

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第7期

Vol.39 No.7

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

近20年来中国典型区域PM_{2.5}时空演变过程 罗毅,邓琼飞,杨昆,杨扬,商春雪,喻臻钰 (3003)

西安市PM_{2.5}健康损害价值评估 魏国茹,史兴民 (3014)

河北香河亚微米气溶胶组分特性、来源及其演变规律分析 江琪,王飞,孙业乐 (3022)

南京北郊秋季PM_{2.5}碳质组分污染特征及来源分析 徐足飞,曹芳,高嵩,鲍孟盈,石一凡,章炎麟,刘晓妍,范美益,张雯淇,卞航,刘寿东 (3033)

临安夏季霾和清洁天气PM_{2.5}化学组成特征比较 梁林林,孙俊英,张养梅,刘畅,徐婉筠,张根,刘旭艳,马千里 (3042)

盘锦市秋冬季节PM_{2.5}中碳组分特征及来源解析 张蕾,姬亚芹,张军,王士宝,李越洋,赵静琦,张伟 (3051)

南京冬季气溶胶光学特性及黑碳光吸收增强效应 黄聪聪,马嫣,郑军 (3057)

夏季青岛大气粗细粒子中微量元素的浓度、溶解度及干沉降通量 李鹏志,李茜,石金辉,高会旺,姚小红 (3067)

太原市夏季降水中溶解态重金属特征及来源 叶艾玲,程明超,张璐,何秋生,郭利利,王新明 (3075)

杭州地区大气CO₂体积分数变化特征及影响因素 浦静姣,徐宏辉,姜瑜君,杜荣光,齐冰 (3082)

典型工业源VOCs治理现状及排放组成特征 景盛翱,王红丽,朱海林,杨强,卢滨,夏阳,余传冠,陶士康,李莉,楼晟荣,黄成,唐伟,井宝莉 (3090)

地级市域工业VOCs排放源排特性及其控制技术应用现状:以秦皇岛市为例 胡旭睿,虎啸宇,王灿 (3096)

青霉素发酵尾气VOCs污染特征及健康风险评价 郭斌,么瑞静,张硕,马磊,康江,王姗姗 (3102)

轻型汽油车尾气OC和EC排放因子实测研究 黄成,胡馨遥,鲁君 (3110)

南京市大气降尘重金属污染水平及风险评价 田春晖,杨若杼,古丽扎尔·依力哈木,钱新,王金凤,李慧明 (3118)

西安城区路面细颗粒灰尘重金属污染水平及来源分析 石栋奇,卢新卫 (3126)

三峡库区主要河流秋季pCO₂及其影响因素 罗佳宸,毛蓉,李思悦 (3134)

泾河支流地表水地下水的水化学特征及其控制因素 寇永朝,华琨,李洲,李志 (3142)

生物滞留对城市地表径流磷的去除途径 李立青,刘雨情,杨佳敏,王娟 (3150)

淀山湖浮游植物功能群演替特征及其与环境因子的关系 杨丽,张玮,尚光霞,张军毅,王丽卿,魏华 (3158)

抚仙湖硅藻群落的时空变化特征及其与水环境的关系 李蕊,陈光杰,康文刚,陈丽,王教元,陈小林,刘园园,冯钟,张涛 (3168)

蓝藻水华及其降解对沉积物-水微界面的影响 王永平,谢瑞,晁建颖,姬晶辉,于剑 (3179)

生物炭对人工湿地植物根系形态特征及净化能力的影响 徐德福,潘潜澄,李映雪,陈晓艺,王佳俊,周磊 (3187)

Mn-Co/蜂窝陶瓷催化剂制备及催化臭氧化对苯二酚效能 张兰河,高伟国,陈子成,张海丰,王旭明 (3194)

Fe/Cu双金属活化过一硫酸盐降解四环素的机制 李晶,鲍建国,杜江坤,冷一非,孔淑琼 (3203)

铈酸盐改性钛酸纳米片对水中Cd(II)的吸附行为及机制 康丽,刘文,刘晓娜,刘宏芳,李一菲 (3212)

铁锰原位氧化产物吸附微量磷的实验 蔡言安,毕学军,张嘉凝,董杨,刘文哲 (3222)

制备方法对铁钛复合氧化物磷吸附性能的影响:共沉淀法与机械物理混合法 仲艳,王建燕,陈静,张高生 (3230)

电导率对厌氧产酸、正渗透与微生物燃料电池耦合工艺运行性能的影响 陆宇琴,刘金梦,王新华,李秀芬,李晔 (3240)

不同磷浓度下生物除磷颗粒系统的COD需求 李冬,曹美忠,郭跃洲,梅宁,李帅,张杰 (3247)

基质浓度对ABR反应器SAD协同脱氮除碳效能影响 张敏,姜滢,汪瑶琪,韦佳敏,陈重军,沈耀良 (3254)

采用含硫铁化学污泥作为反硝化电子供体进行焦化废水中总氮深度去除 付炳炳,潘建新,马景德,王丰,吴海珍,韦朝海 (3262)

间歇曝气下短程硝化耦合污泥微膨胀稳定性 高春娣,孙大阳,安冉,赵楠,焦二龙,祝海兵 (3271)

基于高通量测序的SBR反应器丝状膨胀污泥菌群分析 洪颖,姚俊芹,马斌,徐双,张彦江 (3279)

纳米零价铁(NZVI)对厌氧产甲烷活性、污泥特性和微生物群落结构的影响 苏润华,丁丽雨,任洪强 (3286)

气水比对后置固相反硝化滤池工艺脱氮及微生物群落影响 张千,吉芳英,付旭芳,陈晴空 (3297)

活性污泥胞外多聚物提取方法的比较 孙秀玥,唐珠,杨新萍 (3306)

耐冷嗜碱蒙氏假单胞菌H97的鉴定及其好氧反硝化特性 蔡茜,何腾霞,冶青,李振轮 (3314)

PFOS前体物质(PreFOs)降解菌的分离鉴定及其降解特性 赵淑艳,周涛,王博慧,梁田坤,柳丽芬 (3321)

采油井场土壤微生物群落结构分布 蔡萍萍,宁卓,何泽,张敏,石建省 (3329)

铜尾矿坝不同恢复年限土壤理化性质和酶活性的特征 王瑞宏,贾彤,曹苗文,柴宝峰 (3339)

广西某赤泥堆场周边土壤重金属污染风险 郭颖,李玉冰,薛生国,廖嘉欣,王琼丽,吴川 (3349)

邻苯二甲酸酯在重庆市城市土壤中的污染分布特征及来源分析 杨志豪,何明靖,杨婷,卢俊峰,魏世强 (3358)

成都平原区水稻土有机碳剖面分布特征及影响因素 李珊,李启权,王昌全,张浩,肖怡,唐嘉玲,代天飞,李一丁 (3365)

塔里木盆地北缘绿洲不同连作年限棉田土壤有机碳、无机碳含量与环境因子的相关性 赵晶晶,贡璐,安申群,李杨梅,陈新 (3373)

塔里木盆地北缘绿洲4种土地利用方式土壤有机碳组分分布特征及其与土壤环境因子的关系 安申群,贡璐,李杨梅,陈新,孙力 (3382)

高原喀斯特土壤有机碳短期稳定的温度作用机制 唐国勇,张春华,刘方炎,马艳 (3391)

施硼对水稻幼苗吸收和分泌硼的影响 朱毅,孙国新,陈正,胡莹,郑瑞伦 (3400)

不同改良剂对铅镉污染农田水稻重金属积累和产量影响的比较分析 胡雪芳,田志清,梁亮,陈俊德,张志民,朱祥民,王士奎 (3409)

南京大气臭氧浓度的季节变化及其对主要作物影响的评估 赵辉,郑有飞,魏莉,关清 (3418)

