

大气颗粒物化学组成分析*

刘永春 贺 泓**

(中国科学院生态环境研究中心 环境化学与生态毒理学国家重点实验室 100085)

摘 要 大气颗粒物的化学组成非常复杂,其中包括大量矿质氧化物、可溶性硫酸盐、硝酸盐、海盐、多环芳烃、有机酸和有机氯等。大气颗粒物对局地、区域甚至全球大气辐射平衡、大气能见度和元素的生物化学循环具有重要影响,危害人体健康并参与大气非均相反应。化学组成是决定大气颗粒物各种环境效应的关键因素。国内外对大气颗粒物化学组成分析进行了大量的研究工作,本文对此进行了综述。随着气动力学透镜的发展与应用,结合快速、灵敏的光谱和质谱检测手段,适合大气颗粒物化学组成的在线分析方法取得了较大的突破。

关键词 大气颗粒物 化学组成 分析方法

中图分类号: X131.1; O659 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2007)10-1620-12

Analysis of Chemical Composition of Atmospheric Particles

Liu Yongchun He Hong**

(State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract There has been intense interest in atmospheric particulates because of their important environmental effects such as the effect on radiant balance, degradation of visibility, biochemical cycle of elements, human health and heterogeneous reaction in atmosphere. Chemical composition is a crucial factor for the environmental effects of atmospheric particulates. The online analysis methods for atmospheric particles have made a great progress with the development of aerodynamic lens, spectrometer and mass spectrograph which has high time resolution and low detect limit. The chemical composition of atmospheric particles is very complicated. It consists of mineral oxides, soluble sulfate and nitrate, sea salt, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), organic acids and organochlorines and so on. The research progress about analytic methods and chemical composition for atmospheric particulates is reviewed in this article.

Key words atmospheric particulates; chemical composition; analytical methods

1 引言

大气气溶胶(aerosol)是指空气动力学当量直径为 0.001—100 μm 的固体或液体微粒均匀分散在空气中形成的分散体系^[1]。其中,分散相固体或液体微粒统称为大气颗粒物(airborne particulate matter, APM)^[2]。由于大气气溶胶对局地环境、区域环境甚至全球环境具有重要影响,近年来备受国内外研究

人员的关注。

全球每年以矿物质(沙尘)、海盐、硫酸盐、有机物、烟炱(soot)等形式排放到大气中的一次颗粒物(primary particulates)总量约 3 000—5 000 Tg,其中矿物颗粒约 1 000—3 000 Tg^[3],烟炱约 13 Tg^[4]。二次颗粒物(secondary particulates)也是大气颗粒物的重要来源。在典型的光化学烟雾事件中,二次颗粒物占其总量的 50%—80%^[5,6]。每年仅由生物排放的

收稿: 2006 年 11 月,收修改稿: 2007 年 1 月

*国家自然科学基金项目(No. 50621804)资助

**通讯联系人 e-mail: honghe@rcees.ac.cn

有机化合物生成的二次颗粒物约为 18.5—270 Tg^[6]。我国是大气污染比较严重的国家之一,城市大气污染尤为突出。大气颗粒物和降尘的平均浓度均超过国家二级标准,且超过世界卫生组织规定的上限值($90 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)的 1—7 倍。目前,我国大部分城市地区的大气污染类型正由煤烟型污染转变为煤烟型-机动车型的复合污染^[7]。尤其是近年来沙尘暴频繁发生,导致许多城市遭受严重的颗粒物污染。

大气颗粒物可直接吸收和散射太阳辐射,也可作为云的凝聚核(cloud condensation nuclei, CCN)而间接改变大气辐射平衡从而影响全球气候^[8-11]。大气颗粒物对光的散射作用可降低物体与背景之间的对比度,从而降低对流层大气能见度^[12],并影响大气光化学过程^[13]。全球每年沉降到海洋的矿物颗粒达 360—500 Tg^[8],其中可溶性 Al、P、Pb、Cd、Zn、Ni、As、Cu、Ca、Mg、Fe 等元素对海洋生物具有重大影响^[8,14-16],进而影响元素的生物化学循环。大气颗粒物具有较大的比表面积,通常为 $4-200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ^[17],其表面对痕量气体的吸附、催化作用、多相反应(multiphase reaction)和非均相反应(heterogeneous reaction)过程均可改变大气气相组成和颗粒物本身的组成^[8,18-21]。此外,大气颗粒物尤其是可吸入颗粒进入肺泡后,可破坏肺泡组织导致矽肺病。其中的有毒有害组分如重金属、多环芳烃(PAHs)甚至可以进入血液系统危害人体健康^[22,23]。因此,针对大气颗粒物的相关研究已经成为非常迫切的现实问题。其中大气颗粒物的化学组成分析是评价其环境效应、气候效应和健康效应、进行源解析以及建立有效控制措施的基础。本文对近年来国内外大气颗粒物化学组成分析的研究进行了较详细的综述。

2 大气颗粒物化学组成分析方法

大气颗粒物化学组成分析的一般流程为:

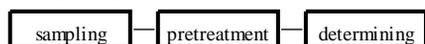


图 1 大气颗粒物化学组成分析的一般流程

Fig.1 The procedure for chemical analysis of atmospheric particulates

依据三者的关系,大气颗粒物的化学组成分析可分为离线分析(off-line measurement)和在线分析(on-line measurement)。离线分析指样品采集、样品预处理、样品测定是分步、间断进行的。通常完成一个样品的分析需要数小时,甚至数天。在线分析,又称

为实时分析(real time measurement),指将样品采集、预处理和测定合而为一(也包括简化或省去样品预处理步骤),完成一个样品的测定仅仅需要几分钟甚至几秒钟。

2.1 离线分析方法

大气颗粒物的采样方法有:过滤(filter)、惯性沉降(inertial sedimentation)、离心沉降(centrifugal sedimentation)重力沉降(gravitational sedimentation)和热表面捕集(thermal collection)等^[24]。在离线分析中样品采集由独立的大气采样器完成。

根据不同测定方法和目的,需要对采集的样品进行预处理实现被测组分的分离、浓缩。萃取(如索氏提取、超声萃取和固相萃取)是离线分析中最主要的预处理手段。常用的萃取溶剂有水、环己烷、正己烷、二氯甲烷、三氯甲烷、乙醇、甲醇、丙酮和石油醚等^[25-27]。

离线分析手段包括:中子活化分析(NAA)、X 荧光光谱(XRF)、原子吸收光谱(AAS)、原子发射光谱(AES)、粒子诱导 X 射线发射(PIXE)、气相色谱(GC)、高效液相色谱(HPLC)、离子色谱(IC)、二次离子质谱(SIMS)、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)、激光微探针质谱(LM-MS)、毛细管电泳色谱-质谱(CEC-MS)、核磁共振(NMR)、傅立叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR-MS)、傅立叶红外光谱(FTIR)等^[28-33]。

离线分析借助常规分析手段,无需对分析仪器进行改进而实现大气颗粒物的化学组成分析,是目前应用最为广泛的分析方法。但是该类方法并没有专门针对大气颗粒物的化学组成分析方法进行改进或设计,而且在样品采集、储存、运输和预处理过程中,有很多因素带来测定误差。例如,样品存储、预处理等过程中,由于相对湿度和温度的变化导致气/粒分配系数变化;其它气体组分在颗粒物上的吸附、吸收或反应;滤膜装卸时可能导致样品的吹落损失;被测组分可能与滤膜中某些组分或预处理的溶剂等发生反应导致样品的组成和含量发生变化。另外,离线分析过程中采样和预处理非常耗时,因而难以获得高时间分辨的大气颗粒物化学组成的动态信息。

2.2 在线分析方法

为了获得大气颗粒物的组成和浓度的时空分布信息,在线分析方法已成为大气颗粒物化学组成分析的研究热点之一。一方面由于在线分析方法具有较高灵敏度而需要的样品量少,并可省去或者简化

