

陈多宏,张涛,蒋斌,等.典型二次有机气溶胶危害性及环境监测技术研究进展[J].环境科学与技术,2014,37(120):305-309.Chen Duohong,Zhang Tao,Jiang Bin,et al. Hazards and environmental monitoring technology progress for typical secondary organic aerosols is reviewed [J]. Environmental Science & Technology 2014,37(120):305-309.

# 典型二次有机气溶胶危害性及环境监测技术研究进展

陈多宏<sup>1,2</sup>, 张涛<sup>1</sup>, 蒋斌<sup>3</sup>, 岳玗利<sup>1</sup>, 周炎<sup>1</sup>, 钟流举<sup>1\*</sup>,  
王伯光<sup>3</sup>, 毕新慧<sup>2</sup>, 张干<sup>2</sup>, 周振<sup>3</sup>

- (1. 广东省环境监测中心 环保部区域空气质量监测重点实验室 广东 广州 510308;
2. 有机地球化学国家重点实验室 中国科学院广州地球化学研究所 广东 广州 510640;
3. 暨南大学大气环境安全与污染控制研究所 广东 广州 510632)

**摘要** 二次有机气溶胶(SOA)是细颗粒物中重要组成成分 相比一次有机气溶胶(POA) SOA 对环境、气候变化和人体健康有着更大的影响。国内外已经在城市、郊区和背景区域开展了 SOA 基础观测与研究 积累了丰富的基础数据,为掌握 SOA 演变机理及其影响因素奠定了坚实基础,但其研究主要局限于短期观测,对其具体发生条件、变化规律和重要演化过程及形成机理特征并未开展系统的观测与研究。为进一步改善空气质量,亟需长期开展高时间分辨率高物种分辨率的综合观测。

**关键词** 二次有机气溶胶; 危害; 环境监测; 进展

中图分类号 X51 文献标志码 A doi:10.3969/j.issn.1003-6504.2014.120.057 文章编号:1003-6504(2014)120-0305-05

## Hazards and Environmental Monitoring Technology Progress for Typical Secondary Organic Aerosols is Reviewed

CHEN Duohong<sup>1,2</sup>, ZHANG Tao<sup>1</sup>, JIANG Bin<sup>3</sup>, YUE Dingli<sup>1</sup>, ZHOU Yan<sup>1</sup>,  
ZHONG Liuju<sup>1\*</sup>, WANG Boguang<sup>3</sup>, BI Xinhui<sup>2</sup>, ZHANG Gan<sup>2</sup>, ZHOU Zhen<sup>3</sup>

- (1. Guangdong Environmental Monitoring Center, State Environmental Protection Key Laboratory of Regional Air Quality Monitoring, Guangzhou, 510308, China;
2. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640, China;
3. Institute of technology on Atmospheric Environmental Safety and Pollution Control Jinan University, Guangzhou, 510632, China)

**Abstract**: Secondary organic aerosol is an important composition of fine particulate matter, Comparing to primary organic aerosols, which has greater harm for the environment, climate change and human health. Much observation and research has been carried out in cities, suburbs, and background region at home and abroad, accumulated rich basic data, which laid a solid foundation for mastering the SOA evolution mechanism and influencing factors. However, the research mainly limited to the short-term observation, and did not systematically carry out on their specific conditions, changing law, important evolution process and formation mechanism. In order to further improving air quality, high-time-resolution and high-species-resolution comprehensive observation would be carried out in urgent.

**Key words**: secondary organic aerosol; harm; environmental monitoring; progress

二次有机气溶胶 (secondary organic aerosol, SOA)是指大气中挥发性半挥发性有机物经光化学反应、气/粒转化等过程而形成的,悬浮于大气中的微粒<sup>[1]</sup>。从全球范围看,SOA 通常占细颗粒物中有机物质量的 20%~80%<sup>[2]</sup>。相比一次有机气溶胶(primary organic

aerosol,POA) SOA 具有更高的极性、氧化性,更强吸湿性,较低的挥发性,而且 SOA 对环境、气候变化和人体健康有更大的影响,典型的大气污染现象——雾霾,就与 SOA 密切相关<sup>[3-5]</sup>。正是由于它的这些特点和危害性,SOA 的监测、形成机制及其影响因素受到国