三峡库区涪陵和忠县两地居民发汞含量水平及影响因素分析 程楠,谢青,樊宇飞,王永敏,张成,王定勇 (3426)

人粪便好氧堆肥过程中典型抗生素的消减特性 时红蕾,王晓昌,李倩 (3434)

COD/SO₄²⁻对青霉素菌渣厌氧消化影响 强虹,李玉友,裴梦富 (3443)

果蔬类垃圾主发酵堆肥产物储放和利用的恶臭释放特征 何品晶,蒋宁玲,徐贤,韦顺艳,邵立明,吕凡 (3452)

曾用抗生素磺胺二甲嘧啶对稻田NH₃挥发的影响 庞炳坤,张敬沙,吴杰,李志琳,蒋静艳 (3460)

《环境科学》征订启事(3141) 《环境科学》征稿简则(3202) 信息(3229, 3433, 3451)

临安夏季霾和清洁天气 PM_{2.5} 化学组成特征比较

梁林林¹, 孙俊英^{1*}, 张养梅¹, 刘畅¹, 徐婉筠¹, 张根¹, 刘旭艳², 马千里³

(1. 中国气象科学研究院, 灾害天气国家重点实验室和大气化学重点开放实验室, 北京 100081; 2. 国家卫星气象中心, 北京 100081; 3. 临安大气本底污染监测站, 临安 311307)

摘要: 本研究对长江三角洲背景地区临安大气本底站夏季 PM_{2.5} 进行连续采集, 并对其分别进行 OC/EC 和水溶性离子测试分析. 研究发现, 临安夏季 PM_{2.5} 中 OC 和 EC 平均质量浓度分别为 (14.3 ± 3.95) μg·m⁻³ 和 (3.33 ± 1.47) μg·m⁻³. 与城市地区相比, 本研究临安背景地区夏季气溶胶中 OC 和 EC 相关性较弱 ($R^2 = 0.31, P < 0.01$). 二次无机离子, 即 SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺ (SNA), 明显高于其它水溶性无机离子, 平均浓度分别为 (8.70 ± 5.66)、(2.04 ± 1.07) 和 (3.25 ± 2.29) μg·m⁻³. 基于对临安夏季 PM_{2.5} 连续加密观测、气团后向轨迹以及火点图研究分析, 发现静稳天气条件和区域传输都可以影响临安地区 PM_{2.5} 的化学组成特征. 此外, 通过对临安本底站霾天和清洁天 PM_{2.5} 化学组成特征比较发现, 与清洁天相比, 霾污染天气 POC 和 EC 占 PM_{2.5} 的质量分数没有明显变化, 而 SOC 占 PM_{2.5} 的质量分数却呈现了明显的下降趋势. 与 SOC 不同, SO₄²⁻ 和 NH₄⁺ 占 PM_{2.5} 的质量分数在霾污染天气均呈现了上升的趋势, 说明二次无机离子有另一种明显增强的化学生成路径, 即非均相化学反应.

关键词: PM_{2.5}; 霾; 有机气溶胶; 水溶性无机离子; 临安

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)07-3042-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201706249

Comparison of Chemical Components Characteristics of PM_{2.5} Between Haze and Clean Periods During Summertime in Lin'an

LIANG Lin-lin¹, SUN Jun-ying^{1*}, ZHANG Yang-mei¹, LIU Chang¹, XU Wan-yun¹, ZHANG Gen¹, LIU Xu-yan², MA Qian-li³

(1. State Key Laboratory of Severe Weather & Key Laboratory for Atmospheric Chemistry, Chinese Academy of Meteorological Sciences, Beijing 100081, China; 2. National Satellite Meteorological Center, Beijing 100081, China; 3. Lin'an Regional Atmosphere Background Station, Lin'an 311307, China)

Abstract: PM_{2.5} samples were collected at a background site of the Yangtze River Delta in China, during summertime, of which the carbonaceous components, i. e., OC and EC, and water-soluble inorganic ions, including sulfate, nitrate, and ammonium, were quantified. The average concentrations of OC and EC in PM_{2.5} during summer at Lin'an were (14.3 ± 3.95) μg·m⁻³ and (3.33 ± 1.47) μg·m⁻³, respectively. Compared to an urban site, the correlation between OC and EC during summertime in Lin'an, which was a rural site, was relatively weak ($R^2 = 0.31, P < 0.01$). The concentrations of secondary inorganic aerosols (sulfate as SO₄²⁻, nitrate as NO₃⁻, and ammonium as NH₄⁺) were much higher than those of other water-soluble inorganic ions, with average values of (8.70 ± 5.66), (2.04 ± 1.07), and (3.25 ± 2.29) μg·m⁻³, respectively. Based on long-term intensive observations, combined with the analysis of back trajectory and fire spots observations, it was revealed that regional transport and stable synoptic conditions both play important roles in controlling the variations in aerosol chemical components. During the transition from clean to hazy days, the EC and POC fractions showed no obvious variation; in contrast, the SOC fraction decreased obviously. Unlike for SOAs, relative contributions of sulfate and ammonia to PM_{2.5} increased during hazy days, suggesting enhanced chemical production via other pathways for these two secondary inorganic ions, probably through heterogeneous reactions.

Key words: PM_{2.5}; haze; organic aerosol; water-soluble inorganic ions; Lin'an

随着城市化和工业化的进程加快, 我国经济得到了快速发展, 在人民生活水平得到极大提高的同时, 以颗粒物为代表的空气污染也成为我国最严重的区域环境问题. 严重的细颗粒物污染造成了一系列不良后果, 其中引起最广泛关注的即为霾污染的频繁出现. 所谓“霾”(haze), 即大气颗粒物的消光作用引起的能见度下降现象^[1]. 长三角地区是我国经济发展最快、工业化和城市化最为迅速的地区, 人口超过 1.5 亿人, 占据了超过 21% 中国国内生产

总值(GDP), 而这个地区的空气污染也非常明显. 目前, 长江三角洲地区霾天逐年增多, 已经形成连片的区域性污染, 超越了城乡界线, 已经成为我国四大严重霾区域之一^[2]. 霾不仅使能见度降低, 而且会

收稿日期: 2017-07-28; 修订日期: 2018-01-10

基金项目: 中国气象科学研究院基本科研业务费专项(2015Y001, 2017Z011); 国家自然科学基金项目(41305116, 41505107)

作者简介: 梁林林(1982~), 女, 博士, 副研究员, 主要研究方向为大气颗粒物成分观测与区域复合污染, E-mail: liang_linlin@126.com

* 通信作者, E-mail: jysun@cma.gov.cn

使空气质量下降, 给人们的生产生活造成了严重影响, 并且能够危害人体健康^[3~6].

气溶胶化学组分研究, 一直是大气科学研究领域的研究重点. 气溶胶的化学组成不同, 其对气候、健康和大气能见度的影响亦不相同. 碳质组分, 即有机碳 (organic carbon, OC) 和元素碳 (element carbon, EC) 和水溶性无机离子, 如 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ , 是大气气溶胶中的重要组分, 也是造成能见度下降的重要因素^[7~8]. Tan 等^[9] 发现广州一次霾污染过程中, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 浓度水平明显增加, 其中 NO_3^- 尤其突出. Huang 等^[10] 通过地基、卫星和激光雷达这 3 种观测方法对长三角地区霾污染的种类和形成机制进行了研究, 结果表明中国东部地区霾主要来源于三大类空气污染, 包括二次无机气溶胶污染、生物质燃烧和沙尘传输. 此外, Sun 等^[11] 的研究发现气象条件和霾的形成也密切相关, 高湿度条件下, 可以明显促进二次无机气溶胶的生成.