样品处理步骤,因此采样时间和分析时间均可大大缩短。另一方面,在线分析无需样品储存、无需(或简化)预处理等步骤从而避免(或减少)了离线分析方法中的各种可能的误差因素。

在仪器设计上,在线分析也包括气-固快速连续分离浓缩(样品采集)、被测组分与颗粒物的快速分离浓缩(预处理)和被测组分的在线测定。其中采样方法、预处理方法和分析手段之间合理搭配是决定分析方法时间分辨率的重要因素。近年来,气动力学透镜(aerodynamic lens)采样方法的发展为大气颗粒物化学组成适时分析和大气非均相反应研究提供了有力手段。现有的分析方法中,主要基于溶剂萃取和热脱附(闪蒸)两种方式实现被测组分与颗粒物的分离浓缩。后者通常利用激光或电热方法实现被测组分的瞬间蒸发,因而所需时间较短。

2.2.1 适用于无机组分的在线分析方法

Crider^[34]首次将火焰光度法(flame photometric detector, FPD)用于气溶胶(包括气相和颗粒物)中总硫含量的在线分析,见图2。样品经过抽气泵进入燃烧器,样品中的含硫组分在氢火焰中被激发而产生

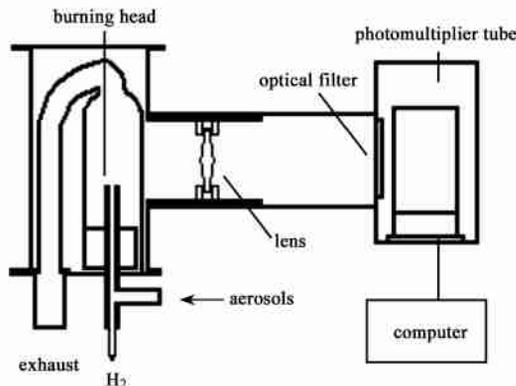


图2 火焰光度法气溶胶中硫酸盐在线分析仪^[34]

Fig. 2 Online analyzer for sulfate in aerosol by flame emission spectroscopy^[34]

生特征发射光谱,通过检测 402 nm 处发射光谱的强度,并利用 SO₂ 气体进行外标实现大气气溶胶中总硫的定量分析。利用两路进气,其中一路加入玻璃纤维滤膜去除颗粒物,则可分别测定气相和颗粒物中浓度为 mg m⁻³ 水平的总硫含量。但是,该系统不能区分样品中硫的化学形态,而且难以排除在 402 nm 处有发射线物质的干扰。Slanina 等^[35]开发的气溶胶全自动硫酸盐在线分析系统如图3所示。空气样品首先通过 K₂CO₃ 和活性炭溶蚀器(denuder)去除气态含硫化合物,再进入气溶胶溶蚀器并在

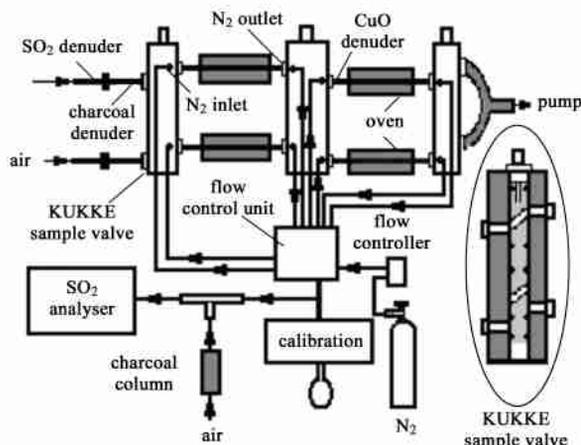


图3 大气颗粒物中硫酸盐自动分析仪^[35]

Fig. 3 Online analyzer for sulfate in atmospheric particulates^[35]

120 或 220 °C 下进行样品采集(分别适用于 H₂SO₄ 和 (NH₄)₂SO₄ 的采集)。采集完成后,在 100 s 内升温至 800 °C,颗粒物中的硫酸盐瞬间被 Cu/CuO 定量催化还原为 SO₂ 并用 SO₂ 分析仪或 FPD 在线测定大气颗粒物中硫酸盐的含量。利用计算机控制的 KUKKE 采样阀(KUKKE sample valve)可实现样品采集与硫酸盐催化转化和测定的交替进行,在固定时间内增加测定样品数量,从而提高时间分辨率。以 0.5 L min⁻¹ 的速率采样 30 min 时,可测定颗粒物中含量为 0.02 μg m⁻³ 的 SO₄²⁻。

Stolzenburg 等^[36]开发出的 PM_{2.5} 中硝酸盐自动测定仪原理见图4。该系统将样品采集和蒸发池合而为一。大气颗粒物经切割器去除大颗粒,颗粒物经湿式碰撞(humidified impaction)采集 8 min 后,利用

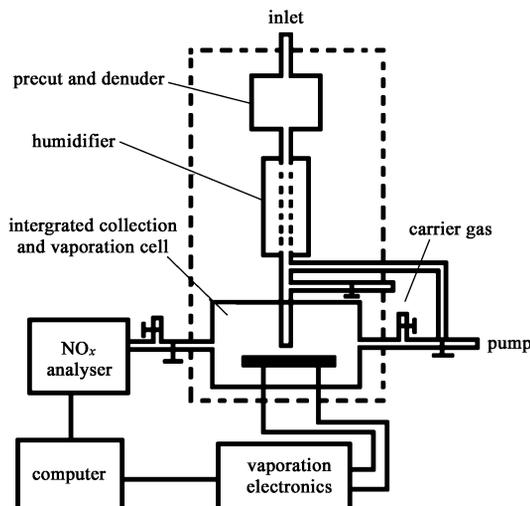


图4 大气颗粒物中硝酸盐自动测定仪^[36]

Fig. 4 Automated nitrate monitor for atmospheric particulates^[36]

真空泵将气路中的残余气体抽净,再对蒸发池加热将样品闪蒸,用 N_2 或 He 将 NO_x 带入 NO_x 化学发光分析仪,从而实现颗粒物中硝酸盐的测定。该系统完成一个样品测定只需要 10 min,对颗粒物的采集效率达 98%,可在线测定大气颗粒物中 $0.4 \mu g \cdot m^{-3}$ 的硝酸盐。该系统还可用于颗粒物中硫和碳的在线测定。但是颗粒物中的铵盐如 $(NH_4)_2SO_4$ 对硝酸盐的测定有一定干扰。

图 5 是 Poruthoor 等^[37]研制的用于大气颗粒物中可溶性重金属和阴离子测定的蒸气冷凝颗粒物在线分析系统示意图。大气颗粒物与饱和水蒸气在混合室内进行湿碰撞。气流冷凝后经过气-液分离器分离,其中溶有重金属和阴离子的溶液经蠕动泵进入荧光光度计或离子色谱进行在线检测。含有水蒸气的气流经过冷凝线圈冷却后,液态水进入第二个气-液分离器排放。例如,测定 Ce 时,用 256 nm 的激发光源,用荧光光度计检测 350 nm 处 Ce 的特征发射光谱进行定量测定。当以 $6 L \cdot min^{-1}$ 的速率采样时,颗粒物采集效率可达 97%,经 5 min 浓缩后对 Ce 的检测限可达 $4.6 pmol \cdot m^{-3}$ 。原则上,通过选择恰当的激发光源和检测器,该系统可适用于大气颗粒物中所有可溶性组分的在线分析。