《环境科学与技术》编辑部 (网址)http://fjks.chinajournal.net.cn (电话)027-87643502 (电子信箱)hjkxyjs@126.com

收稿日期 2014-06-11

基金项目 广东省人才培养基金 中国科学院灰霾专项(XDB05020205)

作者简介 陈多宏(1979-) 高级工程师,主要从事环境监测与管理等工作 (电话)020-28368570(电子信箱)13710967699@139.com \* 通讯作者,正高职称高工。

内外高度重视。

## 1 SOA 的环境、气候和健康危害性

### 1.1 环境效益—SOA 是大气细颗粒物的重要组成部分

通过大气中挥发性半挥发性有机物的化学反应、气/粒转化等过程形成的 SOA 是大气颗粒物污染的重要组成部分,也是光化学反应的重要环节。研究表明,SOA 是挥发性有机物氧化成低挥发性产物组成的气溶胶颗粒。当有机气体在气态条件下被羟基(OH)、臭氧(O<sub>3</sub>)和硝酸自由基(NO<sub>3</sub>)氧化后,产生大量具有较多官能团的氧化产物,并通过后续反应不断的累积<sup>[6]</sup>而形成 SOA。形成 SOA 的主要前体物是芳香族化合物如苯、甲苯、二甲苯,以及烯烃、烷烃、环烷烃、萜烯和生物排放的非饱和氧化物<sup>[7]</sup>。有研究指出,SOA 对地表平均有机物的贡献在 10%~20%之间,而在一些温度较低的极地地区贡献率甚至达到 50%<sup>[8]</sup>。SOA 也是大气细颗粒物中的重要组成部分,在广州地区夏季、冬季的 SOA 占 PM<sub>2.5</sub> 的比例均值为 4.2%~6.8%之间<sup>[9]</sup>。

### 1.2 气候效益—SOA 是改变辐射平衡的主要因素

气溶胶为云的形成提供云凝结核,在一定的湿度条件下,作为云凝结核的颗粒物数量越多、粒径越小,形成云滴的数量越大、反照能力越强,因此气溶胶对降水产生了影响。同时,云可作为化学反应载体,为气相、液相化学反应中的物质转换生成某些物种(如硫酸盐等)提供多种途径。第七届政府间气候变化专门委员会(Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC)报告指出,由于气溶胶的人为贡献共同产生变冷效应,其直接辐射强迫总量为-0.5 W/m<sup>2</sup>,其间接云反照率强迫为-0.7 W/m<sup>2</sup>。同时,IPCC 报告指出气溶胶间接辐射强迫是所有气候强迫机理中不确定性的最大贡献者。二次有机物不仅对辐射和水汽循环有着重要影响<sup>[10]</sup>,而且 SOA 与温度、风速、降水、边界层高度等气候条件存在相互影响作用<sup>[11]</sup>,其中,SOA 成云量与液态水汽含量有较高的线性相关性,尤其在热带、亚热带及温带地区<sup>[12]</sup>。SOA 中的有机物也是导致大气能见度下降的主要物种之一<sup>[13-14]</sup>,甚至在有些地区,有机物对大气消光的贡献超过了硫酸盐<sup>[15]</sup>。

### 1.3 健康效益—SOA 会严重损害人体健康

城市空气污染是导致大量人类疾病的全球性问题。根据世界卫生组织(WHO)的 2009 年报告,在中国每年约 30 万人由于城市空气污染的原因死亡。有研究指出,当人体暴露在萜烯或异松油烯氧化剂涂抹的颗粒物下时,作为炎症性疾病重要介质的白细胞介素释放量会增加<sup>[16]</sup>。当肺细胞暴露在由 α-萜烯衍生的老化 SOA 比新鲜粒子更容易引起人体中具有防御作

用的中性粒细胞的产生<sup>[17]</sup>。萜烯类本身也表现出差异性,异戊二烯与臭氧反应产物会使人体产生较强的感觉刺激,其次是 α-萜烯、d-柠檬烯与臭氧的反应混合物<sup>[18]</sup>。

