional visibility statistics in the United States: Natural and transboundary pollution influences, and implications for the Regional Haze Rule [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(28): 5405-5423.
- [47] Tao, J., K.-F. Ho, L. Chen, L. Zhu, J. Han, and Z. Xu, Effect of chemical composition of PM_{2.5} on visibility in Guangzhou, China, 2007 spring [J]. *Particuology*, 2009, 7(1): 68-75.
- [48] 李学彬, 官纯文, 徐青山, 魏合理, 气溶胶细粒子与能见度的相关性 [J]. *光学精密工程*, 2008, 16(7): 1178-1180.
- [49] Satsumabayashi, H., H. Kurita, Y.-S. Chang, G.R. Carmichael, and H. Ueda, Photochemical formations of lower aldehydes and lower fatty acids under long-range transport in central Japan [J]. *Atmospheric Environment*, 1995, 29(2): 255-266.

- [50] Steinnes, E., R.O. Allen, H.M. Petersen, J.P. Ramb, and P. Varskog, Evidence of large scale heavy-metal contamination of natural surface soils in Norway from long-range atmospheric transport [J]. *Science of The Total Environment*, 1997, 205(2-3): 255-266.
- [51] van Pul, W.A.J., F.A.A.M. de Leeuw, J.A. van Jaarsveld, M.A. van der Gaag, and C.J. Sliggers, The potential for long-range transboundary atmospheric transport [J]. *Chemosphere*, 1998, 37(1): 113-141.
- [52] Vana, M., E. Tamm, and M. Viil, Experimental study of the air pollution transport by synchronised monitoring of atmospheric aerosols [J]. *Atmospheric Environment*, 1999, 33(28): 4615-4628.
- [53] Raghavendra Kumar, K., K. Narasimhulu, G. Balakrishnaiah, B. Suresh Kumar Reddy, K. Rama Gopal, R.R. Reddy, K.K. Moorthy, and S. Suresh Babu, Size segregated mass concentration and size distribution of near surface aerosols over a tropical Indian semi-arid station, Anantapur: Impact of long range transport [J]. *Science of The Total Environment*, 2009, 407(21): 5589-5604.
- [54] Cao, J., S. Lee, K. Ho, S. Zou, X. Zhang, and J. Pan, Spatial and seasonal distributions of atmospheric carbonaceous aerosols in pearl river delta region, china [J]. *China Particuology*, 2003, 1(1): 33-37.
- [55] Xu, D., M. Dan, Y. Song, Z. Chai, and G. Zhuang, Concentration characteristics of extractable organohalogens in PM_{2.5} and PM₁₀ in Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39(22): 4119-4128.
- [56] Wang, X., X. Bi, G. Sheng, and J. Fu, Hospital indoor PM₁₀/PM_{2.5} and associated trace elements in Guangzhou, China [J]. *Science of The Total Environment*, 2006, 366(1): 124-135.
- [57] Feng, J., M. Hu, C.K. Chan, P.S. Lau, M. Fang, L. He, and X. Tang, A comparative study of the organic matter in PM_{2.5} from three Chinese megacities in three different climatic zones [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(21): 3983-3994.
- [58] Senlin, L., Y. Zhenkun, C. Xiaohui, W. Minghong, S. Guoying, F. Jiamo, and D. Paul, The relationship between physicochemical characterization and the potential toxicity of fine particulates (PM_{2.5}) in Shanghai atmosphere [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(31): 7205-7214.
- [59] IPCC, International Panel on Climate Change. *Climate Change 1992: the Supplementary Report to the IPCC Scientific Assessment* [J]. University Press: Cambridge, England, 2001.
- [60] 程元恺, 致癌多环芳烃[M]. 1980, 北京: 人民卫生出版社.
- [61] 主编, H.伊., 赵炳成, 王. 译, 环境样品汇总多环芳烃分析[M]. Vol. 1-12. 1984, 北京: 人民卫生出版社.
- [62] 唐孝炎, 李金龙, 栗欣, and 陈旦华, 大气环境化学. 1991, 北京: 高等教育出版社.

