DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2016.09.2015091002

程玲珑,李杏茹,徐小娟,等.唐山市大气气溶胶中正构烷烃污染特征及来源分析[J].环境化学,2016,35(9):1808-1814 CHENG Linglong, LI Xingru, XU Xiaojuan, et al. Pollution characteristics and source analysis of *n*-alkanes in atmospheric aerosol of Tangshan[J]. Environmental Chemistry,2016,35(9):1808-1814

唐山市大气气溶胶中正构烷烃污染特征及来源分析*

程玲珑1 李杏茹2 徐小娟3 王跃思3**

(1. 首都师范大学资源环境与旅游学院,北京,100048;2. 首都师范大学化学系,北京,100048;3. 中国科学院大气物理研究所,北京,100029)

摘 要为了解唐山市大气气溶胶中有机物的污染现状,于2010年9月—2011年8月利用安德森8级撞击 采样器在河北省唐山市采集了大气颗粒物样品,采用GC/MS法对细粒子(PM_{2.1})和粗粒子(PM_{>2.1})中的19种 (C14—C32)正构烷烃进行了定量分析.结果表明,PM_{2.1}和PM_{>2.1}中正构烷烃年均浓度分别为632.6 ng·m⁻³和 445.6 ng·m⁻³,主要富集在细粒子中,质量浓度季节变化规律为冬>春>秋>夏;细粒子中,春、夏、秋、冬主峰碳 (Cmax)分别为C29、C27、C21和C21;粗粒子中,春、夏、秋、冬Cmax分别为C31、C27、C22和C22,粗细粒子中 碳优势指数(CPI)在1左右,说明唐山地区正构烷烃的污染主要受人为源影响很大.粗细粒子植物蜡贡献率分 别为2.19%—57.62%和0.83%—49.87%,夏季植物蜡分布值最大,冬季最小,表明夏季植物源对正构烷烃的贡 献相对较大,冬季正构烷烃的排放主要来源于人为活动(汽车尾气、化石燃料燃烧等),植物源贡献相对较少. 关键词 气溶胶,正构烷烃,主峰碳,碳优势指数,唐山市.

Pollution characteristics and source analysis of *n*-alkanes in atmospheric aerosol of Tangshan

CHENG Linglong¹ LI Xingru² XU Xiaojuan³ WANG Yuesi^{3**}

(1. College of Resource Environment and Tourism, Capital Normal University, Beijing, 100048, China;

2. Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing, 100048, China; 3. Institute of Atmospheric Physics,

Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100029, China)

Abstract: To understand the pollution level of organic aerosol in Tangshan, Hebei province, atmospheric particle matter was collected by using Anderson air sampler from September, 2010 to August, 2011. The concentration of 19 *n*-alkanes (C14—C32) were determined in fine particle ($PM_{2.1}$) and coarse particle ($PM_{>2.1}$) via GC-MS. The results showed that annual average concentration of *n*-alkanes in fine and coarse particles were 632.6 ng \cdot m⁻³ and 445.6 ng \cdot m⁻³, respectively. *N*-alkanes were mostly enriched in fine particles. There was obvious seasonal variation of *n*-alkanes: winter> spring >autumn> summer. In fine particles carbon number maximun (Cmax) were C29, C27, C21 and C21 in spring, summer, autumn and winter, respectively. And Cmax were C31, C27, C22 and C22 in coarse particles. The CPI of coarse particle and fine particle was about 1, indicating that the pollution of *n*-alkanes in Tangshan was mainly affected by anthropogenic source. And the value of the contribution of biogenic wax n-alkanes (%wax) were 2.19%—57.62%

Corresponding author, Tel: 13601237506, E-mail: wys@dq.cern.ac.cn

²⁰¹⁵年9月10日收稿(Received: September 10, 2015).

^{*} 中国科学院战略先导科技专项(A)(XDA05100107)资助.

Supported by the Strategic Leading Science and Technology Projects of Chinese Academy of Science (A) (XDA05100107).