## 2 SOA 的环境监测技术研究进展

### 2.1 手工监测方法研究 SOA 在环境中污染特征

SOA 是大气气溶胶的重要组成部分,对其在大气中环境行为的研究主要采用手工监测和在线监测 2 种手段。

大气环境中手工监测方式已经积累了丰富的基础数据,为掌握 SOA 演变机理奠定坚实基础。在对美国北卡罗来纳州的 PM<sub>2.5</sub> 样品中观测到倍半萜烯生成较高浓度的 SOA,在春夏秋冬季节浓度分别达到为 0.9、0.7、0.5 和 0.5 ng/m<sup>3</sup><sup>[19]</sup>;美国德克萨斯州 SOA 源解析结果表明,其东北部浓度约为 3~4 μg/m<sup>3</sup>,休斯顿浓度约为 1~2 μg/m<sup>3</sup><sup>[20]</sup>。德国尤利西 PM<sub>2.5</sub> 中异戊二烯示踪物和萜烯示踪物的中值浓度分别为 21.2 ng/m<sup>3</sup>, 19.8 ng/m<sup>3</sup>, 不饱和脂肪酸的示踪物中值浓度为 37 ng/m<sup>3</sup><sup>[21]</sup>。通过网络站点监测发现,伯明翰地区 SOA 浓度约为 3.02~8.00 μg/m<sup>3</sup>,森特维尔 SOA 浓度约为 3.88~8.12 μg/m<sup>3</sup>,佛罗里达 SOA 浓度约为 1.95~5.18 μg/m<sup>3</sup><sup>[22]</sup>。而且,SOA 在有机气溶胶中的比例通常可以占到一半左右,如在美国东南部城市大气中 SOC (1.5 μg/m<sup>3</sup>)占 TOC 浓度的 20%~60%<sup>[23]</sup>。地中海中部地区来自异戊二烯、石竹烯、甲苯的二次有机碳(SOC)约 1.4 μg/m<sup>3</sup>,占 OC 总量的 30%<sup>[22]</sup>。而在光化学反应比较活跃的区域,SOA 的比例更高,如在洛杉矶的下风向的气溶胶中观测到 SOA 的比例高达 70%~90%<sup>[24]</sup>,在加利福尼亚州南部 SOA 约占 70%~75%<sup>[25]</sup>。

随着国外对 SOA 的深入研究,国内对 SOA 的研究也逐渐重视起来,并已经取得了较大的进步。国内开展大气中 SOA 研究主要集中与京津冀、长三角、珠三角地区以及泰山和敦煌等高山、背景站点的观测。在北京地区观测到含乙二酸颗粒物的粒径分布在夏季(0.7 μm)要大于春季(0.45 μm),并推测差异与颗粒物来源与形成机理有关系<sup>[26]</sup>;在从北京到香港的长距离比对观测中,发现含乙二酸颗粒物与硫酸盐具有良好的相关性,并推测成云过程是生成 SOA 的重要途径<sup>[27]</sup>。在珠三角地区,SOA 分别占 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 总有机碳的 46%和 66%<sup>[28]</sup>,并发现珠三角乡村地区异戊二烯,α-萜烯以及倍半萜烯等 SOA 示踪物浓度分别约为 30.8, 6.61 和 0.54 ng/m<sup>3</sup><sup>[29]</sup>。在泰山对二次有机碳(SOC)观测结果表明,活跃的光化学反应会造成更多的 SOA 的生成<sup>[30]</sup>。有学者利用有机示踪物研究异戊二

烯、 $\alpha$ -蒎烯、 $\beta$ -石竹烯、甲苯对 SOA 贡献的季节性变化发现,异戊二烯、 $\alpha$ -蒎烯的示踪物如蒎酮酸、3-羟基戊二酸等浓度范围为 0.4 ~34.9 ng/m<sup>3</sup>,平均浓度为 4.6 ng/m<sup>3</sup>,且春季和秋季高于夏季和冬季。 $\beta$ -石竹烯的示踪物  $\beta$ -石竹烯酸最高浓度可达 6 ng/m<sup>3</sup>,而且上海市甲苯生成的 SOA 具有季节性差异<sup>[31]</sup>。

虽然大气环境中样品收集与实验室分析积累了丰富的基础数据,为掌握 SOA 演变机理奠定坚实基础,但是手工监测方法不仅费时、采样分辨率较低,难以反映 SOA 在大气中的增生反应、老化过程以及 HULIS (humic-like substances) 的形成过程,难以反映大气中 SOA 的复杂演变过程,而且样品容易受到人为因素的影响<sup>[32]</sup>。