- [63] Janerich, D.T. and W.D. Thompson, Lung cancer and exposure to tobacco smoke in the household [J]. *New England Journal of Medicine*, 1990, 323: 632-636.
- [64] Wegesser, T.C. and J.A. Last, Mouse lung inflammation after instillation of particulate matter collected from a working dairy barn [J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2009, 236(3): 348-357.
- [65] Feng, J., C.K. Chan, M. Fang, M. Hu, L. He, and X. Tang, Characteristics of organic matter in PM_{2.5} in Shanghai [J]. *Chemosphere*, 2006, 64(8): 1393-1400.
- [66] Li, H., J. Feng, G. Sheng, L. Senlin, J. Fu, P.a. Peng, and R. Man, The PCDD/F and PBDD/F pollution in the ambient atmosphere of Shanghai, China [J]. *Chemosphere*, 2008, 70(4): 576-583.
- [67] Feng, Y., Y. Chen, H. Guo, G. Zhi, S. Xiong, J. Li, G. Sheng, and J. Fu, Characteristics of organic and elemental carbon in PM_{2.5} samples in Shanghai, China [J]. *Atmospheric Research*, 2009, 92(4): 434-442.
- [68] Pkhalagov, Y.A., V.N. Uzhegov, and N.N. Shchelkanov, On the variability of aerosol extinction in arid haze [J]. *Journal of Aerosol Science*, 1997, 28(Supplement 1): S245-S246.
- [69] Tan, J., J. Duan, K. He, Y. Ma, F. Duan, Y. Chen, and J. Fu, Chemical characteristics of PM_{2.5} during a typical haze episode in Guangzhou [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, 21(6): 774-781.
- [70] Tan, J.-H., J.-C. Duan, D.-H. Chen, X.-H. Wang, S.-J. Guo, X.-H. Bi, G.-Y. Sheng, K.-B. He, and J.-M. Fu, Chemical characteristics of haze during summer and winter in Guangzhou [J]. *Atmospheric Research*, 2009, 94(2): 238-245.
- [71] Okada, K., M. Ikegami, Y. Zaizen, Y. Makino, J.B. Jensen, and J.L. Gras, The mixture state of individual aerosol particles in the 1997 Indonesian haze episode [J]. *Journal of Aerosol Science*, 2001, 32(11): 1269-1279.
- [72] Wang, Y., G. Zhuang, A. Tang, H. Yuan, Y. Sun, S. Chen, and A. Zheng, The ion chemistry and the source of PM_{2.5} aerosol in Beijing [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39(21): 3771-3784.
- [73] Kim, Y.J., M.J. Kim, K.H. Lee, and S.S. Park, Investigation of carbon pollution episodes using semi-continuous instrument in Incheon, Korea [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(22): 4064-4075.
- [74] Dan, M., G. Zhuang, X. Li, H. Tao, and Y. Zhuang, The characteristics of carbonaceous species and their sources in PM_{2.5} in Beijing [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38(21): 3443-3452.
- [75] 孙娟, 束炯, 鲁小琴, 段玉森, 陈见平, 上海地区气溶胶特征及 MODIS 气溶胶产品在能见度中的应用 [J]. *环境污染与防治*, 2007, 29(2): 127-131.

- [76] Wang, Y. and G. Zhuang, Modern dust storms in China: an overview journal of Arid Environments [J]. 2004, 55: 559-574.
- [77] Fang, M., M. Zheng, F. Wang, K.S. Chim, and S.C. Kot, The long-range transport of aerosols from northern China to Hong Kong - a multi-technique study [J]. Atmospheric Environment, 1999, 33(11): 1803-1817.
- [78] Chun, Y., J. Kim, J. Cheon Choi, K. On Boo, S. Nam Oh, and M. Lee, Characteristic number size distribution of aerosol during Asian dust period in Korea [J]. Atmospheric Environment, 2001, 35(15): 2715-2721.
- [79] Wang, Y., G. Zhuang, Y. Sun, and Z. An, The variation of characteristics and formation mechanisms of aerosols in dust, haze, and clear days in Beijing [J]. Atmospheric Environment, 2006, 40(34): 6579-6591.
- [80] He, K., F. Yang, Y. Ma, Q. Zhang, X. Yao, C.K. Chan, S. Cadle, T. Chan, and P. Mulawa, The characteristics of PM_{2.5} in Beijing, China [J]. Atmospheric Environment, 2001, 35(29): 4959-4970.
- [81] Duan, F., K. He, Y. Ma, Y. Jia, F. Yang, Y. Lei, S. Tanaka, and T. Okuta, Characteristics of carbonaceous aerosols in Beijing, China [J]. Chemosphere, 2005, 60(3): 355-364.
- [82] Zhang, R.-J., J.-j. Cao, S.-c. Lee, Z.-x. Shen, and K.-F. Ho, Carbonaceous aerosols in PM₁₀ and pollution gases in winter in Beijing [J]. Journal of Environmental Sciences, 2007, 19(5): 564-571.
- [83] Liu, M., S.B. Cheng, D.N. Ou, L.J. Hou, L. Gao, L.L. Wang, Y.S. Xie, Y. Yang, and S.Y. Xu, Characterization, identification of road dust PAHs in central Shanghai areas, China [J]. Atmospheric Environment, 2007, 41(38): 8785-8795.
- [84] Li, M., H. Chen, X. Yang, J. Chen, and C. Li, Direct quantification of organic acids in aerosols by desorption electrospray ionization mass spectrometry [J]. Atmospheric Environment, 2009, 43(17): 2717-2720.
- [85] Zheng, M., M. Fang, F. Wang, and K.L. To, Characterization of the solvent extractable organic compounds in PM_{2.5} aerosols in Hong Kong [J]. Atmospheric Environment, 2000, 34(17): 2691-2702.
- [86] Guo, Z.G., L.F. Sheng, J.L. Feng, and M. Fang, Seasonal variation of solvent extractable organic compounds in the aerosols in Qingdao, China [J]. Atmospheric Environment, 2003, 37(13): 1825-1834.
- [87] Hays, M.D. and R.J. Lavrich, Developments in direct thermal extraction gas chromatography-mass spectrometry of fine aerosols [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2007, 26(2): 88-102.