^{* *} 通讯联系人,Tel: 13601237506, E-mail: wys@dq.cern.ac.cn

and 0.83%—49.87%, respectively. The highest was in summer and the lowest in winter. It could be concluded that the contribution of biological source to *n*-alkanes in summer was relatively larger than winter which was affected by anthropogenic activities (vehiculae exhaust emission, fossil fuel combustion) seriously.

Keywords: organic aerosol, *n*-alkanes, carbon number maximum, carbon preference index, Tangshan.

随着我国经济的快速发展,环境问题也日趋严重,灰霾污染事件频繁发生.研究表明,大气颗粒物对 人类健康有严重威胁^[1].正构烷烃是大气颗粒物中一类重要的有机污染物,主要来源为人为源和自然 源,人为源主要指化石燃料和木材等的燃烧,自然源包括高等植物角质蜡层的排放以及悬浮的孢子、微 生物和昆虫的排放等^[2].随着正构烷烃分子量的增大,麻醉性增大,当碳数大于16时,随碳数的进一步 增加,正构烷烃不但能损伤皮肤,甚至能产生皮肤癌的危险^[3-5],所以研究正构烷烃对人体健康具有重要 意义.

随着京津冀地区经济的快速发展,空气污染问题越来越引起人们的关注,目前对于京津冀地区的研究主要集中在北京^[6-8],天津^[9-13]地区,对唐山市大气污染状况研究较少.唐山市是河北省域中心城市, 东隔滦河与秦皇岛市相望,西与天津市毗邻,南临渤海,北依燕山,隔长城与承德地区接壤,处于环渤海 湾中心地带,地理位置优越,是中国北方重要的对外门户,也是东北亚重要的航运中心、物流中心、环渤 海新型工业化基地.2014年全国空气质量最差的10大城市中唐山排名第四.

本文选择唐山地区作为研究对象,对气溶胶细颗粒物(PM_{2.1})和粗颗粒物(PM_{2.1})中正构烷烃进行 了分析,以期为唐山市气溶胶污染提供资料.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 实验仪器与药品试剂

仪器:安德森 8 级撞击采样器,气-质联用仪(Thermo Finnigan TRACE DSQ 美国)、HP-5MS 弹性石英 毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),旋转蒸发仪(瑞士 BÜchi 公司),恒温恒湿箱(无锡索亚特),马弗 炉(EYELA,日本),医用超声波清洗仪(北京医疗设备二厂),电子天平(Sartorius,德国),氮气吹干仪 (OA 公司,美国),层析柱(Teflon 活塞,长 35 cm,内径 1 cm).

药品及试剂:二氯甲烷、正己烷、甲醇均为色谱纯(Dikoma,美国);无水硫酸钠:分析纯;硅胶:80—100目,三氧化二铝:100—150目.正构烷烃混标:C10—C36(Supelco公司,美国).混合标样中 *n*-alkane 的纯度≥99%,表明已达到或超过 US EPA 规定的 QA/QC 检验溶液标准.

1.2 样品采集

采样点为河北理工大学(现在更名为河北联合大学)某教学楼楼顶,采样点500 m范围内无局地污染排放源(如工厂、烟囱、车辆停放点等),基本能够代表所在城市的大气环境状况.采样进气口应能自由收集到水平方向360°范围的气流.采样装置与周围植被的距离应大于50 m.用安德森8级撞击采样器采集样品.采样时间从2010年9月持续到2011年8月,每月上旬和下旬各采集1次,每次24 h,样品采集时间为早上9:00到次日8:30,共采集23组样品.采样天气状况一般以晴,阴为主,避免在雨雪过后的天气采样.将采样期分为秋、冬、春、夏4个季节,其中9月到11月为秋季,12月到来年2月为冬季,3月到5月作为春季,6月到8月作为夏季.采样器为Andersen分级采样器(流速:28.3 L·min⁻¹),粒子的50%切割等效空气动力学粒径(EAD)为9.0、5.8、4.7、3.3、2.1、1.1、0.65、0.43 µm.采样选用玻璃纤维滤膜,采样前将玻璃纤维滤膜在马弗炉中450℃焙烧4h,以消除可能的有机物,冷却后放入恒温恒湿箱中平衡24h(温度:25℃,湿度50%),用十万分之一的精密电子天平称重.采样后的滤膜用铝箔封装后带回实验室,恒温恒湿24h(温度:25℃,湿度50%),用十万分之一的精密电子天平称重后放入冰箱中低温冷冻保存至分析.