但是, 目前关于大气颗粒物组分的研究主要集中在城市区域. 虽然城市大气颗粒物组分的研究可以提供人为活动影响结果, 但是中国空气污染区域性越来越明显, 不仅可以影响城市空气质量, 而且对农村和背景区域也会产生影响. 长江三角洲临安大气本底观测站位于浙江省临安市横畈镇, 是世界气象组织全球大气观测网 (WMO/GAW) 的成员站, 也是大气成分本底国家野外研究站. 临安区域大气本底站周围为低山和丘陵, 植被覆盖良好, 可以代表长江三角洲地区的本底状况和天然源排放情况. 最近在临安的大气污染研究多集中在大气中气态物种^[12~14] 和气溶胶中的碳质组分和水溶性离子^[15~20]. 但是, 对临安地区的霾天和清洁天颗粒物化学组分的比较还鲜见报道. 本研究结合气象数据分析, 对临安地区霾和清洁天气 PM_{2.5} 中化学组成特征进行比较分析.

1 材料与方法

1.1 样品采集

采样点设置在浙江临安大气本底污染监测站, 该站位于浙江省临安市城北约 10 km 的小山坡上. 观测点距离杭州大约 50 km, 其东北距离上海大约 200 km, 北部距离苏州、无锡、常州地区约 100 km, 西部主要为安徽山区, 周边局地污染源较少, 可以较好地代表长三角区域背景, 临安大气本底观测站地理位置见图 1. 采用 Mini-Vol 便携式气溶胶采

样器 (Airmetrics, USA) 对临安市大气颗粒物中 PM_{2.5} 进行采集, 采样流量为 $5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 所有样品均连续采集 1 d (~24 h). 采样时间为 2015 年 6 月 7 日至 2015 年 8 月 31 日, 共采集有效样品 86 个. 采样滤膜均采用石英纤维滤膜 (Tissuequartz 2500 QAT-UP, $8 \times 10 \text{ IN}$, Pall, USA), 使用前于 850°C 灼烧 3 h, 除去所有可能吸附的有机污染物. 所采集的气溶胶滤膜样品均置于洗净烘干的滤膜盒中用铝箔包裹后再用密封袋密封于 -20°C 下冷冻储存, 直到分析测试.

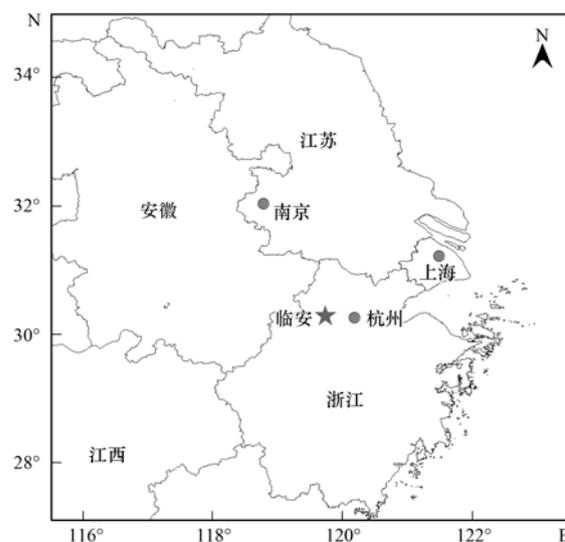


图1 临安大气本底观测站地理位置示意
Fig. 1 Locations of Lin'an station (blue star) and surrounding provinces

1.2 含碳气溶胶的测定

本研究选用 DRI Model-2001 型碳分析仪, 所有气溶胶样品均采用 IMPROVE 的热光反射法 (TOR), 使用 0.495 cm^2 切割面积的滤膜进行 OC/EC 分析. 在分析过程中, 将 0.495 cm^2 圆形小块石英膜置于石英炉中, 先在惰的气氛中程序升温至 580°C , 颗粒物样品中有机碳在这个过程中全部挥发, 挥发的有机碳首先在氧化炉中被氧化成 CO_2 , 接着在还原炉被转化为 CH_4 , 再通过火焰离子探测器 (FID) 测定, 确定 OC1 ~ OC4 值. 然后, 滤膜在氧化性气氛中阶段升温至 840°C , 测定 EC1 ~ EC3 值^[21]. 本方法中 OC、EC 的检测限分别为 $0.82 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、 $0.19 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 不确定度约为 5%^[21].

1.3 水溶性无机离子的测定

切割面积 1/4 气溶胶滤膜样品, 放入洗净的塑料瓶中, 加入 10 mL 超纯水, 用盖子密封, 超声萃取 90 min (放置冰袋避免水温升高). 超声后, 将萃取溶液经过微孔滤膜 ($0.2 \mu\text{m}$, Pall Corporation, NY,

USA), 去除萃取液中难以溶解的杂质. 过滤后, 将萃取溶液移至洗净的塑料瓶中. 所有得到的萃取溶液样品保存于 4℃ 冰箱内, 直到分析测试. 水溶性无机离子采用的分析仪器为 Dionex ICS-3000 型离子色谱仪, 以及自身再生抑制器 SRS 和 ED50 电导检测器. 阳离子分离系统采用的淋洗液为 20 mmol·L⁻¹ 甲烷磺酸, 流速为 1.0 mL·min⁻¹. 阴离子分离系统采用的淋洗液为 21.5 mmol·L⁻¹ 氢氧化钾, 流速为 1.0 mL·min⁻¹.

2 结果与讨论

2.1 碳质气溶胶的组成特征

含碳气溶胶, 包括 OC 和 EC 是大气气溶胶的重要组成部分. 临安夏季 PM_{2.5} 中 OC、EC 和 TC (total carbon) 的平均质量浓度分别为 (14.3 ± 3.95)、(3.33 ± 1.47) 和 (17.6 ± 4.91) μg·m⁻³. 与上海城市地区观测结果相比, 临安夏季 OC、EC 质量浓度水平较低^[22-26], 但是高于华北密云背景地区的研究结果^[27].

因为 EC 是一次污染源排放的惰性物质, 在大气中不发生化学反应, 而 OC 既可以来自一次源, 又来自二次源. 燃烧源排放的一次 OC (primary organic carbon, POC) 与 EC 一般是伴生而存在, 而且其排放的 OC、EC 相对含量有一特定浓度比值. 因此, 基于 EC 为一次污染源示踪物, POC 和 SOC (secondary organic carbon) 的估算方法为^[28]:

$$\text{POC} = \text{EC} \times (\text{OC}/\text{EC})_{\text{min}}$$

$$\text{SOC} = \text{OC} - \text{POC}$$

图 2 给出了临安夏季 PM_{2.5} 中 POC、SOC、EC 和 TC 日均浓度和 OC/EC 比值的逐日变化特征. 在

2015 年 6 月 12 日和 29 日, 分别出现了两个含碳气溶胶 TC 高值点, 分别达到了 36.0 μg·m⁻³ 和 33.2 μg·m⁻³. 但是这两天 TC 组成具有明显差异, 6 月 12 日是以 SOC 为主, 其浓度高达 32.8 μg·m⁻³, OC/EC 比值较高为 10.16, 说明气溶胶氧化程度较高. 而 6 月 29 日是以一次源排放的 POC 和 EC 为主, 其浓度分别为 23.2 μg·m⁻³ 和 10.0 μg·m⁻³, OC/EC 比值降低为 2.33, 气溶胶氧化程度较低. 分别对这两天应用 120 h 气团后向轨迹进行分析研究, 结果表明 6 月 12 日中国东部和中部地区均处于静稳天气条件, 临安地区上空气团来自内陆华中地区, 如湖南, 江西和安徽等内陆城市地区 (图 3). 内陆城市地区大气氧化性强, 大气颗粒物的氧化程度较高, 这些氧化程度高的颗粒物被气团夹带传输至临安上空, 而 6 月 12 日前后临安地区处于静稳天气条件, 这些大量氧化程度高的颗粒物在临安地区迅速堆积 (图 3), 导致 6 月 12 日临安 PM_{2.5} 中 SOC 含量显著上升, 颗粒物的氧化程度明显增加, OC/EC 比值明显升高. 另一方面, 6 月 12 日临安大气中 O₃ 也处于较高浓度水平, 并且 SOC 和 O₃ 两者之间呈现了很好的同步变化特征, 见图 4. 对临安 6 月中 POC、SOC、EC 和 O₃ 浓度水平的相关性进行分析研究, 结果发现 O₃ 和 SOC 浓度水平两者通过了显著性检验, 并呈现了明显的正相关关系 ($R^2 = 0.44$, $P < 0.05$), 而 O₃ 浓度水平与 POC 和 EC 没有明显的相关性, 见图 5.