- [88] Shimmo, M., H. Adler, T. Hy 鰐 yl 銅 nen, K. Hartonen, M. Kulmala, and M.-L. Riekkola, Analysis of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons by on-line coupled supercritical fluid extraction-liquid chromatography-gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36(18): 2985-2995.
- [89] Pourmortazavi, S.M. and S.S. Hajimirsadeghi, Supercritical fluid extraction in plant essential and volatile oil analysis [J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1163(1-2): 2-24.
- [90] Farmer, P.B., R. Singh, B. Kaur, R.J. Sram, B. Binkova, I. Kalina, T.A. Popov, S. Garte, E. Taioli, A. Gabelova, and A. Cebulska-Wasilewska, Molecular epidemiology studies of carcinogenic environmental pollutants: Effects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental pollution on exogenous and oxidative DNA damage [J]. *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*, 2003, 544(2-3): 397-402.
- [91] Ohura, T., T. Amagai, T. Sugiyama, M. Fusaya, and H. Matsushita, Characteristics of particle matter and associated polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor air in two cities in Shizuoka, Japan [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38(14): 2045-2054.
- [92] Radzi Bin Abas, M., N.A. Rahman, N.Y.M.J. Omar, M.J. Maah, A. Abu Samah, D.R. Oros, A. Otto, and B.R.T. Simoneit, Organic composition of aerosol particulate matter during a haze episode in Kuala Lumpur, Malaysia [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38(25): 4223-4241.
- [93] Taylor, L.T., [J]. A Wiley-Interscience Publication, 1996, NY:: 181.
- [94] Shimmo, M., P. Anttila, and K. Hartonen, Identification of organic compounds in atmospheric aerosol particles by online supercritical fluid extraction-liquid chromatography-gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography*, 2004, 1022: 151-159.
- [95] Castells, P., F.J. Santos, and M.T. Galceran, Development of a sequential supercritical fluid extraction method for the analysis of nitrated and oxygenated derivatives of PAHs in urban aerosols [J]. *Journal of Chromatography*, 2003, 1010: 141-151.
- [96] Ren, Y., Q. Zhang, and J. Chen, Distribution and source of PAHs on dust collected in Shanghai [J]. *People's Republic of China. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2006, 76(3): 442-449.
- [97] Li, X., J. Zhu, P. Guo, J. Wang, Z. Qiu, R. Lu, H. Qiu, M. Li, D. Jiang, Y. Li, and G. Zhang, Preliminary studies on the source of PM10 aerosol particles in the atmosphere of Shanghai City by analyzing single aerosol particles [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2003, 210: 412-417.
- [98] Ren, W., Y. Zhong, J. Meligrana, B. Anderson, W.E. Watt, J. Chen, and H.-L. Leung, Urbanization, land use, and water quality in Shanghai 1947-1996 [J]. *Environment International*, 2003, 29: 649- 659.