1.3 样品分析

取每层滤膜的一半进行分析,粗粒子(视为 PM_{>21},粒径段 2.1—3.3 μm、3.3—4.7 μm、4.7—5.8 μm、

学

5.8—9.0 μm、>9.0 μm),细粒子(视为 PM_{2.1},粒径段<0.43 μm,0.43—0.65 μm,0.65—1.1 μm,1.1— 2.1 μm),各粒径段滤膜叠加一起,剪成细条状于锥形瓶中,用适量的二氯甲烷超声抽提 3 次,每次抽提 20 min,每次更换溶剂,合并提取液并过滤,滤液在旋转蒸发仪上减压浓缩至近干.将浓缩液滴加在硅胶 和氧化铝填充的层析柱中,用 70 mL 正己烷洗脱得到饱和烃组分.将馏分旋转蒸发浓缩,用氮吹仪吹至 约 1 mL,用正己烷定容至 1 mL,利用 GC-MS 分析检测.

气相色谱条件:载气为高纯氦气(纯度≥99.999%),1.0 mL·min⁻¹,恒流模式;进样口与传输线均恒 温 250 ℃;进样量为1 µL,不分流模式;程序升温:50 ℃恒温 5 min,以 15 ℃·min⁻¹升至 160 ℃,保持 5 min;以 6 ℃·min⁻¹升至 280 ℃,恒温 15 min.质谱条件:EI 模式,电离能量 70 eV,离子源温度 230 ℃,四 极杆温度 150 ℃,扫描质量范围:50—550 amu.

目标化合物通过谱图解析、与标准物质比对保留时间及质谱图定性分析,外标法定量.

1.4 质量保证和质量控制

分析所使用的全部溶剂均为色谱纯,所有无水硫酸钠、硅胶、氧化铝使用前经二氯甲烷 72 h 抽提, 马弗炉活化;其他试验所使用的剪刀、镊子和玻璃棒等器具先经正己烷超声 20 min,再经二氯甲烷超声 20 min 后使用;实验所用玻璃器皿均经过洗涤剂清洗,酸浸泡后再使用.采样前将玻璃纤维滤膜在马弗 炉中 450 ℃焙烧 4 h,以消除可能的有机物.

实验室空白和采样过程空白实验分析表明未检出所要测定的目标化合物,仅有微量的邻苯二甲酸 酯类物质,判断是实验过程中产生的微量污染,不影响正构烷烃组分的分析和定量研究;各种烷烃的标 准曲线线性良好,相关系数均大于 0.99.

结果与讨论(Results and discussion)

2.1 正构烷烃的污染特征

样品中共检测到19种正构烷烃(C14—C32),正构烷烃浓度的季节变化如图1所示.2010年9月—2011年8月采样期间,细粒子中,春、夏、秋、冬等4个季节平均浓度分别为561.1、367.8、475.0、1126.5 ng·m⁻³,年均值为632.6 ng·m⁻³;粗粒子中,春、夏、秋、冬季平均浓度分别为346.0、304.0、304.5、827.8 ng·m⁻³,年均值为445.6 ng·m⁻³,与 Duan等^[8]研究的北京地区PM_{2.5}平均浓度(425.7 ng·m⁻³)略高.4个季节中,正构烷烃在细粒子的含量都要比粗粒子多,表明正构烷烃主要富集在细粒子中.正构烷烃具有明显的季节变化规律:冬>春>秋>夏,冬季明显高于其他3个季节,在细粒子中冬季是夏季的3倍,在粗粒子中冬季是夏季的2.7倍.这与不同季节的气象因素和排放源有一定关系.冬季干燥少雨,大气层结构稳定,温度较低,太阳辐射较弱,污染物光降解速率慢,有利于正构烷烃的气-粒转化,冬季又属于采暖季,大量燃煤也会使正构烷烃浓度明显上升.夏季植物生长茂盛,高等植物排放的正构烷烃增大,但夏季温度较高,空气对流较好,雨水较多,有利于颗粒物的有效去除^[14].