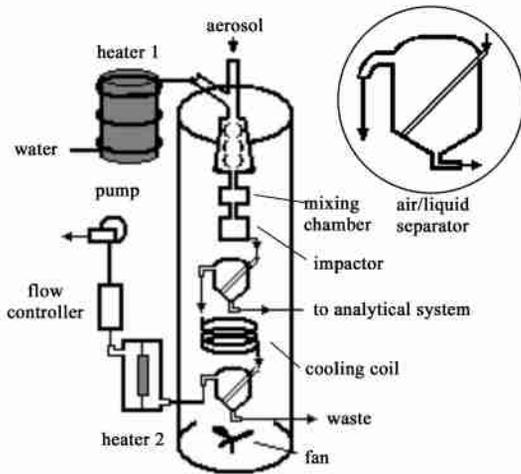


图 5 蒸气冷凝大气颗粒物在线分析系统^[37]
Fig. 5 Vapor condensation atmospheric particulates analyzer^[37]

此外,电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)、微波耦合等离子体原子发射光谱仪(MCP-AES)、X射线荧光光谱仪(XRF)、电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)、辉光放电原子发射光谱仪(GD-AES)、辉光放电质谱仪器(GD-MS)也被用于大气颗粒物中金属和非金属元素的在线分析^[38-45]。例如,

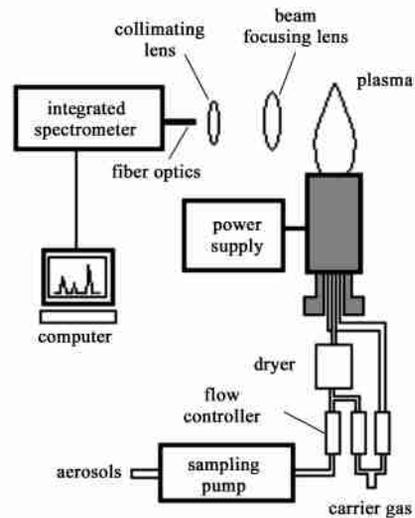


图 6 便携式大气颗粒物等离子体发射光谱仪^[43]
Fig. 6 Portable plasma source monitor for atmospheric particulates^[43]

Duan 等^[43]研制的便携式大气颗粒物等离子体发射光谱仪见图 6。其工作原理与火焰光度法相似:大气颗粒物样品进入等离子炬后被测组分经蒸发、原子化并激发,通过检测发射光谱信号强度进行定量分析。以 $0.2 L \cdot min^{-1}$ 的速率采样时,该系统对 Ag 、 Ba 、 Be 、 Cr 、 Cu 、 Hg 、 Mg 、 Mn 、 Zn 等金属元素的检测限可达 $0.088-4.3 \mu g \cdot m^{-3}$ 。该类仪器具有灵敏度高、原位采样与测定、样品测定时间短和携带方便等优点,尤其适用于大气颗粒物中金属元素的适时测定。Marcus 等^[44,45]研制的辉光放电原子发射光谱仪见图 7。大气颗粒物样品经过气动力学透镜(利用分子泵形成真空梯度),由于粒径不同而飞行速度不同,实现气-粒分离和单个颗粒的分离后,进入空心阴极灯

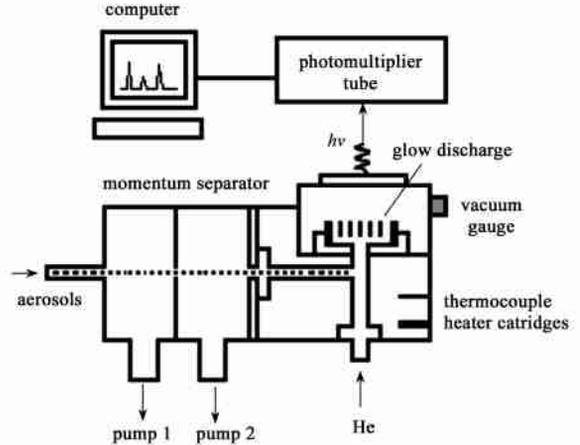


图 7 粒子束空心阴极发射光谱仪^[44,45]
Fig. 7 Particle beam hollow cathode atomic emission spectroscopy (PB-HC-AES) apparatus^[44,45]

产生的等离子炬,被测组分被快速蒸发、原子化和激发,发射光谱经光电倍增管放大而实现颗粒物的组分分析。该系统与图 6 所示的等离子发射光谱具有类似的优点。此外,由于气动力学透镜的引入,气溶胶中的大量气体被真空泵抽走并形成粒子束,气相组分的干扰可大大降低;而且颗粒物经过气动力学透镜浓缩后,被测组分的检测限也可大大降低。例如,对 Fe、V、Na 等元素的绝对检测限可达 7—200 ng。同时,颗粒物在气动力学透镜中具有传输效率高、时间短的优点,因此与传统采样方法相比可获得较高的时间分辨率。

2.2.2 适用于有机组分的在线分析方法

大气颗粒物中有机化合物种类繁多,然而目前针对大气颗粒物中有机化合物的在线分析方法的研究还非常有限。Boring 等^[46]研制的双通道自动湿式溶蚀器(parallel plate wet denuder)与离子色谱联用可在线测定气溶胶(包括气相和颗粒物)中可溶性有机酸,见图 8。滤膜 A 采集的颗粒物样品,经过酸洗硅胶和石灰溶蚀器去除气相中酸性和碱性组分。而滤膜 B 收集的颗粒物样品同时包括气相和颗粒物中的酸碱组分。采集样品的滤膜 A 和 B 经交替洗脱

后,利用离子色谱对被测组分进行在线检测。样品采集和分析可交替进行从而增加了单位时间的分析次数。当以 5 L min^{-1} 的速率采样 8.5 min 时,即可满足颗粒物中的有机酸碱分析的要求。该系统也适用于可溶性无机组分的分析。例如,对 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 的检测限可达 5—25 μg 。当以 75 L min^{-1} 采样时,可以测定 0.1 ng m^{-3} 水平的上述离子。利用该系统对 $\mu\text{g m}^{-3}$ 级的羟乙酸、乙酸、甲酸、乳酸、-羟基异丁酸、甲磺酸、丙酮酸、苹果酸、丙二酸、草酸、邻苯二甲酸等可溶性有机酸的现场测定也见报道。但是,该系统中离子色谱完成一个样品的分析约需 30 min,因而时间分辨率较低。另外,样品采集和分析过程中需要频繁更换滤膜,因而操作比较麻烦。Löflund 等^[47]开发的湿式溶蚀器由 500 mm 长的内表面涂有硅酸钠的石英管构成。样品通过溶蚀器时,被饱和水蒸气连续收集在溶蚀器内表面,经梯度洗脱进入离子色谱,也可在 30 min 内交替测定气相中 pptv 级和颗粒物中 0.02 — $0.79 \mu\text{g m}^{-3}$ 水平的甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、丙酮酸、草酸、丁二酸、顺丁二烯酸、邻苯二甲酸等低分子量有机酸。由于溶蚀器是连续工作的且无需更换滤膜,与滤膜采样相比操作更为简便。

上世纪 70 年代发展起来的气溶胶质谱利用气动力学透镜采样,并使用快速、灵敏的质谱进行检测,可对大气颗粒物中无机和有机组分进行适时测定,并可用于大气非均相反应过程的研究。Suess 等^[1]对气溶胶质谱研究进行了较详细的综述。图 9 是典型的气溶胶飞行时间质谱仪(aerosol time of flight mass spectrometry, ATOFMS)的示意图^[48-51]。其分为样品采集与聚焦区、粒径测定区、飞行时间质谱测定区。大气气溶胶经过采样口,压力降低到 2.1 torr,进入压力为 2.0×10^{-3} torr 的气动力学透镜,由于颗粒物粒径不同而在气动力学透镜中的传输速率不同,实现粒径选择。颗粒物依次通过两个准直孔(skimmer)准直后,进入粒径测量区。颗粒物与激光束碰撞产生的散射光被光电倍增管检测后触发计时器,记录时间为 t_0 ,颗粒物继续飞行到确定距离的第二束激光处,散射光被第二个光电倍增管检测后,记录时间 t_1 。依据飞行时间 t 和距离 x 的关系计算出颗粒飞行的速度(v)。由于颗粒物的飞行速度与其空气动力学直径(D_p)相关,从而间接测定颗粒的粒径(测定时,通常用已知粒径的颗粒物进行标定,作出 D_p - t 曲线后,用内插法确定被测样品的