6 月 29 日处于台风前夕过程, 结合 120h 后向轨迹和东南亚地区的 MODIS 卫星火点图分析发现, 这天临安地区上空气团主要来自东南亚地区, 如越南、柬埔寨等, 同时该区域生物质燃烧排放的颗粒物也

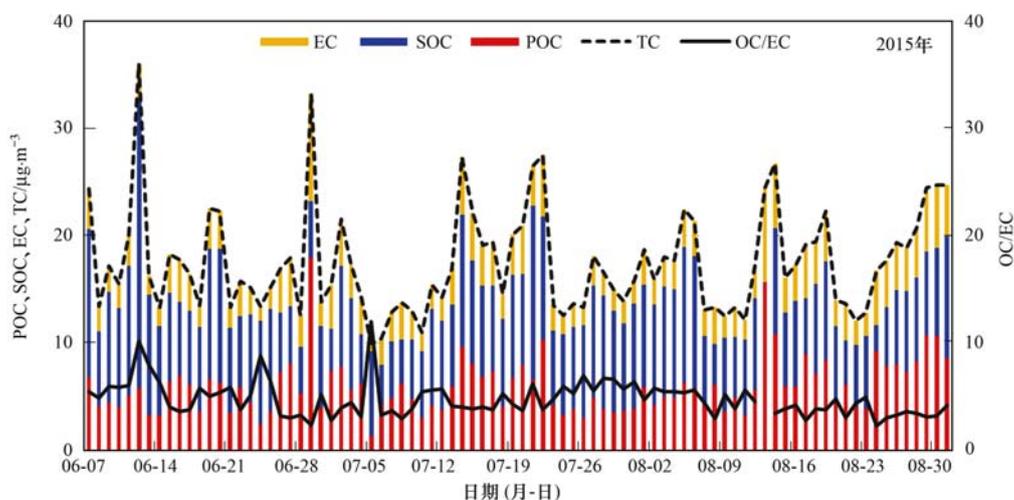


图 2 临安夏季 PM_{2.5} 中 POC、SOC、EC、TC 和 OC/EC 比值的变化趋势

Fig. 2 Daily concentrations of POC, SOC, EC, TC, and the ratio of OC/EC in PM_{2.5} during summer in Lin'an

随着气团被夹带过来,导致这天临安地区大气颗粒物中 EC 和 POC 浓度显著增加. 据文献报告,东南亚生物质燃烧的气溶胶不仅可以传输至东亚地区^[29]、新加坡^[30]、台湾^[31],甚至可以传输至北美地区^[32]. 然而,也不能排除临安 6 月 29 日高浓度 POC 和 EC 可能会受一些附近来源地区的影响. 虽然 6 月 27~29 日中国东部地区火点较少,但是中国南部正值水稻收获季节,如江西、广西和广东,在这些地区观测到一些火点(见图 6),同时气团传输路径轨迹也刚好经过这些中国南部地区的火点位置. 所以推测临安 6 月 29 日 POC 和 EC 浓度显著增加原因,也可能部分来源于中国南部地区水稻秸秆燃烧. 因此,静稳天气条件和区域传输都可以影响临安地区 PM_{2.5} 化学组成特征,同时,也证明临安地区空气质量不仅受周边内陆地区的区域传输影响,而且东南亚的季风活动也会对该地区空气污染产生明显的贡献.

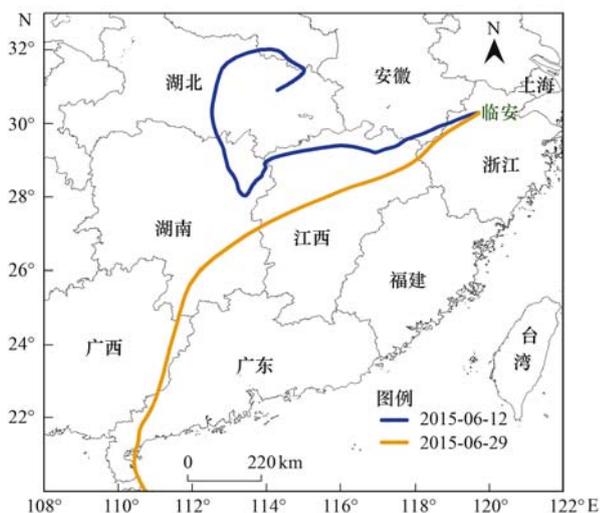


图 3 2015 年 6 月 12 日和 6 月 25 日临安上空气团 120 h 后向轨迹分析

Fig. 3 The 120 h back trajectories in Lin'an arriving on June 12 and 29, 2015

OC/EC 比值可以获得很多含碳气溶胶的排放和传输等信息. Chow 等^[33]发现大气颗粒物中 OC/EC 比值大于 2.0 就说明存在 SOA,或者来源于生物源 OC 的贡献. 城市大气颗粒物中 OC 和 EC 主要来源于化石燃料燃烧, Zhang 等^[34]发现大部分中国城市 OC/EC 比值一般在 3.0. 本研究 OC/EC 比值范围为 1.80~12.0,平均值为 4.75,低于 2008 年临安夏季观测结果 (6.62 ± 1.32)^[16],高于 2011~2012 年上海城区观测结果 (3.2)^[22]. 临安地区夏季 PM_{2.5} 中 OC、EC 的相关关系 ($R^2 = 0.31$, $P <$

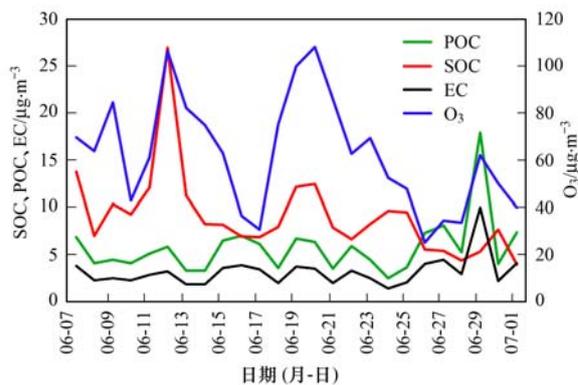


图 4 临安 6 月 PM_{2.5} 中 POC、SOC、EC 和 O₃ 的变化趋势

Fig. 4 Daily concentrations of POC, SOC, EC, TC, and O₃ in PM_{2.5} in June in Lin'an