Fig.1 Seasonal variation of $\sum n$ -alkanes in PM_{2.1} and PM_{>2.1}

2.2 正构烷烃的来源解析

本文通过特征参数碳优势指数(CPI)、主峰碳(Cmax)、植物腊分布(%waxCn)以及主成分分析,对 正构烷烃来源进行判断.

2.2.1 主峰碳数

主峰碳(Cmax)是指正构烷烃各浓度中相对含量最高的碳数,正构烷烃的主峰碳数一般作为有机质 来源和成熟度的标志.较低的主峰碳数表明有机质的成熟度较高,较高的主峰碳数表明有机质成熟度较 低,化石燃料成熟度较高,燃烧排放的正构烷烃一般呈低中链(<C24),有较低的主峰碳数,且奇偶优势 不明显;高等植物排放的正构烷烃碳数一般大于24^[15-16],具有较高主峰碳数,奇偶优势明显.图2分别是 PM₂₁和 PM₂₂₁中正构烷烃的碳数分布.

碳数小于 18 的正构烷烃质量浓度较低,这是由于碳数较小的烷烃挥发性较强,在颗粒物中含量较少;细粒子中冬季高碳数正构烷烃没有发现奇偶优势,粗粒子中 4 个季节都可以看出奇偶优势;冬季低碳数烷烃的浓度远高于其它季节,与 Huang 等^[17]的研究结果一致,可能是由于冬季温度低,更有利于气态的低碳数烷烃向颗粒态转化.细粒子中,春、夏、秋、冬 Cmax 分别为 C29、C27、C21 和 C21;粗粒子中,春、夏、秋、冬 Cmax 分别为 C31、C27、C22 和 C22,表明唐山市春夏两季正构烷烃的排放受到植物源的影响比较大,这是由于春季花草树木开始发芽生长,夏季植物生长茂盛,导致植物源排放加大.冬秋两季正构烷烃的排放主要受人为活动的影响,与冬季大量燃煤和秋季秸秆燃烧有很大关系.





2.2.3 植物蜡分布(%waxCn)和碳优势指数(CPI)

为了判断生物源和人为源对颗粒物中正构烷烃的相对重要性,采用%waxCn参数估算由高等植物角质蜡层排放的正构烷烃对颗粒物中正构烷烃总量的贡献,计算方法如下^[18-20].

%waxCn = $[Cn-0.5(Cn-1+Cn+1)]/Cn \times 100\%$

该参数假定高分子奇数碳的正构烷烃只由植物挥发产生,所以选取 C25、C27、C29、C31 进行%waxCn的计算,当%waxCn 为负值时记为 0,计算结果见表 1.

碳优势指数 CPI 是奇数碳的正构烷烃浓度之和与偶数碳的正构烷烃浓度之和的比值,通常用来研究生物源和人为源对气溶胶的贡献.机动车尾气排放和其他人为活动(化石燃料燃烧和生物质的不完全燃烧)产生的正构烷烃 CPI 值接近 1^[21],而来自植物蜡的正构烷烃 CPI 值高达 6—10^[22],一般来说,CPI 大于 3 则表明正构烷烃主要来源于生物源^[23].CPI 值越大,说明来自植物排放的正构烷烃贡献越大,CPI 值越小则说明正构烷烃主要由汽车尾气和化石燃料燃烧等人为排放产生.