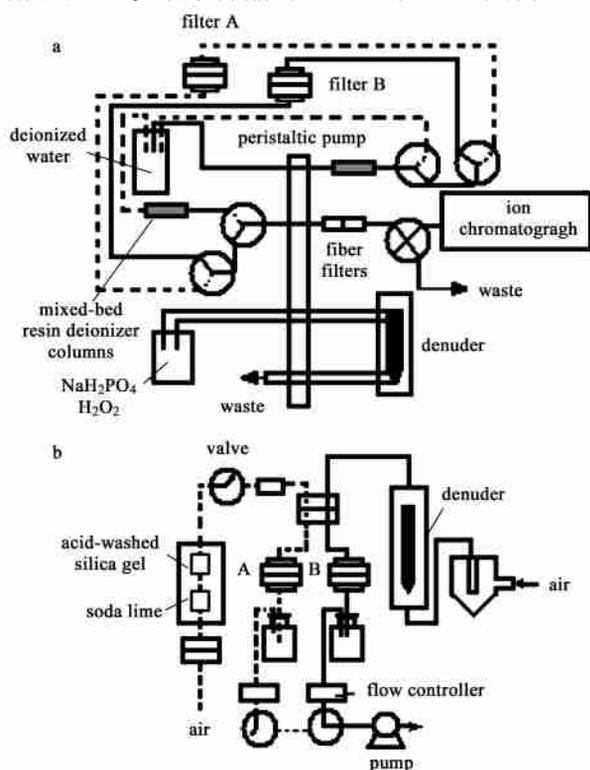


图 8 双通道自动湿式溶蚀器-离子色谱示意图^[46]: (a) 分析系统, (b) 采样系统

Fig. 8 Schematic of the parallel plate wet denuder IC system: (a) analysis system, (b) sampling system^[46]

粒径)。同时根据计算的飞行速度,确定颗粒物到达蒸发/离子化点的时间,而控制蒸发/离子化激光脉冲并对颗粒物中的被测组分进行蒸发/离子化。被测组分的离子碎片进入反射式质谱的束源室,经过加速电场、反射电场最终到达微通道板检测器(MCP)。由于不同质荷比(m/z)的离子在电场中的飞行速度不同,到达检测器的时间不同,因此实现不同离子的分离和分析。图9所示的飞行时间质谱可同时测定正、负离子,获得较全面的大气颗粒物的化学组成信息。由于颗粒物中被测组分的蒸发在瞬间完成,气化后的组分在飞行时间质谱中约几十毫秒即可完成测定过程,因而完成一个样品的分析仅需数秒钟。利用气溶胶飞行时间质谱可实现单颗粒中有机化合物和部分可蒸发的无机化合物如 H_2O 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 等的全自动连续分析。

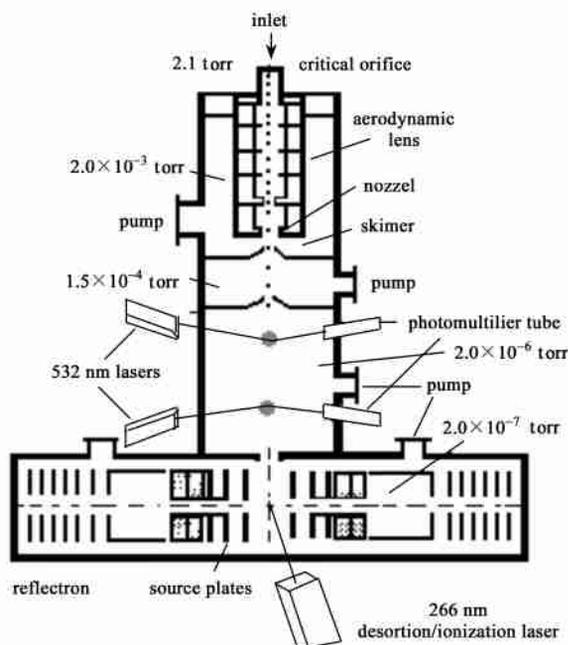


图9 气溶胶飞行时间质谱仪示意图^[48-51]

Fig. 9 Schematic of ATOFMS^[48-51]

由于大气颗粒物中有机化合物的种类繁多,即使是单个颗粒中也可能同时存在多种有机化合物,往往导致质谱信息量大而且非常复杂,因而图谱解析非常困难。Herbert等^[52]研制的热脱附粒子束质谱(TDPBMS)见图10。与图9所示的气溶胶飞行时间质谱类似,大气颗粒物经过气动力学透镜被浓缩、准直后被收集在“V”型钼片上,被测组分被蒸发后进入四级杆质谱进行检测。该质谱也可在液氮冷却条件下采集一段时间内的样品后,利用加热线圈进行程序升温,从而实现大气颗粒物样品中的有机

组分进行预分离,有助于复杂样品测定结果的图谱解析。

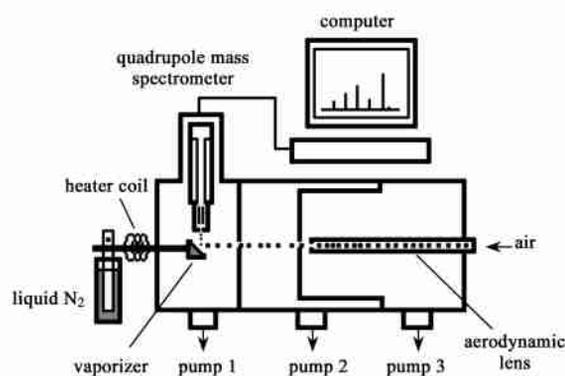


图10 热脱附粒子束质谱示意图^[52]

Fig. 10 The thermal desorption particle beam mass spectrometer (TDPBMS)^[52]

目前利用气溶胶质谱进行大气颗粒物化学组成在线定量测定的数据还较少,这是因为气溶胶质谱对颗粒物化学组分分析还存在定量比较困难、设备复杂、仪器价格昂贵和可移动性较差等问题。然而可以预见,气溶胶质谱将是大气颗粒物化学组成测定方法中最具有发展潜力的分析方法之一。

总之,发展高时间分辨、低检测限、高选择性、便携式、自动化和信息化的分析方法是当前环境分析领域追求的共同目标^[28]。然而,在大气颗粒物化学组分分析方面,很难同时达到上述要求,而且大气颗粒物化学组分的分析方法的发展明显落后于气相组分的分析。尤其是化合物定量分析、有机物形态分析、提高采样效率、降低细颗粒的检测限和分析设备微型化等是当前大气颗粒物化学组分分析方法中亟待解决的问题。

3 大气颗粒物的化学组成

由于来源众多,大气颗粒物的化学组分非常复杂。即使是单个颗粒,也可能包含不同来源和不同种类的化合物。例如,干旱和半干旱地区大气颗粒物以矿物氧化物为主^[53],海洋上空以NaCl为主^[54],而森林上空的二次颗粒物中有机物的含量较高^[55],工业区大气颗粒物中硫酸盐、硝酸盐的含量较高^[56]。近年来,有关大气颗粒物化学组成测定的文献较多,但是由于采样时间、地点和测定方法的差异导致测定结果存在较大差异。