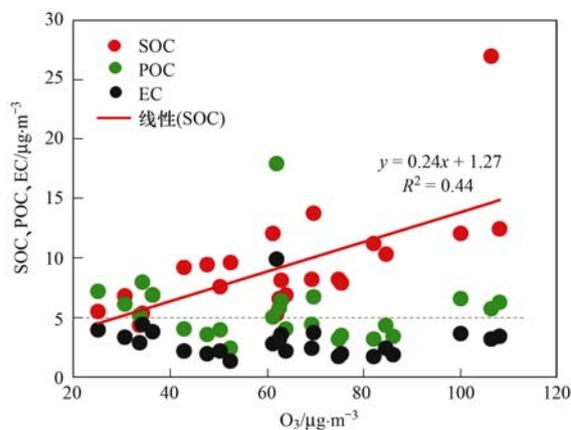


图 5 临安 6 月 PM_{2.5} 中 SOC、POC、EC 和 O₃ 的相关性

Fig. 5 Correlation between SOC, POC, EC, and O₃ in PM_{2.5} in Lin'an in June

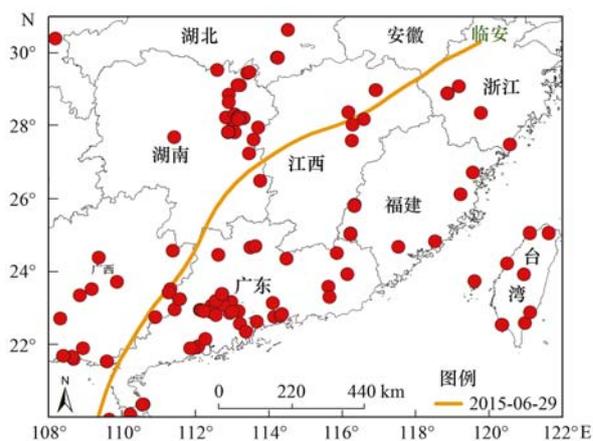


图 6 2015 年 6 月 29 日中国南部地区的 MODIS 卫星火点图

Fig. 6 Fire spots in South China observed from MODIS Terra and Aqua on June 29, 2015

0.01), 明显低于上海城市地区夏季观测结果 ($R^2 > 0.8$)^[22, 23]. 这可能是因为夏季城市地区和背景区域 PM_{2.5} 的来源不同. 城市地区主要以一次人为源

排放为主,如机动车、燃煤等.而相对城市地区,背景地区虽然受一次人为源影响较小,而大气中气溶胶的来源更为丰富多样,如区域传输,生物源排放等,都是背景地区 $PM_{2.5}$ 的重要来源.此外,夏季临安背景地区植被茂密,可能会释放大量的生物源一次有机气溶胶,不含有 EC 组分,如真菌孢子、花粉、植物碎屑等.而且,植被还会释放大量生物源 VOCs,这些气态的生物源 VOCs 可以经过化学氧化反应生成生物源二次有机气溶胶.背景地区更为多样的生物气溶胶排放源,导致临安夏季 $PM_{2.5}$ 中 OC/EC 比值相对高于上海城市地区,且两者之间相关性也与上海城市地区相比也相对较弱,这与 Yang 等^[27]在北京城市地区和密云背景地区观测的研究结果一致.

2.2 水溶性无机离子的组成特征

夏季临安 $PM_{2.5}$ 中水溶性无机离子从高到低分别为: SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 和 Mg^{2+} . 二次无机离子,即 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ (SNA), 明显高于其它的水溶性无机离子,平均浓度分别为 (8.70 ± 5.66) 、 (2.04 ± 1.07) 和 $(3.25 \pm 2.29) \mu g \cdot m^{-3}$. 临安夏季 $PM_{2.5}$ 中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 逐日变化特征见图 7,从中可以看出这 3 种二次无机离子逐日变化趋势呈现了非常好的同步特征,说明临安 $PM_{2.5}$ 中 SNA 来源相似,主要来源于二次化学反应生成. SO_4^{2-} 浓度水平明显高于 NO_3^- 和 NH_4^+ ,而由于临安大气本底站周边机动车尾气排放较少且农田较多,导致临安地区 $PM_{2.5}$ 中 NH_4^+ 浓度水平高于 NO_3^- .

$[NO_3^-]/[SO_4^{2-}]$ 比值常被作为大气中机动车排

放相较燃煤固定源排放的指标, $[NO_3^-]/[SO_4^{2-}]$ 比值高说明大气中机动车排放比燃煤固定源排放占有优势^[33,34]. 由于中国使用的煤炭含硫量较高,以前研究结果认为中国城市地区 $[NO_3^-]/[SO_4^{2-}]$ 比值较低,在 0.2~0.8 左右^[34,35]. 但是,随着中国城市化进程加快,机动车排放越来越广泛, $[NO_3^-]/[SO_4^{2-}]$ 的比值也逐渐升高^[36]. 本研究临安地区 $[NO_3^-]/[SO_4^{2-}]$ 比值的平均值为 0.30 ± 0.17 , 小于 1.0, 明显低于上海城市地区 (0.86)^[23] 和北京城市地区 (1.06)^[36], 说明在临安背景地区机动车排放较少,主要还是来源于燃煤固定源排放,这也与当地实际情况相符.

2.3 霾和清洁天气 $PM_{2.5}$ 化学组成特征比较

临安夏季日均气象数据,温度、相对湿度 (relative humidity, RH)、风速和能见度变化趋势见图 8. 本研究在临安夏季采样期间,只有 8 月 4 日平均 RH (57%) 小于 60%, 其它日期均高于 60%. 高 RH 总是伴随着低风速、静稳气象条件,有利于气溶胶粒子累积. 因此,临安夏季大气能见度和 RH 的变化趋势,呈现明显负相关关系 (图 8). 而空气流动和传输能够打破静稳气象条件,对大气中的污染物进行稀释,所以风速和能见度则呈现了显著的共变化同步特征 (图 8).

根据霾的定义 (能见度 < 10 km, RH < 90%)^[1], 统计出在临安夏季采样期间, 总共有 25 个霾天, 占大约占整个采样时间的 30%. 临安夏季采样期间霾天和清洁天 $PM_{2.5}$ 化学组分均值和标准偏差及占 $PM_{2.5}$ 质量浓度的比例, 见表 1. 本研究 $PM_{2.5}$ 质量浓度由 OC、EC 和水溶性离子估算得出,

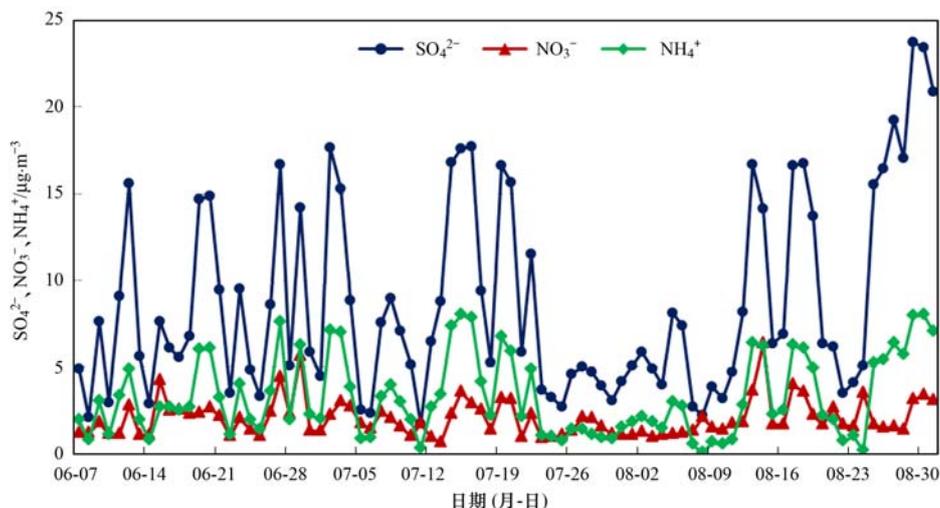


图 7 临安夏季 $PM_{2.5}$ 中 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 和 NO_3^- 日均值的变化趋势

Fig. 7 Daily concentrations of SO_4^{2-} , NH_4^+ , and NO_3^- in $PM_{2.5}$ during summer in Lin'an