- [99] Ye, S., W. Zhou, J. Song, B. Peng, D. Yuan, Y. Lu, and P. Qi, toxicity and health effects of vehicle emissions in Shanghai [J]. *Atmospheric Environment*, 1999, 34: 419-429.
- [100] Brunekreef, B. and D.W. Dockery, Epidemiological studies of short-term effects of low levels of major ambient air pollution components [J]. *Environmental Health Perspectives*, 1995, 103(2): 3-14.
- [101] Shen, S., Y. Qin, Z. Cao, J. Shang, Y. Liu, X. Yang, Y. Deng, J. Huang, Z. Fu, and X. Song, Indoor air pollution and pulmonary function in children [J]. *Biomedical and Environmental Sciences*, 1992, 5: 136-141.
- [102] He, L.-Y., M. Hu, X.-F. Huang, Y.-H. Zhang, B.-D. Yu, and D.-Q. Liu, Chemical characterization of fine particles from on-road vehicles in the Wutong tunnel in Shenzhen, China [J]. *Chemosphere*, 2006, 62(10): 1565-1573.
- [103] Ye, B., X. Ji, H. Yang, X. Yao, C.K. Chan, S.H. Cadle, T. Chan, and P.A. Mulawa, Concentration and chemical composition of PM_{2.5} in Shanghai for a 1-year period [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37(4): 499-510.
- [104] Jouraeva, V.A., D.L. Johnson, J.P. Hassett, D.J. Nowak, N.A. Shipunova, and D. Barbarossa, Role of sooty mold fungi in accumulation of fine-particle-associated PAHs and metals on deciduous leaves [J]. *Environmental Research*, 2006, 102(3): 272-282.
- [105] Raizenne, M., L.M. Neas, A.L. Damokosh, D.W. Dockery, J.D. Spengler, P. Koutrakis, J.H. Ware, and F.E. Speizer, The effects of acid aerosols on North American children: pulmonary function [J]. *Environ Health Perspect*, 1996, 104: 506-514.
- [106] Tokiwa, H. and Y. Ohnishi, Mutagenicity and carcinogenicity of nitroarenes and their sources in the environment [J]. *Critical Review in Toxicology*, 1986, 17: 23-60.
- [107] Slater, J.F., L.A. Currie, J.E. Dibb, and B.A. Benner, Distinguishing the relative contribution of fossil fuel and biomass combustion aerosols deposited at Summit, Greenland through isotopic and molecular characterization of insoluble carbon [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36(28): 4463-4477.
- [108] McClellan, R.O., Health effects of exposure to diesel exhaust particles [J]. *Annual Review of Pharmacology and Toxicology* 1987, 27: 279-300.
- [109] Mauderly, J.L., Toxicological and epidemiological evidence for health risks from inhaled engine emissions [J]. *Environmental Health Perspectives*, 1994, 102: 165-171.
- [110] Glovsky, M.M., A.G. Miguel, and G.R. Cass, Particulate air pollution: possible relevance in asthma [J]. *Allergy and Asthma Proceedings*, 1997, 18: 163-166.
- [111] Ho, K.F., S.C. Lee, J.C. Yu, S.C. Zou, and K. Fung, Carbonaceous characteristics of atmospheric particulate matter in Hong Kong [J]. *The Science of The Total Environment*, 2002,

300(1-3): 59-67.

[112] Lee, K.H., Y.J. Kim, and M.J. Kim, Characteristics of aerosol observed during two severe haze events over Korea in June and October 2004 [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(27): 5146-5155.

[113] He, Z., Y.J. Kim, K.O. Ogunjobi, and S.Y. Ryu, Carbonaceous aerosol characteristics of PM_{2.5} particles in Northeastern Asia in summer 2002 [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 38: 1795-1800.

[114] Chan, C.Y., X.D. Xu, Y.S. Li, K.H. Wong, G.A. Ding, L.Y. Chan, and X.H. Cheng, Characteristics of vertical profiles and sources of PM_{2.5}, PM₁₀ and carbonaceous species in Beijing [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39(28): 5113-5124.

[115] Yang, F., B. Ye, K. He, Y. Ma, S.H. Cadle, T. Chan, and P.A. Mulawa, Characterization of Atmospheric Mineral Components of PM_{2.5} in Beijing and Shanghai, China [J]. *Science of The Total Environment*, 2005, 343(1-3): 221-230.

[116] Lin, J.J. and H.-S. Tai, Concentrations and distributions of carbonaceous species in ambient particles in Kaohsiung City, Taiwan [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35(15): 2627-2636.

[117] Kim, H.-S., J.-B. Huh, P.K. Hopke, T.M. Holsen, and S.-M. Yi, Characteristics of the major chemical constituents of PM_{2.5} and smog events in Seoul, Korea in 2003 and 2004 [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41(32): 6762-6770.

[118] Kim, Y.P., K.C. Moon, and J. Hoon Lee, Organic and elemental carbon in fine particles at Kosan, Korea [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, 34(20): 3309-3317.

[119] Qu, W.-J., X.-Y. Zhang, R. Arimoto, Y.-Q. Wang, D. Wang, L.-F. Sheng, and G. Fu, Aerosol background at two remote CAWNET sites in western China [J]. *Science of The Total Environment*, 2009, 407(11): 3518-3529.

[120] Zheng, M., L.G. Salmon, J.J. Schauer, L. Zeng, C.S. Kiang, Y. Zhang, and G.R. Cass, Seasonal trends in PM_{2.5} source contributions in Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39(22): 3967-3976.

[121] Ho, K.F., J.J. Cao, R.M. Harrison, S.C. Lee, and K.K. Bau, Indoor/outdoor relationships of organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) in PM_{2.5} in roadside environment of Hong Kong [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38(37): 6327-6335.

[122] Ohta, S., M. Hori, S. Yamagata, and N. Murao, Chemical characterization of atmospheric fine particles in Sapporo with determination of water content [J]. *Atmospheric Environment*, 1998, 32(6): 1021-1025.