## 2.2 在线监测方法研究 SOA 在环境中污染特征

高时间分辨率的在线监测能够提高检测时间分辨率,为探索 SOA 在大气中气相氧化、气/粒分配、颗粒相反应等的演变过程提供了较大的优势。在线监测技术应用到实时在线探索和鉴定气溶胶上,是大气科学的一个重大进步<sup>[33]</sup>。从实验室条件下和外场试验的结果表明,在线监测技术有很大的用途及优势<sup>[34-35]</sup>,可以高时间分辨率地展现较短事件的发生过程和昼夜的变化过程,同时也消除了由于长时间的过滤采样而带来的潜在杂质或误差,可以反映大气传输过程中,大气颗粒经过物理和化学的转变(大气老化),由于凝聚、痕量气体或自由基与颗粒发生非均相反应、半挥发性物质在气/粒相间的分配以及液相过程,使得颗粒大小、结构、化学组成都可能发生变化的过程<sup>[6, 36]</sup>,特别是对占有机气溶胶大部分质量的 SOA 的影响较大,因为 SOA 主要形成于半挥发性有机物的气/颗粒分配<sup>[24]</sup>。高时间分辨率的在线检测技术为探索 SOA 在大气中气相氧化、气/粒分配、颗粒相反应等的演变过程提供了较大的优势。

但是,SOA 通常极性较强,浓度较低(往往只有几 ng/m<sup>3</sup>),分析检测困难,在气相和颗粒相的分配随环境条件不断变化,有些物质反应活性高,在大气中的寿命很短,分析技术本身对 SOA 具有破坏作用。目前,在线监测主要集中于浓度相对较高的 SOA 化合物。相关研究显示,利用在线监测对气溶胶进行测量,发现 33%~40%的颗粒含有低聚物<sup>[37]</sup>,并有研究发现,1, 3, 5-三甲基苯和  $\alpha$ -蒎烯光氧化产生 SOA 中低聚物浓度随时间而增加<sup>[38]</sup>。此外,采用在线监测方法同样可以测量 1, 3, 5-三甲基苯的光氧化 SOA 产物<sup>[39]</sup>,并还可以检测到光化学反应产生的羰基化合物、酸性物质等颗粒相反应产物<sup>[32]</sup>,在加利福利亚,研究人员应用快速监测技术验证了 NO<sub>x</sub> 影响大气 OA 生成的一些

化学途径,发现 SOA 在夜间会以惊人的速度增加,且多数是由人为氮氧化物(NO<sub>x</sub>)排放生成的硝酸根(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)所导致<sup>[40]</sup>。

国内也有运用在线监测技术研究大气中 SOA,并已取得了引人关注的研究结果。上海市研究结果进一步揭示了含草酸颗粒的 2 种不同的形成机制。其一,由于含乙二酸颗粒与含硫酸颗粒有很好的相关性,说明其为成云过程形成;其二,从含乙二酸颗粒矿物尘类和海盐类的颗粒物浓度日变化图相关性分析,在颗粒物表面上发生的非成云过程的水相氧化反应或非均相化学反应也是二次含乙二酸颗粒物的来源之一<sup>[41]</sup>。黄晓峰等利用气溶胶质谱仪在线观测方法,对深圳市大气来源进行解析,识别其中具有二次来源特征的有机物,获得深圳冬季大气环境下 SOA 的浓度水平和变化特征,并揭示了 SOA 的生成过程显著地受控于大气光化学活性<sup>[42]</sup>。在广州市,对大气重污染过程开展了探索性研究,表明含三甲基胺颗粒由干净天气的 7%(相对洁净天气)增加至 35%(大气重污染过程),而且揭示酸碱反应以及气/粒分配是广州市尤其是雾霾天气细颗粒形成的重要过程<sup>[43]</sup>。

## 3 SOA 的环境监测技术发展趋势

目前,SOA 的研究主要局限于离线观测和短期的在线观测,对其具体发生条件、变化规律和重要演化过程及形成机理特征并未开展系统的研究,城市和郊区之间的异同点及其转化特征尚不十分明确。2013 年 9 月国务院批准实施“大气污染防治行动计划”(“大气十条”),要求全国各地进一步加强大气污染防治工作,显著改善空气质量。而细颗粒物中的 SOA 是其核心污染物之一,亟需长时间开展监测与研究,为深入掌握区域大气复合污染形成机理及其综合防治措施提供科学支持。