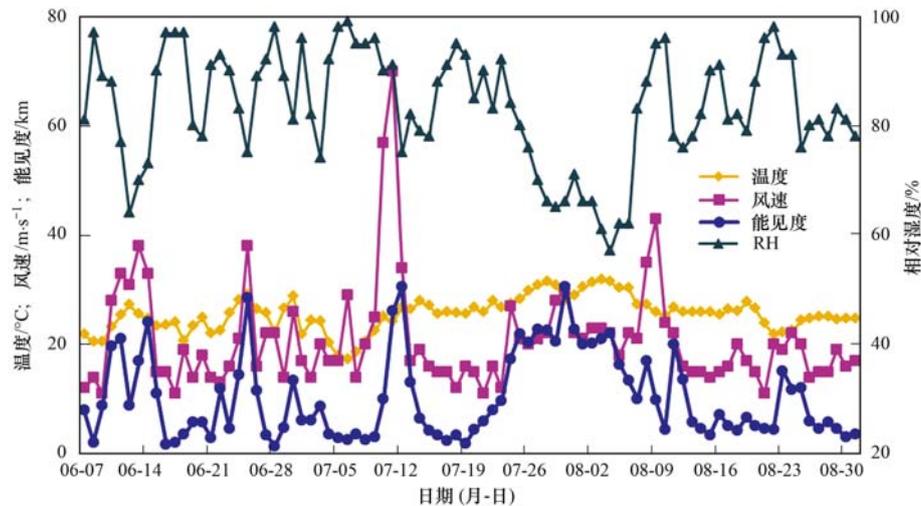


图 8 临安夏季日均气象数据温度、相对湿度、风速和能见度变化趋势

Fig. 8 Daily meteorological data, including temperature, relative humidity, wind speed, and visibility during summertime in Lin'an

具体估算方法如下^[37]:

$$PM_{2.5} = 1.6 \times OC + EC + SO_4^{2-} + NH_4^+ + NO_3^- + Cl^- + Ca^{2+} + Na^+ + K^+ + Mg^{2+}$$

从表 1 可以看出临安夏季霾天相比清洁天, 颗粒物大量累积, PM_{2.5} 质量浓度明显增加, 从 $(34.9 \pm 8.03) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 上升到 $(60.4 \pm 10.9) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 而能见度则急剧降低, 从 12.3 km 下降到 5.67 km, 平均风速也从 $2.26 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 下降至 $1.64 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. 与清洁

天相比, 霾天临安 PM_{2.5} 中大部分化学组分浓度呈现了增加趋势, 包括 OC、EC、SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺ 和 K⁺. 然而 Cl⁻、Mg²⁺、Ca²⁺ 和 Na⁺ 的浓度水平则没有明显变化 (表 1). 这些无机离子组分主要来源于一次污染源, 如 Mg²⁺ 和 Ca²⁺ 为地壳元素, 主要来自于土壤沙尘, 建筑扬尘, 而 Cl⁻ 和 Na⁺ 主要来自海盐等, 不会随着霾的出现而发生明显变化^[38].

表 1 霾天和清洁天临安 PM_{2.5} 化学组分均值、标准偏差及占 PM_{2.5} 的质量分数

Table 1 Mean, standard deviation and average ratio of aerosol chemical components in PM_{2.5} in Lin'an during hazy days and clean days

项目	霾天 (25 d)			清洁天 (61 d)		
	平均值	标准偏差	占 PM _{2.5} 的质量分数/%	平均值	标准偏差	占 PM _{2.5} 的质量分数/%
PM _{2.5} /μg·m ⁻³	60.4	10.9	—	34.9	8.03	—
OC/μg·m ⁻³	18.1	4.11	30.0	12.7	2.56	36.4
EC/μg·m ⁻³	4.75	1.68	7.86	2.76	0.85	7.91
TC/μg·m ⁻³	22.8	4.77	37.8	15.5	7.42	44.4
OC/EC	4.15	1.54	—	4.99	1.61	—
POC/μg·m ⁻³	8.54	3.02	14.1	4.96	1.53	14.2
SOC/μg·m ⁻³	9.54	4.52	15.8	7.73	2.48	22.2
SO ₄ ²⁻ /μg·m ⁻³	15.6	4.37	25.8	5.90	3.16	16.9
NO ₃ ⁻ /μg·m ⁻³	2.87	1.2	4.75	1.71	0.78	4.90
NH ₄ ⁺ /μg·m ⁻³	5.94	1.01	9.83	2.11	1.46	6.05
SNA/μg·m ⁻³	24.4	6.33	40.4	9.72	5.02	27.9
Cl ⁻ /μg·m ⁻³	0.64	0.36	1.06	0.66	0.44	1.89
K ⁺ /μg·m ⁻³	0.29	0.29	0.48	0.12	0.09	0.34
Mg ²⁺ /μg·m ⁻³	0.17	0.18	0.28	0.18	0.12	0.52
Ca ²⁺ /μg·m ⁻³	0.56	0.15	0.93	0.47	0.16	1.35
Na ⁺ /μg·m ⁻³	0.41	0.28	0.68	0.38	0.36	1.09
NO ₃ ⁻ /SO ₄ ²⁻	0.19	0.08	—	0.34	0.18	—
温度/°C	25.3	1.8	—	25.5	3.5	—
相对湿度/%	81	5	—	84	12	—
平均风速/m·s ⁻¹	1.64	0.37	—	2.26	0.1	—
能见度/km	5.67	1.67	—	12.3	8.45	—

霾天和清洁天临安夏季主要化学组分占 $PM_{2.5}$ 的质量分数见图 9. 与清洁天相比,霾天含碳气溶胶组分占 $PM_{2.5}$ 的质量分数变化趋势也不尽相同,其中 POC 和 EC 占 $PM_{2.5}$ 的比例没有明显变化,而 SOC 占 $PM_{2.5}$ 的比例则呈现了明显的下降趋势,从 22.2% 下降为 15.8%. Zheng 等^[8]在北京城市地区冬季的观测也发现 $PM_{2.5}$ 中一次有机物 POM (primary organic matter) 的 EC 标准化浓度在各个污染水平下基本不变,二次物种 SOA 的 EC 标准化浓度则呈现出了显著的下降趋势. 与清洁时期相比,重污染时的 SOA/EC 下降了 53.3%. 这可能是因为霾污染天气,高颗粒物浓度的消光作用,使地表辐射强度明显下降,而辐射强度降低将导致光化学强度减弱、光化学氧化剂(主要为 $\cdot OH$ 和 O_3) 水平下降,从而影响 SOC 光化学反应生成速率及气溶胶老化等过程^[8, 39].

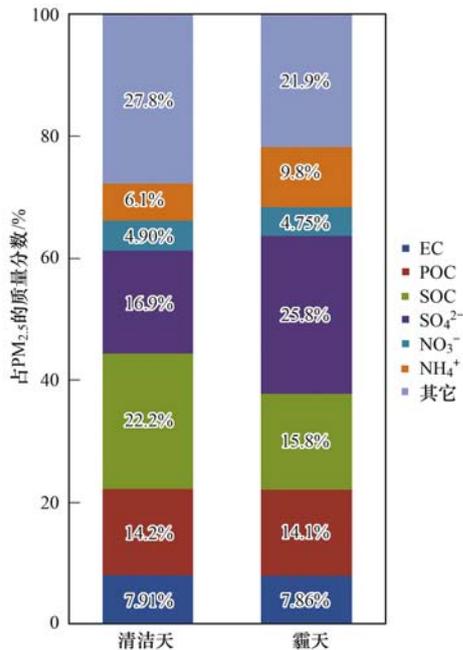


图 9 霾天和清洁天临安夏季 $PM_{2.5}$ 中主要化学组分占 $PM_{2.5}$ 的质量分数

Fig. 9 Mass fraction of major components of $PM_{2.5}$ on clean and hazy days during summer time in Lin'an

与二次有机气溶胶不同,硫酸盐和铵盐占 $PM_{2.5}$ 的质量分数在霾天均呈现了上升的趋势,说明这两种二次无机离子有另一种明显增强的化学生成路径,即非均相化学反应 (heterogeneous reactions). 与 SOA 相比,二次无机离子具有更强的吸湿性和更大的比表面积,可以促进其液相化学反应生成^[40]. 与清洁天相比,在霾污染期间硫酸盐浓度水平从 $5.90 \mu g \cdot m^{-3}$ 升至 $16.9 \mu g \cdot m^{-3}$,而其占 $PM_{2.5}$ 的质量分数从 16.9% 增长为 25.8%; 铵盐浓度水平从 2.11