[123] Castro, L.M., C. Pio, R.M. Harrison, and D.J.T. Smith, Carbonaceous aerosols in urban and rural European atmospheres: Estimation of secondary organic carbon concentrations [J].

Atmospheric Environment, 1999, 31: 2771-2781.

[124] Na, K., A.A. Sawant, C. Song, and D.R. Cocker, Primary and secondary carbonaceous species in the atmosphere of Western Riverside County, California [J]. Atmospheric Environment, 2004, 38(9): 1345-1355.

[125] Chu, S.-H., Stable estimate of primary OC/EC ratios in the EC tracer method [J]. Atmospheric Environment, 2005, 39(8): 1383-1392.

[126] Turpin, B.J., P. Saxena, and E. Andrews, Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects [J]. Atmospheric Environment, 2000, 34(18): 2983-3013.

[127] Lim, H.-J. and B.J. Turpin, Origins of primary and secondary organic aerosol in Atlanta: results of timeresolved measurements during the Atlanta Supersite Experiment [J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36: 4489-4496.

[128] Watson, J.G., T. Zhu, J.C. Chow, J. Engelbrecht, E.M. Fujita, and W.E. Wilson, Receptor modeling application framework for particle source apportionment [J]. Chemosphere, 2002, 49(9): 1093-1136.

[129] Schauer, J.J., W.F. Rogge, L.M. Hildemann, M.A. Mazurek, G.R. Cass, and B.R.T. Simoneit, Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers [J]. Atmospheric Environment, 1996, 30(22): 3837-3855.

[130] Schauer, J.J., M. Kleeman, G.R. Cass, and B.R.T. Simoneit, Measurement of emissions from air pollution sources.2.C-1 through C-30 organic compounds from medium duty diesel trucks [J]. Environment Science & Technology, 1999, 33: 1578-1587.

[131] Schauer, J.J. and G.R. Cass, Source apportionment of wintertime gas-phase and particle-phase air pollutants using organic compounds as tracers [J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34: 1821-1832.

[132] Zheng, M., G.R. Cass, and J.J. Schauer, Source apportionment of PM_{2.5} in the Southeastern United States using solvent-extractable organic compounds as tracers [J]. Environment Science & Technology, 2002, 36: 2361-2371.

[133] Rogge, W.F., P.M. Medeiros, and B.R.T. Simoneit, Organic marker compounds for surface soil and fugitive dust from open lot dairies and cattle feedlots [J]. Atmospheric Environment, 2006, 40(1): 27-49.

[134] Deroux, J.M., C. Gonzalez, P.L. Cloirec, and A. Roumagnac, Long-term extractable compounds screening in surface water to prevent accidental organic pollution [J]. Science of The Total Environment, 1997, 203(3): 261-274.

[135] Fang, M., M. Zheng, F. Wang, K.L. To, A.B. Jaafar, and S.L. Tong, The solvent-extractable organic compounds in the Indonesia biomass burning aerosols - characterization studies [J].

Atmospheric Environment, 1999, 33(5): 783-795.

[136] Simoneit, B.R.T., G. Sheng, X. Chen, J. Fu, J. Zhang, and Y. Xu, Molecular marker study of extractable organic matter in aerosols from urban areas of China [J]. Atmospheric Environment. Part A. General Topics, 1991, 25(10): 2111-2129.

[137] Wang, G., S. Niu, C. Liu, and L. Wang, Identification of dicarboxylic acids and aldehydes of PM10 and PM2.5 aerosols in Nanjing, China [J]. Atmospheric Environment, 2002, 36(12): 1941-1950.

[138] Wang, G., L. Huang, S. Gao, S. Gao, and L. Wang, Characterization of water-soluble species of PM10 and PM2.5 aerosols in urban area in Nanjing, China [J]. Atmospheric Environment, 2002, 36(8): 1299-1307.

[139] Wang, G., L. Huang, S. Gao, S. Gao, and L. Wang, Measurements of PM10 and PM2.5 in urban area of Nanjing, China and the assessment of pulmonary deposition of particle mass [J]. Chemosphere, 2002, 48(7): 689-695.

[140] Zheng, M., T.S.M. Wan, M. Fang, and F. Wang, Characterization of the non-volatile organic compounds in the aerosols of Hong Kong-- identification, abundance and origin [J]. Atmospheric Environment, 1997, 31(2): 227-237.

[141] Zheng, M., Z. Guo, M. Fang, and D.R. Kester, The influence of meteorology on the organic and inorganic properties of aerosols in Hong Kong [J]. Atmospheric Research, 2007, 84(4): 323-336.

[142] Guo, Z.G., J.L. Feng, M. Fang, H.Y. Chen, and K.H. Lau, The elemental and organic characteristics of PM2.5 in Asian dust episodes in Qingdao, China, 2002 [J]. Atmospheric Environment, 2004, 38(6): 909-919.