### [参考文献]

- [1] Jacobson M C, Hansson H C, Noone K J, et al. Organic atmospheric aerosols: review and state of the science[J]. Rev Geophys, 2000, 38: 267-294.
- [2] Carlton A G, Wiedinmyer C, Kroll J H. A review of Secondary Organic Aerosol (SOA) formation from isoprene [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2009, 9(14): 4987-5005.
- [3] 吴兑. 灰霾天气的形成与演化[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(3): 162-166.  
Wu Dui. Formation and evolution of haze weather[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 34(3): 162-166. (in Chinese)
- [4] 张小曳, 孙俊英, 王亚强, 等. 我国雾-霾成因及其治理的思考[J]. 科学通报, 2013, 58: 1178-1187.

- Zhang Xiaoye, Sun Junying, Wang Yaqiang, et al. Factors contributing to haze and fog in China[J]. *Chin Sci Bull*, 2013, 58: 1178–1187. (in Chinese)
- [5] Ramanathan V, Crutzen P J, Kiehl J, et al. Atmosphere aerosols, climate and the hydrological cycle[J]. *Science*, 2001, 294: 2119–2124.
- [6] Seinfeld J H, Pandis S N. *Atmospheric Chemistry and Physics* [M]. Hoboken, N J, USA: John Wiley & Sons, Inc, 2006.
- [7] Chen J J, Ying Q, Kleeman M J. Source apportionment of wintertime secondary organic aerosol during the California regional PM<sub>10</sub>/PM<sub>2.5</sub> air quality study[J]. *Atmospheric Environment*, 2010, 44: 1331–1340.
- [8] Chung S H, Seinfeld J H. Global distribution and climate forcing of carbonaceous aerosols[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2002, 107(D19): (4407).
- [9] Duan J C, Tan J H, Cheng D X, et al. Sources and characteristics of carbonaceous aerosol in two largest cities in Pearl River Delta Region, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41: 2895–2903.
- [10] Hoyle C R, Myhre G, Bernsten T K, et al. Anthropogenic influence on SOA and the resulting radiative forcing [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, 9: 2715–2728.
- [11] Jiang X Y, Yang Z L, Liao H, et al. Sensitivity of biogenic secondary organic aerosols to future climate change at regional scales: An online coupled simulation[J]. *Atmospheric Environment*, 2010, 44: 4891–4907.
- [12] He C, Liu J, Carlton A G, et al. Evaluation of factors controlling global secondary organic aerosol production from cloud processes[J]. *Atmospheric Environment*, 2010, 44:4891–4907.
- [13] 黄元龙, 杨新. 大气细颗粒物对大气能见度的影响[J]. *科学通报*, 2013, 58: 1165–1170.  
Huang Yuanlong, Yang Xin. Influence of fine particulate matter on atmospheric visibility[J]. *Chin Sci Bull*, 2013, 58: 1165–1170. (in Chinese)
- [14] 龙时磊, 曾建荣, 刘可, 等. 逆温层在上海市空气颗粒物积聚过程中的作用[J]. *环境科学与技术*, 2013, 36(S1): 104–109.  
Long Shilei, Zeng Jianrong, Liu Ke, et al. Impact of temperature inversion layer on accumulation process of particulate matters in Shanghai[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 36(S1): 104–109. (in Chinese)
- [15] Vasconcelos L A, Macias E S, White W H. Aerosol composition as a function of haze and humidity levels in the southwestern US[J]. *Atmospheric Environment*, 1994, 28:3679–3691.
- [16] Jang M, Ghio A J, Cao G. Exposure of BEAS-2B cells to secondary organic aerosol coated on magnetic nanoparticles [J]. *Chemical Research in Toxicology*, 2006, 19: 1044–1050.