4个季节中,无论是细粒子还是粗粒子,CPI 值在1左右,说明唐山地区颗粒物上的正构烷烃受人为活动影响很大.粗细粒子中植物蜡贡献率分别为2.19%—57.62%和0.83%—49.87%,高于唐小玲等^[24]研究的广州地区气溶胶植物蜡贡献率(0.17%—5.80%).夏季% wax 值最大,冬季% wax 最小,% wax 值仅为9.3%和5.22%,表明夏季植物源对正构烷烃的贡献相对较大,冬季正构烷烃的排放主要来源于人为活动,植物源贡献很少.这是由于冬季植物叶子凋零,植物源排放的正构烷烃的量减少,冬季燃煤取暖加

大,人为源排放的正构烷烃的污染加剧;夏季由于植物生长茂盛,植物源贡献较高.

Rogge 等^[25]指出,由植物叶子摩擦等机械作用产生的气溶胶粒径一般比较大,生物源产生的正构烷 烃在粗粒子中的含量较大,国内外很多文献也已经报道^[24, 26-28]生物源污染物主要富集在大颗粒物上. 这可能是夏季粗颗粒物中植物蜡贡献率高于细颗粒物的原因.

Table 1 GIT and 70 wax in uniferent season						
	$PM_{2.1}(n=23)$		$PM_{>2.1}(n=23)$			
	CPI	%wax	CPI	%wax		
春(Spring)	0.99—2.17(1.29)	11.6—39.28(21.05)	0.75-2.69(1.24)	6.72-24.43(15.38)		
夏(Summer)	1.04—1.91(1.29)	2.37-49.87(25.73)	0.90—1.93(1.36)	2.40-57.62(36.54)		
秋(Autumn)	0.98—1.19(1.11)	7.84—20.13(13.11)	0.98—1.06(1.00)	6.40—26.65(14.60)		
冬(Winter)	0.98—1.18(1.07)	0.83—11.59(5.22)	0.94—1.16(1.05)	2.19—25.95(9.30)		

表1 不同季节的 CPI 和%wax Table 1 CPI and %wax in different season

注:CPI= ∑C15-C31/∑C16-C32 %wax 是%wax C25、%wax C27、%wax C29 和%wax C31 的平均值; n 是样本数

2.2.4 主成分分析

基于主成分模型的主成分分析法(Principal Component Factor Analysis,简称 PCA)是使用最多的因子分析方法之一,它将多个变量进行降维处理,简化为几个综合变量,使问题更容易分析.为了进一步了解正构烷烃的来源,本文采用 SPSS 20.0 统计分析软件对粗细粒子样品分别进行主成分分析,分别获得两个主要因子,分别可解释方差的 86%和 75.5%.分析结果见表 2.粗细粒子中,第1个成分可解释方差的 53.8%(细粒子)和42.0%(粗粒子),所占方差细粒子大于粗粒子,并且 C15—C25 负载因子比较高,表明第1个成分主要来自人为源(化石燃料的燃烧和生物质燃烧),并且对细粒子的贡献较大;第2个因子可分别解释方差的 32.2%(细粒子)和33.5%(粗粒子),且 C26—C32 负载因子较高,可判断第2个成分主要来自高等植物的排放.

	Table 2 The results of factor analysis of $PM_{2.1}$ and $PM_{>2.1}$					
	PM _{2.1}		PM _{>2.1}			
	F1	F2	F1	F2		
C14	-0.046	0.709	0.127	0.548		
C15	0.715	0.207	0.287	0.408		
C16	0.91	0.133	0.588	0.39		
C17	0.977	-0.019	0.825	0.125		
C18	0.965	0.12	0.871	0.161		
C19	0.978	0.008	0.725	0.045		
C20	0.984	0.014	0.903	0.121		
C21	0.97	-0.039	0.887	0.166		
C22	0.955	0.12	0.953	0.181		
C23	0.972	0.146	0.951	0.215		
C24	0.974	0.176	0.933	0.256		
C25	0.871	0.449	0.8	0.543		
C26	0.546	0.803	0.614	0.714		
C27	-0.212	0.718	0.286	0.756		
C28	0.352	0.909	0.277	0.906		
C29	0.02	0.819	0.146	0.942		
C30	0.197	0.942	0.248	0.866		
C31	0.17	0.915	0.014	0.955		
C32	0.168	0.941	0.135	0.88		
Eigen value	11.2	5.1	12.2	3.7		
Variance/%	53.8	32.2	42.0	33.5		