[143] Pankow, J.F., Gas/particle partitioning of neutral and ionizing compounds to single and multi-phase aerosol particles. 1. Unified modeling framework [J]. Atmospheric Environment, 2003, 37(24): 3323-3333.

[144] Erdakos, G.B. and J.F. Pankow, Gas/particle partitioning of neutral and ionizing compounds to single- and multi-phase aerosol particles. 2. Phase separation in liquid particulate matter containing both polar and low-polarity organic compounds [J]. Atmospheric Environment, 2004, 38(7): 1005-1013.

[145] Erdakos, G.B., E.I. Chang, J.F. Pankow, and J.H. Seinfeld, Prediction of activity coefficients in liquid aerosol particles containing organic compounds, dissolved inorganic salts, and water--Part 3: Organic compounds, water, and ionic constituents by consideration of short-, mid-, and long-range effects using X-UNIFAC.3 [J]. Atmospheric Environment, 2006, 40(33): 6437-6452.

- [146] Finizio, A., D. Mackay, T. Bidleman, and T. Harner, Octanol-air partition coefficient as a predictor of partitioning of semi-volatile organic chemicals to aerosols [J]. *Atmospheric Environment*, 1997, 31(15): 2289-2296.
- [147] Ngabe, B., T.F. Bidleman, and G.I. Scott, Polycyclic aromatic hydrocarbons in storm runoff from urban and coastal South Carolina [J]. *The Science of The Total Environment*, 2000, 255(1-3): 1-9.
- [148] Helm, P.A. and T.F. Bidleman, Gas-particle partitioning of polychlorinated naphthalenes and non- and mono-ortho-substituted polychlorinated biphenyls in arctic air [J]. *Science of The Total Environment*, 2005, 342(1-3): 161-173.
- [149] Galarneau, E., T.F. Bidleman, and P. Blanchard, Seasonality and interspecies differences in particle/gas partitioning of PAHs observed by the Integrated Atmospheric Deposition Network (IADN) [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(1): 182-197.
- [150] Gilli, G., C. Pignata, T. Schilir, R. Bono, A. La Rosa, and D. Traversi, The mutagenic hazards of environmental PM_{2.5} in Turin [J]. *Environmental Research*, 2007, 103(2): 168-175.
- [151] Liu, L.-b., Y. Liu, J.-m. Lin, N. Tang, K. Hayakawa, and T. Maeda, Development of analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in airborne particulates: A review [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2007, 19(1): 1-11.
- [152] Fang, G.-C., Y.-S. Wu, J.-C. Chen, C.-N. Chang, and T.-T. Ho, Characteristic of polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations and source identification for fine and coarse particulates at Taichung Harbor near Taiwan Strait during 2004-2005 [J]. *Science of The Total Environment*, 2006, 366(2-3): 729-738.
- [153] Ravindra, K., L. Bencs, E. Wauters, J. de Hoog, F. Deutsch, E. Roekens, N. Bleux, P. Berghmans, and R. Van Grieken, Seasonal and site-specific variation in vapour and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(4): 771-785.
- [154] Liu, Y., L. Chen, Q.-h. Huang, W.-y. Li, Y.-j. Tang, and J.-f. Zhao, Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of the Huangpu River, Shanghai, China [J]. *Science of The Total Environment*, 2009, 407(8): 2931-2938.
- [155] Khalili, N.R., P.A. Scheff, and T.M. Holsen, PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and, gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions [J]. *Atmospheric Environment*, 1995, 29(4): 533-542.
- [156] Seidl, W., Model for a surface film of fatty acids on rain water and aerosol particles [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, 34(28): 4917-4932.
- [157] Cheng, Y., S.-M. Li, A. Leithead, P.C. Brickell, and W.R. Leaitch, Characterizations of