- [17] Gaschen A, Lang D, Kalberer M, et al. Cellular responses after exposure of lung cell cultures to secondary organic aerosol particles[J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, 44: 1424–1430.
- [18] Annette C R. The health significance of gas-and particle-phase terrene oxidation products: a review[J]. *Environment International*, 2013, 60: 145–162.
- [19] Jaoui M, Lewandowski M, Kleindienst T E, et al.  $\beta$ -caryophyllinic acid: An atmospheric tracer for  $\beta$ -caryophyllene secondary organic aerosol[J]. *Geophysical Research Letters*, 2007, 34, L05816
- [20] Zhang H, Ying Q. Secondary organic aerosol formation and source apportionment in Southeast Texas [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, 45: 3217–3227.
- [21] Kourtchev I, Warnke J, Maenhaut W, et al. Polar organic marker compounds in PM<sub>2.5</sub> aerosol from a mixed forest site in western Germany[J]. *Chemosphere*, 2008, 73: 1308–1314.
- [22] Kleindienst T E, Lewandowski M, Offenberg J H, et al. Contribution of primary and secondary sources to organic aerosol and PM<sub>2.5</sub> at Search network sites[J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2010, 60(11): 1388–1399.
- [23] Blanchard C L, Hidy G M, Tanenbaum S, et al. Carbon in southeastern US aerosol particles: Empirical estimates of secondary organic aerosol formation[J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42: 6710–6720.
- [24] Docherty K S, Stone E A, Ulbrich I M, et al. Apportionment of primary and secondary organic aerosols in southern California during the 2005 study of organic aerosols in riverside (SOAR-1) [J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, 42: 7655–7662.
- [25] Turpin B J, Huntzicker J J. Identification of secondary organic aerosol episodes and quantitation of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS[J]. *Atmospheric Environment*, 1995, 29: 3527–3544.
- [26] Yao X, Lau A P S, Fang M, et al. Size distributions and formation of ionic species in atmospheric particulate pollutants in Beijing, China: 2–Dicarboxylic acids[J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37: 3001–3007.
- [27] Yu J Z, Huang X F, Xu J, et al. When aerosol sulfate goes up, so does oxalate: implication for the formation mechanisms of oxalate[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39: 128–133.
- [28] Cao J J, Lee S C, Ho K F, et al. Spatial and seasonal variations of atmospheric organic carbon and elemental carbon in Pearl River Delta Region, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38: 4447–4456.
- [29] Ding X, Wang X M, Zheng M. The influence of temperature and aerosol acidity on biogenic secondary organic aerosol tracers: observations at a rural site in the central Pearl River Delta region, South China[J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 45(6): 1303–1311.
- [30] Wang Z, Wang T, Guo J, et al. Formation of secondary organic carbon and cloud impact on carbonaceous aerosols at Mount Tai, North China[J]. *Atmospheric Environment*, 2012, 46:516–527.
- [31] Peng J L, Li M, Zhang P, et al. Investigation of the sources and seasonal variations of secondary organic aerosols in PM<sub>2.5</sub> in Shanghai with organic tracers[J]. *Atmospheric Environment*,