表 2 粗细粒子的因子分析结果

3 结论(Conclusion)

(1)2010 年 9 月—2011 年 8 月采样期间, 唐山市 PM_{2.1} 和 PM_{2.1} 中正构烷烃年均浓度分别为 632.6 ng·m⁻³和 445.6 ng·m⁻³, 主要富集在细粒子中.正构烷烃质量浓度季节变化规律明显,冬>春>秋> 夏,冬季高达夏季的 3 倍,这是受大气气象因素和排放源有一定关系.冬季干燥少雨,大气层结构稳定, 温度较低,太阳辐射较弱,污染物光降解速率慢,有利于正构烷烃的气-粒转化,冬季又属于采暖季,大量 燃煤也会使正构烷烃浓度明显上升.夏季植物生长茂盛,高等植物排放的正构烷烃增大,但夏季温度较 高,空气对流较好,雨水较多,有利于颗粒物的有效去除.

(2)细粒子中,春、夏、秋、冬主峰碳 Cmax 分别为 C29、C27、C21 和 C21;粗粒子中,春、夏、秋、冬 Cmax 分别为 C31、C27、C22 和 C22.粗细粒子中 CPI 值在 1 左右,说明唐山地区大气颗粒物上的正构烷 经受人为源影响很大.粗细粒子中植物蜡贡献率分别为 2.19%—57.62%和 0.83%—49.87%,夏季植物腊 分布%wax 值最大,冬季最小,仅为 9.3%和 5.22%,表明夏季植物源对正构烷烃的贡献相对较大,冬季正 构烷烃的排放主要来源于人为活动,植物源贡献很少.这是由于冬季植物叶子凋零,植物源排放的正构 烷烃的量减少,供暖的需求导致燃煤取暖加大,正构烷烃的污染加剧;夏季由于植物生长茂盛,植物源贡 献相对较高.

(3) 通过主成分分析, 说明粗细粒子中正构烷烃的来源主要来自人为源(化石燃料的燃烧和生物质 燃烧) 和高等植物排放, 并且人为源对细粒子的贡献较大.

参考文献(References)

- PAGANO P, ZAIACOMO T D, SCARCELLA E, et al. Mutagenic activity of total and particle-sized fractions of urban particulate matter
 [J]. Environmental Science & Technology, 1996, 30(12): 3512-3516.
- [2] 马海丽,李峣,钱枫,等.北京市大气颗粒物中正构烷烃污染特征的研究[J].环境科学与技术,2013,36(3):50-54.
 MAHL,LIY,QIANF, et al. Pollution characteristics of *n*-alkanes in aerosol particles of Beijing[J]. Environmental Science & Technology, 2013,36(3):50-54(in Chinese).
- [3] 王娟, 钟宁宁, 栾媛, 等. 鄂尔多斯市秋季大气 PM_{2.5}、PM₁₀颗粒物中正构烷烃[J]. 环境科学学报, 2007, 27(11): 1916-1923.
 WANG J, ZHONG N N, L Y, et al. Chemical composition and emission source of *n*-alkanes in ambient PM₁₀ and PM_{2.5} in autumn in Ordos
 [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2007, 27(11): 1916-1923(in Chinese).
- [4] 成玉,盛国英,闵育顺,等.珠江三角洲气溶胶中正构烷烃分布规律来源及其时空变化[J].环境科学学报,1999,19(1): 96-100.