3.1 大气颗粒物的无机组分

由于表层土壤是矿质颗粒物的重要来源,二者

的化学组成非常相似。表 1 是典型表层土壤和矿质大气颗粒物组成的对比^[8,57,58]。全球范围内土壤中 SiO₂ 的平均含量为 57.8%—64.8%, Al₂O₃ 为 14.8%—16.7%, Fe₂O₃ 约为 4.6%—9.1%, MgO 为 2.7%—4.4%, CaO 为 3.4%—7.5%^[59]。矿质颗粒物中 Si、Al 总量约占矿物组分的 63% 以上,其它组分随采样地点不同而存在一定差异。虽然通常用氧化物表示土壤和颗粒物的矿物组成,但是氧化物并不一定代表其真实存在形态。而化学形态对大气颗粒物的吸湿性、光学性质(吸收和散射)和大气非均相反应活性具有决定性的影响。一般地,大气颗粒物中无机组分的矿物学形态包括方解石(CaCO₃)、绿泥石[(Al, Fe, Li, Mg, Mn, Ni)₅₋₆(Al, B, Si, Fe)₄O₁₀(OH)₈]、刚玉(-Al₂O₃)、白云石[CaMg(CO₃)₂]、长石[(Na, Ca, K, Ba)(Si, Al)₄O₈]、石膏(CaSO₄·2H₂O)、岩盐(NaCl)、赤铁矿(-Fe₂O₃)、黄铁矿(-Fe₂O₃)、磁铁矿(Fe₃O₄)、伊利石{(K, H₃O)(Al, Mg, Fe)₂(Si, Al)₄O₁₀[(OH)₂, H₂O]}、高岭石[Al₄Si₄O₁₀(OH)₈]、菱镁石(MgCO₃)、蒙脱石[(Na, Ca)_{0.33}(Al, Mg)₂Si₄O₁₀(OH)₂·nH₂O]、云母[(K, Na)(Al, Mg, Fe²⁺, Fe³⁺, Li)₂₋₃(Si, Al)₄O₁₀(OH, F)₂]、蛋白石(SiO₂·nH₂O)、坡缕缟石[(Mg, Al)₂Si₄O₁₀(OH)·4H₂O]、石英(SiO₂)、氯化铵(NH₄Cl)、硫酸铵[(NH₄)₂SO₄]、镁钠闪石[Na₂Mg₃Fe₂(Si₈O₂₂)(OH)₂]、镍滑石[Ni₃(Si₄O₁₀)(OH)₂]、重晶石(BaSO₄)、磷灰石[Ca₅(PO₄)₃(F, Cl, OH)]、闪锌矿[(Fe, Cd, In, Ga)ZnS]、黄铜矿(CuFeS₂)、辉铜矿(Cu₂S)、菱铁矿(FeCO₃)等^[8,60-64]。除表 1 所列各种元素以外,大气颗粒物还包括多种 ng m⁻³—pg m⁻³ 水平的痕量金属元素。例如, Li、Be、Ba、V、Cr、Co、Ni、Cu、As、Se、Mo、Cd、Sb、Pb、Zn、Ti、Sc、Rb、Cs、La、Ce、Nd、Sm、Th、Hg、Y、Ga、Sr、Pt、Rh、U、Ag 等^[37,42,66-78]。大气颗粒物中痕量金属元素的含量与区域内土壤的背景值和工业排放等因素密切相关。因此,各采样点测得的痕量金属元素的含量差别非常大。这些痕量元素的生态效应、健康效应和大气环境化学效应的认识还非常有限。大气颗粒物中可溶性无机离子主要有 K⁺、Na⁺、NH₄⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Cl⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、CO₃²⁻、SO₄²⁻、PO₄³⁻ 等^[79-89]。部分地区大气颗粒物中可溶性无机离子的离子色谱测定结果见表 2^[78-82]。表中罗马字母表示不同采样时间和地点(表 3—5 中也一样)。将表 2 的数据处理成物质的量浓度,可以发

表 1 土壤与矿质颗粒物的组成比较^[8,57,58]Table 1 The comparison of constituents between soil and mineral particulates^[8,57,58]

oxide	content (wt %)	
	soil ^[8]	mineral aerosol ^[57,58]
SiO ₂	61.5	48.076(47.696)
Al ₂ O ₃	15.1	15.142(14.516)
Fe ₂ O ₃	6.28	6.429(7.604)
CaO	5.5	9.844(11.982)
Na ₂ O	3.2	1.678(5.991)
MgO	3.7	6.121(6.682)
K ₂ O	2.4	2.331(5.530)
TiO ₂	0.68	0.634
BaO	0.0584	0.206
MnO	0.100	0.100

note: the data in parentheses was calculated according to literature [58]

表 2 部分地区大气颗粒物中可溶性无机离子的浓度^[78-82]Table 2 The concentration of soluble inorganic ion in atmospheric particulates^[78-82]

ion	average concentration (μg m ⁻³)				
	[78]	[79]	[80]	[81]	[82]
Na ⁺	0.60 ±0.74	0.245 ±0.174	1.710	0.080	0.170 ±0.310
K ⁺	0.53 ±0.38	0.0063 ±0.005	0.374	0.15	0.119 ±0.100
Ca ²⁺	0.29 ±0.16	0.0075 ±0.0045	0.235	0.17	0.440 ±0.320
Mg ²⁺	0.07 ±0.05	0.0058 ±0.0048	0.204	0.02	0.028 ±0.032
NH ₄ ⁺	1.62 ±1.11	0.069 ±0.053	0.314	3.5	0.840 ±0.780
Cl ⁻	0.6 ±0.8	0.357 ±0.283	3.090	0.29	0.420 ±0.480
NO ₃ ⁻	0.9 ±0.6	0.041 ±0.042	0.734	6.0	1.329 ±1.300
SO ₄ ²⁻	5.0 ±3.0	0.849 ±0.509	1.080	0.02	2.500 ±1.200

note sampling time: 2000.1—2000.12; sampling site location: Malayan Peninsula (1 09 N-1 29 N, 103 36 E-104 25 E)

sampling time: 2001.2—2001.3; sampling site location: Svalbard (78.54 N, 11.53 E)

sampling time: 2004.7—2004.8; sampling site location: Christchurch

sampling time: 1998.11—1999.3; sampling site location: S. Pietro Capofiume

sampling time: 2000.9—2001.3; sampling site location: Lisbon (38 48 50 N, 9 05 29 W)

现,尽管采样时间和地点不同,大气颗粒物中的 Na⁺ 和 Cl⁻、NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 具有良好的相关性,见图 11。c_{Cl⁻} = 1.11 c_{Na⁺}, c_{NO₃⁻} = 0.40 c_{NH₄⁺}。相关系数分别为 0.9781 和 0.9328。其中 Na⁺ 和 Cl⁻ 的比例基本为 1:1,说明二者都来源于海浪飞沫。虽然 NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 也具有很好的相关性,但是二者的比例为 0.4:1,说明其在大气颗粒物中的含量除了和直接排放有关以外,可能还与非均相反应有关。其它可溶性离子之间并不存在明显的相关性。由于大气颗粒物中硫酸盐和硝酸盐主要源于二次颗粒物,因 SO₂

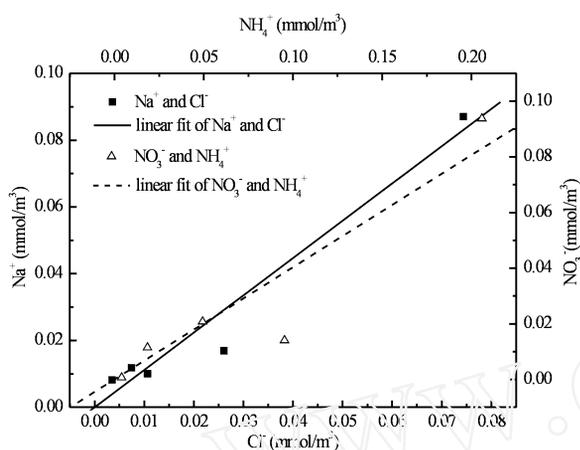


图 11 大气颗粒物中 Na^+/Cl^- , $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$ 的相关性 (数据源于文献 [57—59])

Fig. 11 The correlative relationship between Na^+ and Cl^- , NO_3^- and NH_4^+ (The data was originated from literature [57—59].)