$\mu g \cdot m^{-3}$ 升至 $5.94 \mu g \cdot m^{-3}$,而其占 $PM_{2.5}$ 的质量分数从 6.05% 增长为 9.83% (图 9). 硝酸盐从清洁天到霾天的浓度水平从 $1.71 \mu g \cdot m^{-3}$ 增加至 $2.78 \mu g \cdot m^{-3}$,而其占 $PM_{2.5}$ 的质量分数则没有明显变化,从 4.90% 降低至 4.75% (图 9). 这可能是硫酸盐和硝酸盐两者之间的化学生成路径不同. 因为气相和液相化学反应都可以生成硫酸盐,而且 SO_2 液相化学反应速率明显高于气相反应速率^[41]. Cheng 等的研究发现^[42],在霾污染天气,大气中的碱性气溶胶以气溶胶中的水作为反应介质,可以吸收大量 SO_2 ,并通过 NO_2 氧化成为硫酸盐,由于大气强大的中和能力,通过这种化学路径反应生成的硫酸盐可以保持较高反应速率. 而对于硝酸盐,主要来源于白天 NO_2 和 $\cdot OH$ 气相化学反应和夜晚 NO_3 的液相反应,但是液相对硝酸盐的生成贡献较小 (<30%)^[40]. 另一方面,本研究观测点设置在背景地区,机动车活动较少,机动车尾气 NO_x 排放处于较低水平,硝酸盐浓度水平较低,其占 $PM_{2.5}$ 质量浓度的比例也相对较低. 此外, Zheng 等^[43]应用 CMAQ 模型对 2012 ~ 2013 年北京冬季霾污染期间 $PM_{2.5}$ 中化学组分的模拟结果,也支持非均相化学在二次无机离子硫酸盐生成上的重要性. 当将非均相反应纳入考虑之后,修改后的 CMAQ 模型在污染时段的结果显著提高,使得模型模拟结果与观测结果相一致,表明非均相反应在二次无机气溶胶生成上的重要作用.

3 结论

(1) 临安夏季 $PM_{2.5}$ 中 OC 和 EC 平均质量浓度分别为 $(14.3 \pm 3.95) \mu g \cdot m^{-3}$ 和 $(3.33 \pm 1.47) \mu g \cdot m^{-3}$. 由于背景地区夏季大气环境中生物源气溶胶的影响,OC 和 EC 的相关性较弱 ($R^2 = 0.31, P < 0.01$),明显低于上海城市地区.

(2) 基于对临安夏季 $PM_{2.5}$ 连续加密观测、气团后向轨迹以及火点图研究分析,静稳天气条件和区域传输都可以影响临安地区 $PM_{2.5}$ 的化学组成特征,同时,也证明临安地区空气质量不仅受周边内陆区域传输影响,而且东南亚的季风活动也会对该地区空气污染产生明显的贡献.

(3) 二次无机离子,即 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ (SNA),明显高于其它的水溶性无机离子,其平均浓度分别为 (8.70 ± 5.66) 、 (2.04 ± 1.07) 和 $(3.25 \pm 2.29) \mu g \cdot m^{-3}$. 由于临安背景地区机动车排放较少, $[NO_3^-]/[SO_4^{2-}]$ 比值较低,为 0.30 ± 0.17 .

(4)通过对临安本底站霾天和清洁天 PM_{2.5} 化学组成特征比较发现,与清洁天相比,霾天 POC 和 EC 占 PM_{2.5} 的比例没有明显变化,而 SOC 占 PM_{2.5} 的比例却呈现了明显下降趋势。与 SOC 不同,SO₄²⁻ 和 NH₄⁺ 占 PM_{2.5} 的比例在霾污染天气均呈现了上升的趋势,说明这些二次无机离子有另一种明显增强的化学生成路径,即非均相化学反应。

参考文献:

- [1] Wu D, Tie X X, Li C C, *et al.* An extremely low visibility event over the Guangzhou region: a case study [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(35): 6568-6577.
- [2] 牛彧文, 顾骏强, 浦静姣, 等. 浙江城市区域灰霾天气的长期变化 [J]. *热带气象学报*, 2010, **26**(6): 807-812.
Niu Y W, Gu J Q, Pu J J, *et al.* The long-term variation of haze weather in urban areas of Zhejiang [J]. *Journal of Tropical Meteorology*, 2010, **26**(6): 807-812.
- [3] 穆泉, 张世秋. 2013 年 1 月中国大面积雾霾事件直接社会经济损失评估 [J]. *中国环境科学*, 2013, **33**(11): 2087-2094.
Mu Q, Zhang S Q. An evaluation of the economic loss due to the heavy haze during January 2013 in China [J]. *China Environmental Science*, 2013, **33**(11): 2087-2094.
- [4] Lelieveld J, Evans J S, Fnais M, *et al.* The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale [J]. *Nature*, 2015, **525**(7569): 367-371.
- [5] 刘丹, 解强, 张鑫, 等. 北京冬季雾霾频发期 VOCs 源解析及健康风险评估 [J]. *环境科学*, 2016, **37**(10): 3693-3701.
Liu D, Xie Q, Zhang X, *et al.* Source apportionment and health risk assessment of VOCs during the haze period in the winter in Beijing [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(10): 3693-3701.
- [6] 谢元博, 陈娟, 李巍. 雾霾重污染期间北京居民对高浓度 PM_{2.5} 持续暴露的健康风险及其损害价值评估 [J]. *环境科学*, 2014, **35**(1): 1-8.
Xie Y B, Chen J, Li W. An assessment of PM_{2.5} related health risks and impaired values of Beijing residents in a consecutive high-level exposure during heavy haze days [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(1): 1-8.
- [7] 薛国强, 朱彬, 王红磊. 南京市大气颗粒物中水溶性离子的粒径分布和来源解析 [J]. *环境科学*, 2014, **35**(5): 1633-1643.
Xue G Q, Zhu B, Wang H L. Size distributions and source apportionment of soluble ions in aerosol in Nanjing [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(5): 1633-1643.
- [8] Zheng G J, Duan F K, Su H, *et al.* Exploring the severe winter haze in Beijing: the impact of synoptic weather, regional transport and heterogeneous reactions [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, **15**(6): 2969-2983.
- [9] Tan J H, Duan J C, He K B, *et al.* Chemical characteristics of PM_{2.5} during a typical haze episode in Guangzhou [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, **21**(6): 774-781.
- [10] Huang K, Zhuang G, Lin Y, *et al.* Typical types and formation mechanisms of haze in an Eastern Asia megacity, Shanghai [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, **12**(1): 105-124.
- [11] Sun Y L, Zhuang G S, Tang A H, *et al.* Chemical characteristics of PM_{2.5} and PM₁₀ in haze-fog episodes in Beijing [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(10): 3148-3155.
- [12] Fang S X, Zhou L X, Tans P P, *et al.* *In situ* measurement of atmospheric CO₂ at the four WMO/GAW stations in China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, **14**(5): 2541-2554.
- [13] Tang J, Wang M L, Cheng H B, *et al.* Variation characteristics of ambient NMHCs at Shangdianzi and Lin'an regional GAW sites [J]. *Acta Meteorologica Sinica*, 2007, **21**(3): 334-341.
- [14] Xu X B, Lin W L, Wang T, *et al.* Long-term trend of surface ozone at a regional background station in eastern China 1991-2006: enhanced variability [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008, **8**(10): 2595-2607.
- [15] Zhang L, Sun J Y, Shen X J, *et al.* Observations of relative humidity effects on aerosol light scattering in the Yangtze River Delta of China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, **15**(14): 8439-8454.
- [16] Feng J L, Hu J C, Xu B H, *et al.* Characteristics and seasonal variation of organic matter in PM_{2.5} at a regional background site of the Yangtze River Delta region, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, **123**: 288-297.
- [17] 颜鹏, 张养梅, 杨东贞, 等. 2003 年夏季临安地区大气气溶胶离子成分的尺度分布特征 [J]. *气象学报*, 2005, **63**(6): 980-987.
Yan P, Zhang Y M, Yang D Z, *et al.* The characteristics of aerosol ionic size distributions at Lin'an in summer of 2003 [J]. *Acta Meteorologica Sinica*, 2005, **63**(6): 980-987.
- [18] 徐宏辉, 刘洁, 王跃思, 等. 临安本底站大气气溶胶水溶性离子浓度变化特征 [J]. *环境化学*, 2012, **31**(6): 796-802.
Xu H H, Liu J, Wang Y S, *et al.* Variation pattern of water-soluble ions in atmospheric at Lin'an regional background station [J]. *Environmental Chemistry*, 2012, **31**(6): 796-802.
- [19] 沈利娟, 王红磊, 李莉, 等. 嘉兴市春季一次持续雾霾过程中气象条件与污染物变化特征分析 [J]. *环境科学*, 2016, **37**(8): 2871-2880.
Shen L J, Wang H L, Li L, *et al.* Observation analysis on the characteristics of meteorological elements and pollutants during a continuous fog and haze episode in spring in Jiaxing city [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(8): 2871-2880.
- [20] 张养梅, 颜鹏, 杨东贞, 等. 临安大气气溶胶理化特性季节变化 [J]. *应用气象学报*, 2007, **18**(5): 635-644.
Zhang Y M, Yan P, Yang D Z, *et al.* Seasonal physical and chemical features variation of ambient aerosol in Lin'an [J]. *Journal of Applied Meteorological Science*, 2007, **18**(5): 635-644.
- [21] Duan F K, He K B, Ma Y L, *et al.* Characteristics of carbonaceous aerosols in Beijing, China [J]. *Chemosphere*, 2005, **60**(3): 355-364.
- [22] Wang F W, Guo Z G, Lin T, *et al.* Seasonal variation of carbonaceous pollutants in PM_{2.5} at an urban 'supersite' in Shanghai, China [J]. *Chemosphere*, 2016, **146**: 238-244.
- [23] Zhao M F, Qiao T, Huang Z S, *et al.* Comparison of ionic and carbonaceous compositions of PM_{2.5} in 2009 and 2012 in Shanghai, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, **536**: 695-703.
- [24] 王杨君, 董亚萍, 冯加良, 等. 上海市 PM_{2.5} 中含碳物质的特征和影响因素分析 [J]. *环境科学*, 2010, **31**(8): 1755-