CHENG Y, SHENG G Y, MIN Y S, et al. Distributions and sources of *n*-alkanes in aerosols from the pearl river delta and their changes with seasons and function zones [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 1999, 19(1): 96-100(in Chinese).

- [5] 李杏茹,杜熙强,王英锋,等.保定市大气气溶胶中正构烷烃的污染水平及来源识别[J].环境科学,2013,34(2):441-447.
 LI X R, DU X Q, WANG Y F, et al. Pollution characteristics and source identification of atmospheric particulate matters *n*-Alkanes in Baoding city[J]. Environmental Science, 2013, 34(2):441-447(in Chinese).
- [6] 李宏姣,李红,路继龙,等.北京市典型城区 PM_{2.5}中正构烷烃的污染特征与来源[J].环境科学研究, 2015, 28(5): 691-696.
 LI H J, LI H, LU J L, et al. Distribution characteristics and source identification of *n*-alkanes in PM_{2.5} in typical urban area of Beijing[J].
 Research of Environmental Sciences, 2015, 28(5): 691-696(in Chinese).
- [7] DUAN F K, LIU X, YU T, et al. Identification and estimate of biomass burning contribution to the urban aerosol organic carbon concentrations in Beijing[J]. Atmospheric Environment, 2004,38(9): 1275-1282.
- [8] DUAN F K, HE K., LIU X. Characteristics and source identification of fine particulate n-alkanes in Beijing, China [J]. Journal of Environmental Sciences, 2010,22(7): 998-1005.
- [9] LI W F, PENG Y, BAI Z P. Distributions and sources of n-alkanes in PM_{2.5} at urban, industrial and coastal sites in Tianjin, China[J]. Journal of Environmental Sciences, 2010,22(10): 1551-1557.
- [10] 古金霞,白志鹏,刘爱霞,等. 天津冬季 PM_{2.5}与 PM₁₀中有机碳元素碳的污染特征[J]. 环境污染与防治, 2009, 31(8): 33-36.
 GU J X, BAI Z P, LIU A X, et al. Pollution characteristics of OC and EC in PM_{2.5} and PM₁₀ in Tianjin winter[J]. Environmental Pollution & Control, 2009, 31(8): 33-36(in Chinese).
- [11] 李伟芳,白志鹏,魏静东,等. 天津冬季大气中 PM_{2.5}及其主要组分的污染特征[J]. 中国环境科学, 2008, 28(6): 481-486.
 LI W F, BAI Z P, WEI J D, et al. Pollution characteristics of PM_{2.5} and its main components in Tianjin winter atmosphere[J]. China Environmental Science, 2008, 28(6): 481-486(in Chinese).

- [12] 姚青,韩素芹,蔡子颖. 2011 年冬季天津 PM_{2.5}及其二次组分的污染特征分析[J].环境化学, 2013,32(2): 313-318. YAO Q, HAN S Q, CAI Z Y. Pollution characteristics of PM_{2.5} and its secondary components in Tianjing winter of 2011[J]. Environmental Chemistry, 2013,32(2): 313-318(in Chinese).
- [13] 姚青,韩素芹,蔡子颖.天津采暖期大气 PM_{2.5}中重金属元素污染及其生态风险评价[J].中国环境科学,2013,33(9): 1596-1600.

YAO Q, HAN S Q, CAI Z Y. The pollution characteristics and potential ecological risk of heavy metals in PM_{2.5} during heating season in Tianjin[J]. China Environmental Science, 2013,33(9): 1596-1600 (in Chinese).