和 NO_x 的排放差异而导致不同地区测定的结果差别较大。

3.2 大气颗粒物的有机组分

据估计,全球范围内生物源(主要为植物)排放到大气中的挥发性有机化合物(VOCs)约为 $1\ 150\ \text{Tg}\ \text{yr}^{-1}\ (\text{C})$,人为源排放到大气中的 VOCs 约 100

$\text{Tg}\ \text{yr}^{-1}\ (\text{C})$ [89]。VOCs 可通过均相成核(主要为半挥发性有机化合物,SVOCs)、异相成核(气/粒分配过程)以及在大气颗粒物表面发生非均相反应从气相向颗粒态转移。大气颗粒物中常常含有大量(数千种)有机化合物,由于种类繁多,有关大气颗粒物中有机化合物的形态和定量分析的数据都还非常有限,这也是当前大气颗粒物化学组成分析所面临的挑战之一。一般地,颗粒态有机化合物具有分子量较大、蒸气压较低和极性等特点。由于多环芳烃(PAHs)具有强“三致效应”,水溶性有机物(water soluble organic compound, WSOC)可显著改变大气颗粒物的吸湿性,进而影响其粒径分布和云凝结核活性。有机氯农药等持久性有机污染物是重要的环境内分泌干扰物质而受到广泛关注。国内外对大气颗粒物中的多环芳烃(PAHs) [90—95]、有机酸 [96—99] 和有机氯 [100—103] 等有机化合物的部分测定结果见表 3—5。实际大气颗粒物中已经检测出上百种多环芳烃,但通常关注较多的是美国 EPA 公布的 16 种优控物。从表 3 可以看出,大气颗粒物中各种多环芳烃的含量为 $\text{ng}\ \text{m}^{-3}$ 。由于我国能源结构以煤为主,大气颗粒物种 PAHs 的浓度远远高于其它国家和地区。由燃烧排放、植物排放的烃类的氧化过程等产生的各种有机酸,经均相和异相成核(气/粒分配)而

表 3 大气颗粒物中部分多环芳烃的浓度 [90,91]

Table 3 The concentration of PAHs in atmospheric particulates [90,91]

PAHs	average concentration ($\text{ng}\ \text{m}^{-3}$)			
	[90]		[91]	
	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀
naphthalene	0.02 ±0.03	0.46 ±0.42	0.71 ±1.02	0.71 ±1.02
acenaphthylene	0.09 ±0.10	<0.08 ±0.08	2.61 ±1.72	3.05 ±1.94
acenaphthene	0.35 ±0.73	0.04 ±0.06	1.77 ±0.81	2.12 ±1.02
phenanthrene	0.18 ±0.08	0.47 ±0.11	3.48 ±3.11	4.99 ±3.90
fluoranthene	0.68 ±0.49	0.14 ±0.04	5.95 ±6.61	8.11 ±8.53
pyrene	0.52 ±0.18	0.20 ±0.05	4.55 ±5.53	6.26 ±7.04
benzo [a]anthracene	0.46 ±0.24	0.59 ±0.15	2.79 ±3.38	3.76 ±4.43
chrysene	0.51 ±0.08	0.43 ±0.15	6.53 ±8.67	9.09 ±12.1
benzo [b]fluoranthene	1.23 ±0.62	1.64 ±0.72	8.15 ±9.61	11.4 ±13.8
benzo [k]fluoranthene	0.76 ±0.32	0.91 ±0.34	6.01 ±7.40	8.20 ±9.28
benzo [e]pyrene	0.57 ±0.19	0.60 ±0.23	—	—
benzo [a]pyrene	0.52 ±0.26	1.32 ±0.97	4.17 ±5.09	5.75 ±6.88
indeno [1,2,3-c,d]pyrene	2.47 ±0.133	4.71 ±1.98	5.76 ±7.32	8.23 ±9.85
benzo [g,h,i]perylene	2.36 ±0.087	1.73 ±1.23	7.39 ±9.66	10.5 ±13.0
fluorene	—	—	1.27 ±0.84	1.79 ±1.21
anthracene	—	—	0.41 ±0.44	0.52 ±0.051
dibenz [a,h]anthracene	—	—	1.74 ±1.61	2.19 ±1.96

note sampling time: 2002.3—2002.7; sampling site location: Sao Paulo (23°S, 46°W)

sampling time: 2001—2002; sampling site location: Nanjing (32°03'18.2" N, 118°46'44.3" E)

表 4 大气颗粒物中部分有机酸的浓度^[96-99]Table 4 The concentration of organic acids in atmospheric particulates^[96-99]

organic acid	average concentration ($\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$)			organic acid	average concentration ($\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$)	
	[96,97]	[98]	[99]		[98]	[99]
oxalic	218	233	261.3	methylmalonic	5	3.8
malonic	39	51	76.8	methylsuccinic	10	5.9
succinic	39	54	67.0	2-methylglutaric	4	1.6
glutaric	10	17	11.2	2-methyladipic	3	—
adipic	—	18	4.0	maleic	9	2.8
pimelic	—	8	1.6	fumaric	5	2.5
sebacic	—	8	2.3	methylmaleic	11	2.4
azelaic	24	16	5.5	phthalic	29	8.9
decanedioic	—	4	0.3	ketomalonic	3	—
glycolic	25	—	—	4-ketopimelic	5	5.7
malic	31	13	31.3	citric	7	—
pyruvic	25	40	—	3-oxopropanoic	7	0.5
methanesulfonic	44	—	—	4-oxobutanoic	14	0.2

note sampling time: 2002—2003; sampling site location: Peking University
 sampling time: 1989.6—1989.11; sampling site location: Tokyo Metropolitan University
 sampling time: 2003.3; sampling site location: Sapporo

表 5 大气颗粒物中部分有机氯的浓度^[100-103]Table 5 The concentration of organochlorine in atmospheric particulates^[100-103]

organochlorine	concentration ($\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$)				PCDD/Fs	concentration ($\text{fg} \cdot \text{m}^{-3}$)	
	[100]	[101]	[102]	[102]		[103]	[103]
oxychlordanes	0.063—0.22	—	0.58	1.05	2,3,7,8-TeCDD	0.97	0.98
dieldrin	2.8	—	1.45	1.28	1,2,3,7,8-PeCDD	7.84	12.0
aldrin	0.23	293	—	—	1,2,3,4,7,8-HxCDD	20.1	19.3
chlordanes	0.94—6.4	54	1.39	1.96	1,2,3,6,7,8-HxCDD	34.4	31.0
DDT	0.58—4.9	100	0.70	0.87	1,2,3,7,8,9-HxCDD	30.3	28.3
DDE	—	—	0.59	0.94	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	290	263
endosulfan	0.87—1.7	—	5.64	8.33	OCDD	1544	1408
endrin	—	—	0.15	0.29	2,3,7,8-TeCDF	14.2	12.1
hexachlorobenzene	—	—	144.2	55.0	1,2,3,7,8-PeCDF	32.0	28.9
hexachlorocyclohexane	—	—	80.87	91.67	2,3,4,7,8-PeCDF	53.0	46.7
heptachlor	—	—	0.06	0.05	1,2,3,4,7,8-HxCDF	75.7	66.6
octachlorostyrene	—	—	0.62	0.89	1,2,3,6,7,8-HxCDF	67.5	59.8
nonachlor	—	—	0.88	0.24	2,3,4,6,7,8-HxCDF	89.8	77.3
heptachlorepoxyde	—	—	1.08	1.47	1,2,3,7,8,9-HxCDF	11.4	11.0
pentachloroanisole	—	—	3.13	3.99	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	286	245
methoxychlor	—	—	0.12	0.40	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	48.3	41.6
trichloroveratrole	—	—	0.08	0.30	OCDF	324	188
tetrachloroveratrole	—	—	2.02	1.74			
elancolan	—	—	0.05	0.18			

note sampling time: 2000.2—2001.3; sampling site location: New Jersey
 sampling time: 2001—2003; sampling site location: Strasbourg University, France
 sampling time: 1994.3—1996.2; sampling site location: Kinngait
 sampling time: 1992.12—1995.3; sampling site location: Tagish
 sampling time: 2002.1; sampling site location: Taichung A
 sampling time: 2002.1; sampling site location: Taichung B