- cis-pinonic acid and n-fatty acids on fine aerosols in the Lower Fraser Valley during Pacific 2001 Air Quality Study [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38(34): 5789-5800.
- [158] Zhao, Y., M. Hu, S. Slanina, and Y. Zhang, The molecular distribution of fine particulate organic matter emitted from Western-style fast food cooking [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41(37): 8163-8171.
- [159] Cheng, Y., S.-M. Li, A. Leithead, and J.R. Brook, Spatial and diurnal distributions of n-alkanes and n-alkan-2-ones on PM_{2.5} aerosols in the Lower Fraser Valley, Canada [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(15): 2706-2720.
- [160] Wang, G., L. Huang, Z. Xin, H. Niu, and Z. Dai, Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons of atmospheric aerosols in five locations of Nanjing urban area, China [J]. *Atmospheric Research*, 2006, 81(1): 54-66.
- [161] Guo, Z., T. Lin, G. Zhang, L. Hu, and M. Zheng, Occurrence and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and n-alkanes in PM_{2.5} in the roadside environment of a major city in China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 170(2-3): 888-894.
- [162] Xie, M., G. Wang, S. Hu, Q. Han, Y. Xu, and Z. Gao, Aliphatic alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric PM₁₀ aerosols from Baoji, China: Implications for coal burning [J]. *Atmospheric Research*, 2009, 93(4): 840-848.
- [163] Li, C., J. Fu, G. Sheng, X. Bi, Y. Hao, X. Wang, and B. Mai, Vertical distribution of PAHs in the indoor and outdoor PM_{2.5} in Guangzhou, China [J]. *Building and Environment*, 2005, 40(3): 329-341.
- [164] Deng, W.J., P.K.K. Louie, W.K. Liu, X.H. Bi, J.M. Fu, and M.H. Wong, Atmospheric levels and cytotoxicity of PAHs and heavy metals in TSP and PM_{2.5} at an electronic waste recycling site in southeast China [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(36): 6945-6955.
- [165] Tremblay, R.T., D.D. Riemer, and R.G. Zika, Organic composition of PM_{2.5} and size-segregated aerosols and their sources during the 2002 Bay Regional Atmospheric Chemistry Experiment (BRACE), Florida, USA [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41(20): 4323-4335.
- [166] Li, Z., E.N. Porter, A. Sjin, L.L. Needham, S. Lee, A.G. Russell, and J.A. Mulholland, Characterization of PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Atlanta--Seasonal variations at urban, suburban, and rural ambient air monitoring sites [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, 43(27): 4187-4193.
- [167] Fraser, M.P., Z.W. Yue, R.J. Tropp, S.D. Kohl, and J.C. Chow, Molecular composition of organic fine particulate in Houston, TX [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36: 5751-5758.
- [168] Bray and Evans, Distribution of n-paraffin as a clue to recognition of source beds [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1961, 22: 2-15.

- [169] Marzi, R., B.E. Torkelson, and R.K. Olson, A revised carbon preference index [J]. *Organic Geochemistry*, 1993, 20(8): 1303-1306.
- [170] Young, L.-H. and C.-S. Wang, Characterization of n-alkanes in PM_{2.5} of the Taipei aerosol [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36(3): 477-482.
- [171] Reddy, C.M., T.I. Eglinton, R. Palic, B.C. Benitez-Nelson, G. Stojanovic, I. Palic, S. Djordjevic, and G. Eglinton, Even carbon number predominance of plant wax n-alkanes: a correction [J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31(4): 331-336.
- [172] Schichtel, B.A., R.B. Husar, S.R. Falke, and W.E. Wilson, Haze trends over the United States, 1980-1995 [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35(30): 5205-5210.
- [173] Chen, L.W.A., J.C. Chow, B.G. Doddridge, R.R. Dickerson, W.F. Ryan, and P.K. Mueller, Analysis of a summertime PM_{2.5} and haze episode in the mid-Atlantic region [J]. *Journal of Air Waste Management Association*, 2003, 53: 946-956.
- [174] Senaratne, I. and D. Shooter, Elemental composition in source identification of brown haze in Auckland, New Zealand [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38(19): 3049-3059.
- [175] Uno, I., H. Amano, S. Emori, K. Kinoshita, I. Matsui, and N. Sugimoto, Trans-pacific yellow sand transport observed in April 1998: a numerical simulation. [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2001, 106(D16): 18331-18344.
- [176] Kurosaki, Y. and M. Mikami, Recent frequent dust events and their relation to surface wind in East Asia [J]. *Geophysical Research Letters*, 2003, 30: 1-2.
- [177] Mori, I., M. Nishikawa, T. Tanimura, and H. Quan, Change in size distribution and chemical composition of kosa (Asian dust) aerosol during long-range transport [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37(30): 4253-4263.
- [178] Dentener, F.J., G.R. Carmichael, Y. Zhang, J. Lelieveld, and P.J. Crutzen, Role of mineral aerosol as a reactive surface in the global troposphere [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1996, 101(D17): 22869-22889.
- [179] Song, C.H. and G.R. Carmichael, A three-dimensional modeling investigation of the evolution processes of dust and sea-salt particles in East Asia [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2001, 106(D16): 18131-18154.
- [180] Underwood, G.M., L. P. H. Al-Abadleh, and G. V.H., A Knudsen Cell Study of the Heterogeneous Reactivity of Nitric Acid on Oxide and Mineral Dust Particles [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2001, 105: 6609-6620.
- [181] Iwasaka, Y., M. Yamato, R. Imasu, and A. Ono, Transport of Asian dust (KOSA) particles; importance of weak KOSA events on the geochemical cycle of soil particles [J]. *Tellus*, 1988, 40B: 494-503.