- 2013, 79: 614–622.
- [32] Huang M Q, Hao L, Gao X, et al. Characterization of secondary organic aerosol particles using aerosol laser time-of-flight mass spectrometer coupled with FCM clustering algorithm[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 64: 85–94.
- [33] 张莉, 李梅, 李磊, 等. 基于单颗粒质谱信息气溶胶分类方法的研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2013, 36(3): 190–195.  
Zhang Li, Li Mei, Li Lei, et al. Research progress in aerosol clustering based on single particle's mass spectrum information[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 36(3): 190–195. (in Chinese)
- [34] Lee S H, Allen H C. Analytical measurements of atmospheric urban aerosol[J]. *Analytical Chemistry*, 2011, 84: 1196–1201.
- [35] Zahardis J, Geddes S, Petrucci G A. Improved understanding of atmospheric organic aerosols via innovations in soft ionization aerosol mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2011, 83: 2409–2415.
- [36] 刘全, 孙扬, 胡波, 等. 北京冬季 PM<sub>1</sub> 中有机气溶胶的高分辨率气溶胶质谱观测[J]. *科学通报*, 2012, 57: 819–826.  
Liu Quan, Sun Yang, Hu Bo, et al. In situ measurement of PM<sub>1</sub> organic aerosol in Beijing winter using a high-resolution aerosol mass spectrometer[J]. *Chin Sci Bull*, 2012, 57: 819–826. (in Chinese)
- [37] Denkenberger K A, Moffet R C, Holecek J C, et al. Real-time, single-particle measurements of oligomers in aged ambient aerosol particles[J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41: 5439–5446.
- [38] Gross D S, Gälli M E, Kalberer M, et al. Real-time measurement of oligomeric species in secondary organic aerosol with the aerosol time-of-flight mass spectrometer [J]. *Analytical Chemistry*, 2006, 78: 2130–2137.
- [39] Müller M, Graus M, Wisthaler A, et al. Analysis of high mass resolution PTR-TOF mass spectra from 1,3,5-trimethylbenzene (TMB) environmental chamber experiments [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, 12: 829–843.
- [40] Rollins A W, Browne E C, Min K E, et al. Evidence for NO<sub>x</sub> control over nighttime SOA formation [J]. *Science*, 2012, 337: 1210–1212.
- [41] Yang F, Chen H, Wang X, et al. Single particle mass spectrum of oxalic acid in ambient aerosols in Shanghai: Mixing state and formation mechanism [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, 43: 3876–3882.
- [42] 黄晓锋, 赵倩彪, 何凌燕, 等. 基于气溶胶质谱的二次有机气溶胶识别[J]. *中国科学*, 2010, 40: 1550–1557.  
Huang Xiaofeng, Zhao Qianbiao, He Lingyan, et al. Identification of secondary organic aerosol based on aerosol mass spectrometry [J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2010, 40: 1550–1557. (in Chinese)
- [43] Zhang G H, Bi X H, Chan L Y, et al. Enhanced trimethylamine-containing particles during fog events detected by single particle aerosol mass spectrometry in urban Guangzhou, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2012, 55: 121–126.
- (上接第 277 页)
- [26] 马小明, 李诗刚, 栾胜基, 等. 中国城市大气污染物总量控制方法及案例研究 [J]. *北京大学学报: 自然科学版*, 1999(2): 265–270.
- [27] 郝洁. 大气污染区域联防联控中 VOCs 的控制研究 [D]. 天津: 河北工业大学, 2012.  
Hao Jie. Control Study of VOCs Regional Joint Prevention and Control of Atmospheric Pollution [D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2012. (in Chinese)
- [28] 安兴琴, 陈玉春, 吕世华. 兰州市城区冬季 TSP 容许排放总量的估算 [J]. *中国环境科学*, 2003, 23(1): 60–63.  
An Xingqin, Chen Yuchun, Lv Shihua. Estimation of winter TSP permissible total discharge amount in Lanzhou City [J]. *China Environmental Science*, 2003, 23 (1): 60–63. (in Chinese)
- [29] 林志杰. A-P 值法在泉州市城市大气环境容量核算中的应用 [J]. *化学工程与装备*, 2013(5): 224–226.  
Lin Zhijie. A-P value method applied in Quanzhou city in the atmospheric environment capacity accounting [J]. *Chemical Engineering & Equipment*, 2013(5): 224–226.
- [30] 严李钜, 刘臣辉. 基于 A-P 值法的大气污染控制法的改进 [J]. *环境科学导刊*, 2010, 29(4): 64–66.  
Yan Likun, Liu Chenhui. Improved A-P value based method of air pollution control law [J]. *Environmental Science Survey*, 2010, 29(4): 64–66.
- [31] 王勤耕, 吴跃明. 一种改进的 A-P 值控制法 [J]. *环境科学学报*, 1997, 17(3): 276–283.  
Wang Qingeng, Wu Yueming. An improved A-P value Control Act [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1997, 17(3): 276–283.
- [32] 段宁, 马建勋, 尹容楼. 城市环境综合整治最优规划方法 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1991: 221–238.  
Duan Ning, Ma Jianxun, Yin Ronglou. Comprehensive Urban Environmental Improvement Optimal Planning Method [M]. China Environmental Science Press, 1991: 221–238.
- [33] Tiet T H. Emission Trading [M]. Washington: Resources for Future, 1985: 125–148.
- [34] Earth Tech Inc. A USERs Guide for the CALPUFF Dispersion Model [M]. 2000.
- [35] M<sup>3</sup>k el<sup>3</sup> K. Traffic emission in Russia and the Baltic states [J]. *The Science of the Total Environment*, 1995, 169: 219–229.
- [36] Wang F, Chen D S, Cheng S Y. Identification of regional atmospheric PM<sub>10</sub> transport pathways using HYSPLIT, MM5-CMAQ and synoptic pressure pattern analysis [J]. *Environ. Modeling and Software*, 2010, 25(8): 927–934.