成为有机颗粒物。由表 4 可知,各地检测的颗粒物中草酸高达 $250 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 远远高于其它有机酸的含量。全球范围内,曾经大量使用的有机氯农药,尽管

很多农药已经停止使用多年,由于其具有持久性特征在大气颗粒物中仍可检出 $\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$ 水平的有机氯。从表 5 可以看出,我国大气颗粒物中有机氯农药的

残留也高于其它国家和地区。

此外,大气颗粒物中也已定量检测出 6,10,14-三甲基-2-十五烷酮、三萜烯酮、胆固醇、甾醇、谷甾醇、蒽酮、蒽醛、蒽酸、松香酸^[104]、松香醛、C20—C31 的烷烃、十六烷醇、十八烷醇、左旋葡聚糖、木糖醇^[106]等化合物。

4 结论与展望

综上所述,近年来大气颗粒物化学组成分析方法和现场监测都取得了长足的发展。由于大气颗粒物的化学组成和浓度的时空分布不均匀性,要求分析方法具有较低的检测限和较高的时间分辨率。气动力学透镜采样方法、热脱附预分离方法、质谱和光谱为主的检测手段的组合,为大气颗粒物化学组成的在线分析提供了较低的检测限和较高的时间分辨率。其中气溶胶质谱在大气颗粒物的在线分析中具有举足轻重的地位,并发展了电子碰撞离子化(EI)、化学离子化(CI)、激光脱附离子化(LDI)^[28]等技术。然而,现有方法通常利用标准气体外标实现大气颗粒物中被测组分的定量,但是颗粒物中被测组分的蒸发(离子化)效率往往低于 100%,从而带来较大的方法误差,而且不同测定方法使用的蒸发(离子化)方法差异也导致不同方法之间定量分析数据可比性较差。因此,大气颗粒物中化合物的定量分析方法与标准的建立、形态分析、提高采样效率、降低超细颗粒的检测限、单个超细颗粒的化学组成分析、生物气溶胶分析、分析设备微型化以及大气颗粒物化学组成的现场适时观测及其成因分析等,将是大气颗粒物化学组成分析的发展方向。

参 考 文 献

- [1] Suess D T, Prather K A. Chem. Rev., 1999, 99: 3007—3035
- [2] 廖正元(Liao Z Y), 黄春彦(Huang C Y). 化学教育(Chin. J. Chem. Edu.), 2004, 4: 1—2
- [3] Grassian V H. J. Phys. Chem. A, 2002, 106: 860—877
- [4] Kamm S, Møkhler O, Naumann K H, et al. Atmos. Environ., 1999, 33: 4651—4661
- [5] Czoschke N M, Jang M, Kamens R M. Atmos. Environ., 2003, 37: 4287—4299
- [6] Fisseha R, Dommen J, Sax M, et al. Anal. Chem., 2004, 76: 6535—6540
- [7] 郭璇华(Guo X H), 高瑞英(Gao R Y), 黄瑞毅(Huang R Y)等. 环境科学与技术(Environ. Sci. & Technol.), 2006, 29: 49—51
- [8] Usher C R, Michel A E, Grassian V H. Chem. Rev., 2003, 103: 4883—4939
- [9] 吴润(Wu J), 蒋维楣(Jiang W M), 刘红年(Liu H N)等. 环境科学学报(Acta Scientiae Circumstantiae), 2002, 22: 129—134
- [10] 马晓燕(Ma X Y), 石广玉(Shi G Y), 郭裕福(Guo Y F)等. 气象学报(Acta Meteorologica Sinica), 2005, 63: 41—48
- [11] 石广玉(Shi G Y), 王喜红(Wang X H), 张立盛(Zhang L S)等. 气候与环境研究(Climatic Environ. Res.), 2002, 7: 255—266
- [12] 于凤莲(Yu F L), 刘东贤(Liu D X), 胡英(Hu Y). 气象科技(Meteorol. Sci. Technol.), 2002, 30: 379—383
- [13] Dickerson R R, Kondragunta S, Stenchikov G, et al. Science, 1997, 278: 827—830
- [14] Jickells T D, An Z S, Andersen K K, et al. Science, 2005, 308: 67—71
- [15] Xie Y L, Hopke P K, Paatero P, et al. Atmos. Environ., 1999, 33: 2549—2562
- [16] Avila A, Alarcón M, Queralt I. Atmos. Environ., 1998, 32: 179—191
- [17] 丁杰(Ding J), 朱彤(Zhu T). 科学通报(Chinese Sci. Bull.), 2003, 48: 2005—2013
- [18] Al-Abadleh H A, Grassian V H. Surf. Sci. Rep., 2003, 52: 63—161
- [19] Ravishankara A R. Science, 1997, 276: 1058—1065
- [20] Bertram A K, Ivanov A V, Hunter M, et al. J. Phys. Chem. A, 2001, 105: 9415—9421
- [21] He H, Liu J F, Mu Y J, et al. Environ. Sci. Technol., 2005, 39: 9637—9642
- [22] 徐维并(Xu W B). 现代仪器(Mod. Instrum.), 2002, 6: 9—11
- [23] 李红(Li H), 曾凡刚(Zeng F G), 邵龙义(Shao L Y)等. 环境与健康杂志(J. Environ. Health), 2002, 19: 85—87
- [24] Baron P A, Willeke K. Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications, 2nd ed. New York: John Wiley & Sons Inc. 2001
- [25] 成玉(Cheng Y), 盛国英(Sheng G Y), 傅家谟(Fu J M)等. 环境化学(Environ. Chem.), 1996, 15: 360—365
- [26] Liljelind P, Söderström G, Hedman B, et al. Environ. Sci. Technol., 2003, 37: 3680—3686
- [27] Varga B, Kiss G, Ganschky I, et al. Talanta, 2001, 55: 561—572
- [28] Sipin M F, Guazzotti S A, Prather K A. Anal. Chem., 2003, 75: 2929—2940
- [29] Panne U, Knöller A, Kötzick R, et al. Fresenius J. Anal. Chem., 2000, 366: 408—414
- [30] Fekete A, Frommberger M, Ping G C, et al. Electrophoresis, 2006, 27: 1237—1247
- [31] Schrader W, Geiger J, Gedejohann M, et al. Angew. Chem. Int. Ed., 2001, 40: 3998—4001
- [32] Gundel L A, Daisey J M, de Carvalho L R F, et al. Environ. Sci. Technol., 1993, 27: 2112—2119
- [33] Blando J D, Porcja R J, Li T H, et al. Environ. Sci. Technol., 1998, 32: 604—613