- [14] 胡冬梅,白慧玲,牟玲,等.太原市空气颗粒物中正构烷烃分布特征及来源解析[J].环境科学,2013,34(10):3733-3740.
 HU D M, BAI H L, MOU L, et al. Distribution and source apportionment of *n*-alkanes in atmospheric particle in Taiyuan, China[J].
 Environmental Science, 2013, 34(10): 3733-3740(in Chinese).
- [15] SICRE M-A, PEITER E T. Lipid geochemistry of remote aerosols from the southwestern Pacific Ocean sector [J]. Atmospheric Environment, 2004,38(11): 1615-1624.
- [16] GUO Z G, SHENG L F, FENG J L, et al. Seasonal variation of solvent extractable organic compounds in the aerosols in Qingdao, China [J]. Atmospheric Environment, 2003,37(13): 1825-1834.
- [17] HUANG X F, HE L Y, HU M, et al. Annual variation of particulate organic compounds in PM_{2.5} in the urban atmosphere of Beijing[J]. Atmospheric Environment, 2006, 40(14): 2449-2458.
- [18] 牛红云,赵欣,戴朝霞,等.南京市大气气溶胶中颗粒物和正构烷烃特征及来源分析[J].环境污染与防治,2005,27(5); 363-366.
 NIU H Y, ZHAO X, DAI Z X, et al. Characterization, source apportionment of particulate matter and *n*-alkanes in atmospheric aerosols in Nanjing city [J]. Environmental Pollution & Control, 2005,27(5); 363-366(in Chinese).
- [19] AlVES C, PIO C, DUARTE A. Composition of extractable organic matter of air particles from rural and urban Portuguese areas [J]. Atmospheric Environment, 2001,35(32): 5485-5496.
- [20] KAVOURAS I G, KOUTRAKIS P, TSAPAKIS M, et al. Source apportionment of urban particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) using multivariate methods[J]. Environmental Science & Technology, 2001,35(11): 2288-2294.
- [21] 姚利,李杏茹,郭雪清,等. 2007 年春节期间北京大气细粒子中正构烷烃的污染特征[J].环境科学,2009,30(2):589-593.
 YAO L, LI X R, GUO X Q, et al. Pollution characteristics of *n*-alkanes in atmospheric fine particles during spring festival of 2007 in Beijing[J]. Environmental Science, 2009,30(2): 589-593(in Chinese).
- [22] 李杏茹,王英锋,郭雪清,等. 北京大气颗粒物中正构烷烃污染特征的 GC-MS 法研究[J]. 分析测试学报,2008,27: 103-105.
 LI X R, WANG Y F, GUO X Q, et al. Pollution characteristics of *n*-alkanes in atmospheric particulates of Beijing in GC-MS method[J].
 Journal of Instrumental Analysis, 2008,27: 103-105 (in Chinese).
- [23] BI X, SHENG G, PENG P, et al. Size distribution of *n*-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban and rural atmospheres of Guangzhou, China[J]. Atmospheric Environment, 2005,39(3): 477-487.
- [24] 唐小玲,毕新慧,陈颖军,等.广州市空气颗粒物中烃类物质的粒径分布[J].地球化学,2005,34(5):508-514.
 TANG X L, BI X H, CHEN Y J, et al. Particle size distribution of hydrocarbons in atmospheric particulates of Guangzhou[J].
 Geochimica, 2005, 34(5): 508-514(in Chinese).
- [25] ROGGE W F, HILDEMANN L M, MAZUREK M A, et al. Sources of fine organic aerosol.3. Road dust, tire debris, and organometallic brake lining dust: Roads as sources and sinks[J]. Environmental Science & Technology, 1993,27(9): 1892-1904.
- [26] ALVES C A, PIO C A, DUARTE A C. Particulate size distributed organic compounds in a forest atmosphere [J]. Environmental Science & Technology, 2000,34(20): 4287-4293.
- [27] SICRE M A, MARTY J C, SALIOT A, et al. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: Occurrence and origin[J]. Atmospheric Environment, 1987, 21(10): 2247-2259.
- [28] KAVOURAS I G, STEPHANOU E G. Particle size distribution of organic primary and secondary aerosol constituents in urban, background marine, and forest atmosphere[J]. Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 2002,107(D7-8): 1-12.