1761.
Wang Y J, Dong Y P, Feng J L, *et al.* Characteristics and influencing factors of carbonaceous aerosols in PM_{2.5} in Shanghai, China [J]. *Environmental Science*, 2010, **31**(8): 1755-1761.
- [25] Feng J L, Chan C K, Fang M, *et al.* Characteristics of organic matter in PM_{2.5} in Shanghai [J]. *Chemosphere*, 2006, **64**(8): 1393-1400.
- [26] 张懿华, 王东方, 赵倩彪, 等. 上海城区 PM_{2.5} 中有机碳和元素碳变化特征及来源分析 [J]. *环境科学*, 2014, **35**(9): 3263-3270.
Zhang Y H, Wang D F, Zhao Q B, *et al.* Characteristics and sources of organic carbon and elemental carbon in PM_{2.5} in Shanghai urban area [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(9): 3263-3270.
- [27] Yang F M, Huang L, Duan F K, *et al.* Carbonaceous species in PM_{2.5} at a pair of rural/urban sites in Beijing, 2005-2008 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, **11**(15): 7893-7903.
- [28] Lim H J, Turpin B J. Origins of primary and secondary organic aerosol in Atlanta; results of time-resolved measurements during the Atlanta supersite experiment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, **36**(21): 4489-4496.
- [29] Lin N H, Tsay S C, Maring H B, *et al.* An overview of regional experiments on biomass burning aerosols and related pollutants in Southeast Asia; from BASE-ASIA and the Dongsha experiment to 7-SEAS [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **78**: 1-19.
- [30] Hertwig D, Burgin L, Gan C, *et al.* Development and demonstration of a Lagrangian dispersion modeling system for real-time prediction of smoke haze pollution from biomass burning in Southeast Asia [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2015, **120**(24): 12605-12630.
- [31] Chuang M T, Lee C T, Chou C C K, *et al.* Aerosol transport from Chiang Mai, Thailand to Mt. Lulin, Taiwan - implication of aerosol aging during long-range transport [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, **137**: 101-112.
- [32] Peltier R E, Hecobian A H, Weber R J, *et al.* Investigating the sources and atmospheric processing of fine particles from Asia and the Northwestern United States measured during INTEX B [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008, **8**(6): 1835-1853.
- [33] Chow J C, Watson J G, Lu Z Q, *et al.* Descriptive analysis of PM_{2.5} and PM₁₀ at regionally representative locations during SJVAQS/AUSPEX [J]. *Atmospheric Environment*, 1996, **30**(12): 2079-2112.
- [34] Zhang Y H, Hu M, Zhong L J, *et al.* Regional integrated experiments on air quality over Pearl River Delta 2004 (PRIDE-PRD2004): overview [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(25): 6157-6173.
- [35] 邹嘉南, 安俊琳, 王红磊, 等. 亚青会期间南京污染气体与气溶胶中水溶性离子的分布特征 [J]. *环境科学*, 2014, **35**(11): 4044-4051.
Zou J N, An J L, Wang H L, *et al.* Distribution characteristics of pollution gases and water soluble ion in aerosol during the Asian Youth Games of Nanjing, China [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(11): 4044-4051.
- [36] Wang Z, Zhang D, Liu B, *et al.* Analysis of chemical characteristics of PM_{2.5} in Beijing over a 1-year period [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2016, **73**(4): 407-425.
- [37] Cheng Y, Engling G, He K B, *et al.* The characteristics of Beijing aerosol during two distinct episodes: impacts of biomass burning and fireworks [J]. *Environmental Pollution*, 2014, **185**(4): 149-157.
- [38] 王曼婷, 朱彬, 王红磊, 等. 长三角冬季一次霾过程气溶胶及其水溶性离子的区域分布特征 [J]. *环境科学*, 2015, **36**(7): 2337-2345.
Wang M T, Zhu B, Wang H L, *et al.* Composition and regional characteristics of atmosphere aerosol and its water soluble ions over the Yangtze River Delta region in a winter haze period [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(7): 2337-2345.
- [39] Jimenez J L, Canagaratna M R, Donahue N M, *et al.* Evolution of organic aerosols in the atmosphere [J]. *Science*, 2009, **326**(5959): 1525-1529.
- [40] Sun Y L, Jiang Q, Wang Z F, *et al.* Investigation of the sources and evolution processes of severe haze pollution in Beijing in January 2013 [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2014, **119**(7): 4380-4398.
- [41] Seinfeld J H, Pandis S N. *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change* (2nd ed.) [M]. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- [42] Cheng Y F, Zheng G J, Wei C, *et al.* Reactive nitrogen chemistry in aerosol water as a source of sulfate during haze events in China [J]. *Science Advances*, 2016, **2**(12): e1601530, doi: 10.1126/sciadv.1601530.
- [43] Zheng B, Zhang Q, Zhang Y, *et al.* Heterogeneous chemistry: a mechanism missing in current models to explain secondary inorganic aerosol formation during the January 2013 haze episode in North China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, **15**(4): 2031-2049.