- [34] Crider W L. *Anal. Chem.*, 1965, 37: 1770—1773
- [35] Slanina J, Schoonebeek C A M, Klockow D, et al. *Anal. Chem.*, 1985, 57: 1955—1960
- [36] Stolzenburg M R, Hering S V. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 34: 907—914
- [37] Bruthoor S K, Dasgupta P K. *Anal. Chim. Acta*, 1998, 361: 151—159
- [38] Neuhauser R E, Panne U, Niessner R, et al. *Sensor. Actuat. B*, 1997, 38/39: 344—348
- [39] Neuhauser R E, Panne U, Niessner R, et al. *Anal. Chim. Acta*, 1997, 346: 37—48
- [40] Luffer D R, Salin E D. *Anal. Chem.*, 1986, 58: 654—656
- [41] Clark C D, Campuzano-Jost P, Covert D S, et al. *Aerosol Sci.*, 2001, 32: 765—778
- [42] Gomes A M, Sarrette J P, Madon L, et al. *Spectrochim. Acta B*, 1996, 51: 1695—1705
- [43] Duan Y X, Su Y X, Jin Z. *Anal. Chem.*, 2000, 72: 1672—1679
- [44] Schelles W, Maes K J R, Gendt S D, et al. *Anal. Chem.*, 1996, 68: 1136—1142
- [45] Marcus R K, Dempster M A, Gibeau T E, et al. *Anal. Chem.*, 1999, 71: 3061—3069
- [46] Boring C B, Horr R A, Zhang G F, et al. *Anal. Chem.*, 2002, 74: 1256—1268
- [47] Löflund M, Gebel A K, Tschewenka W, et al. *Atmos. Environ.*, 2001, 35: 2861—2869
- [48] Su Y X, Sipin M F, Furutani H, et al. *Anal. Chem.*, 2004, 76: 712—719
- [49] Hunt A L, Petrucci G A. *Trend. Anal. Chem.*, 2002, 21: 74—81
- [50] Wood S H, Prather K A. *Trend. Anal. Chem.*, 1998, 17: 346—356
- [51] Noble C A, Prather K A. *Mass Spectrom. Rev.*, 2000, 19: 248—274
- [52] Tobias H J, Ziemann P J. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 34: 2105—2115
- [53] Xia X G, Chen H B, Wang P C. *Atmos. Environ.*, 2004, 38: 4571—4581
- [54] Delalieux F, Grieken R V, Potgieter J H. *Mar. Pollut. Bull.*, 2006, 52: 606—611
- [55] Böge O, Miao Y K, Plewka A, et al. *Atmos. Environ.*, 2006, 40: 2501—2509
- [56] Pandey S K, Tripathi B D, Mishra V K, et al. *Chemosphere*, 2006, 63: 49—57
- [57] Zhang Z Q, Friedlander S A. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 34: 4687—4694
- [58] Liu J F, Yu Y B, Mu Y J, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110: 3225—3230
- [59] Kring D A. *The 28th Lunar and Planetary Science Conference*. Houston: Lunar and Planetary Institute, 1997. 1084
- [60] 林国珍(Lin G Z), 茅世森(Mao S S), 王庆广(Wang Q G). *环境科学学报(Acta Scientiae Circumstantiae)*, 1983, 3: 310—318
- [61] Okada K, Kai K. *Atmos. Environ.*, 2004, 38: 6927—6935
- [62] Bernabé M, Carretero M I, Galán E. *Atmos. Environ.*, 2005, 39: 6777—6789
- [63] Lun X X, Zhang X S, Mu Y J, et al. *Atmos. Environ.*, 2003, 37: 2581—2588
- [64] Pandey S K, Tripathi B D, Mishra V K, et al. *Chemosphere*, 2006, 63: 49—57
- [65] Moulia P C, Mohanb S V, Balaran V, et al. *Atmos. Environ.*, 2006, 40: 136—146
- [66] Salma I, Maenhaut W. *Environ. Pollut.*, 2006, 143: 479—488
- [67] Gül Ü G, Doğan G, Tuncel G. *Atmos. Environ.*, 2005, 39: 6376—6387
- [68] Fang G C, Wu Y S, Lin J B, et al. *Chemosphere*, 2006, 63: 1912—1923
- [69] Xiu G L, Jina Q X, Zhang D N, et al. *Atmos. Environ.*, 2005, 39: 419—427
- [70] Hueglin C, Gehrig R, Baltensperger U, et al. *Atmos. Environ.*, 2005, 39: 637—651
- [71] Viana M, Querol X, Alastuey A. *Chemosphere*, 2006, 62: 947—956
- [72] Turšič J, Podkrajšek B, Grčič I, et al. *Chemosphere*, 2006, 63: 1193—1202
- [73] Sillanpää M, Saarikoski S, Hillamo R, et al. *Sci. Total Environ.*, 2005, 350: 119—135
- [74] Kocak M, Kubilaya N, Herutv B, et al. *Atmos. Environ.*, 2005, 39: 7330—7341
- [75] Bocca B, Caimi S, Smichowski P, et al. *Sci. Total Environ.*, 2006, 358: 255—264
- [76] Pakkanen T A, Loukkola K, Korhonen C H, et al. *Atmos. Environ.*, 2001, 35: 5381—5391
- [77] Braga C F, Teixeira E C, Yoneama M L, et al. *Nucl. Instrum. Meth. B*, 2004, 225: 561—571
- [78] Karthikeyan S, Balasubramanian R. *Microchem. J.*, 2006, 82: 49—55
- [79] Teinila K, Hillamo R, Kerminen V M, et al. *Atmos. Environ.*, 2004, 38: 1481—1490
- [80] Wang H B, Kawamura K, Shooter D. *Atmos. Environ.*, 2005, 39: 5865—5875
- [81] Fuzzi S, Facchini M C, Decesari S, et al. *Atmos. Res.*, 2002, 64: 89—98
- [82] Almeida S M, Pio C A, Freitas M C, et al. *Atmos. Environ.*, 2006, 40: 2058—2067
- [83] Xie S D, Yu T, Zhang Y Z, et al. *Sci. Total Environ.*, 2005, 345: 153—164
- [84] Yeatman S G, Spokes L J, Jickells T D. *Atmos. Environ.*, 2001, 35: 1321—1335
- [85] Liu W, Wang Y H, Russell A, et al. *Atmos. Environ.*, 2005, 39: 4453—4470
- [86] Sturges W T, Harrison R M. *Environ. Sci. Technol.*, 1988, 22: 1305—1311
- [87] Walker J T, Robarge W P, Shendrikar A, et al. *Environ. Poll.*, 2006, 139: 258—271

- [88] Lake D A, Tolocka M P, Johnston M V, et al. *Atmos. Environ.*, 2004, 38: 5311—5320
- [89] Atkinson R, Arey J. *Chem. Rev.*, 2003, 103: 4605—4638
- [90] Bourotte C, Forti M C, Taniguchi S, et al. *Atmos. Environ.*, 2005, 39: 3799—3811
- [91] Wang G H, Huang L M, Zhao X, et al. *Atmos. Res.*, 2006, 81: 54—66
- [92] Sienna M R, Rosazza N G, Prádez M. *Atmos. Res.*, 2005, 75: 267—281
- [93] Dallarosa J B, Mõnego J G, Teixeira E C, et al. *Atmos. Environ.*, 2005, 39: 1609—1625
- [94] Zhou J B, Wang T G, Huang Y B, et al. *Chemosphere*, 2005, 61: 792—799
- [95] 曾凡刚(Zeng F G), 王关玉(Wang G Y), 田健(Tian J)等. *环境科学学报(Acta Scientiae Circumstantiae)*, 2002, 22: 284—288
- [96] 黄晓锋(Huang X F), 胡敏(Hu M), 何凌燕(He L Y). *环境科学(Environ. Sci.)*, 2004, 25: 21—25
- [97] Huang X F, Hu M, He L Y, et al. *Atmos. Environ.*, 2005, 39: 2819—2827
- [98] Kawamura K, Yasui O. *Atmos. Environ.*, 2005, 39: 1945—1960
- [99] Kawamura K, Watanabe T. *Anal. Chem.*, 2004, 76: 5762—5768
- [100] Goia R, Offenber J H, Gigliotti C L, et al. *Atmos. Environ.*, 2005, 39: 2309—2322
- [101] Scheyer A, Graeff C, Morville S, et al. *Chemosphere*, 2005, 58: 1517—1524
- [102] Hung H, Blanchard T P, Halsall C J, et al. *Sci. Total Environ.*, 2005, 342: 119—144
- [103] Chao M R, Hu C W, Ma H W, et al. *Atmos. Environ.*, 2003, 37: 4945—4954
- [104] Alves C, Pio C, Carvalho A, et al. *Chemosphere*, 2006, 63: 153—164
- [105] Müller K, Pınxteren D, Plewka A, et al. *Atmos. Environ.*, 2005, 39: 4219—4231
- [106] Kriváky Z, Blazs ÓM, Shooter D. *Environ. Poll.*, 2006, 139: 195—205