- [182] Abdalmogith, S.S. and R.M. Harrison, The use of trajectory cluster analysis to examine the long-range transport of secondary inorganic aerosol in the UK [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39(35): 6686-6695.
- [183] Chou, C.C.K., C.T. Lee, C.S. Yuan, W.C. Hsu, C.Y. Lin, S.C. Hsu, and S.C. Liu, Implications of the chemical transformation of Asian outflow aerosols for the long-range transport of inorganic nitrogen species [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(32): 7508-7519.
- [184] Aggarwal, S.G. and K. Kawamura, Carbonaceous and inorganic composition in long-range transported aerosols over northern Japan: Implication for aging of water-soluble organic fraction [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, 43(16): 2532-2540.
- [185] Guo, J., K.A. Rahn, and G. Zhuang, A mechanism for the increase of pollution elements in dust storms in Beijing [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38(6): 855-862.
- [186] Wang, Y., G. Zhuang, A. Tang, W. Zhang, Y. Sun, Z. Wang, and Z. An, The evolution of chemical components of aerosols at five monitoring sites of China during dust storms [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41(5): 1091-1106.
- [187] Zhao, X., G. Zhuang, Z. Wang, Y. Sun, Y. Wang, and H. Yuan, Variation of sources and mixing mechanism of mineral dust with pollution aerosol--revealed by the two peaks of a super dust storm in Beijing [J]. *Atmospheric Research*, 2007, 84(3): 265-279.
- [188] Zhang, X., G. Zhuang, J. Guo, K. Yin, and P. Zhang, Characterization of aerosol over the Northern South China Sea during two cruises in 2003 [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41(36): 7821-7836.
- [189] Lee, C.S.L., X.-D. Li, G. Zhang, J. Li, A.-J. Ding, and T. Wang, Heavy metals and Pb isotopic composition of aerosols in urban and suburban areas of Hong Kong and Guangzhou, South China--Evidence of the long-range transport of air contaminants [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41(2): 432-447.
- [190] Zhang, X.Y., S.L. Gong, Z.X. Shen, F.M. Mei, X.X. Xi, L.C. Liu, Z.J. Zhou, D. Wang, Y.Q. Wang, and Y. Cheng, Characterization of soil dust aerosol in China and its transport and distribution during 2001 ACE-Asia: 1. Network observations [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2003, 108(D9): ACH3/1-ACH3/13.

致 谢

本论文的工作是在导师庄国顺教授的悉心指导下完成的。庄老师在我论文的研究工作中不仅鼓励我选择大气科学前沿课题开展研究,更是尽心指导和帮助我克服学术难点,拓宽我的学术视野和思维方法。庄老师除了教授我科学知识以外,更注重培养我的科研能力,从及时的掌握前沿领域信息、开展独立的科研实验、到深入分析实验结果等能力都在庄老师的指导下得到很大提高。五年来,庄老师敏锐的洞察力和严谨的治学态度都令我受益终生,在论文完成之际,谨向庄老师致以我衷心的感谢和深深的敬意。

同时衷心感谢陈建民教授、郭志刚教授、陈莹教授、邓丛蕊副教授的帮助,他们在本论文实验及课题中给予我很多指导,并在思维方式、研究思路等方面给予我很多启发。

在此,还要特别感谢我们研究组的所有同学,在过去的五年里大家相互协作,采集了大量的样品,并完成了大量的实验任务,为整个研究组提供了可靠翔实的科研数据。我能够顺利完成我的学位论文,离不开大家的这些工作。感谢大家给予我的帮助和支持,更感谢大家创造了这样一个和谐融洽,积极向上,也极富穿心精神的集体。

最后,感谢我的父母对我的养育之恩和一如既往的支持,感谢好朋友,在我遇到挫折时帮我分担忧虑,在我沮丧时给我希望和快乐。

谢谢所有关心和帮助过我的人们!

博士攻读期间发表论文和待发表论文

1. **Bing Hou**, Guoshun Zhuang, Rong Zhang, Zhigang Guo, Ying Chen (2010). The implicagtion of cabonaceous aerosol to the formation of haze: revealed from the characteristics and sources of OC/EC over a mega-city in China. *Journal of Hazadous Materials* (Accept)
2. Fu, Q., G. Zhuang, J. Wang, C. Xu, K. Huang, J. Li, **B. Hou**, T. Lu, and D.G. Streets, Mechanism of formation of the heaviest pollution episode ever recorded in the Yangtze River Delta, China. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(9): 2023-2036.
3. **Bing Hou**, Guoshun Zhuang, Zhigang Guo (2010). Characteristics, sources of organic aerosol in dust source regions and the impact of long-range transport on organic aerosol in Beijing and Shanghai. (Submitted to *Atmospheric Environment*).
4. **Bing Hou**, Guoshun Zhuang, Zhigang Guo, Ying Chen (2010). Characteristics, sources of solvent extractable organic compounds in PM_{2.5} in Xiaoyangshan isle. (Submitted to *Atomospheric Environment*).