环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社

2019
Vol.40 No.6
第40卷 第6期

环境科学 (HUANJING KEXUE)　ENVIRONMENTAL SCIENCE　第40卷　第6期　2019年6月15日

目　次

第 40 卷 第 6 期 2019 年 6 月
环 境 科 学
Environmental Science
Vol. 40, No. 6 Jun., 2019

天津市 2017 年重污染过程二次无机化学污染特征分析

徐虹，肖致美，陈魁*，李立伟，杨宁，高璟赟，李源，孔君，毕温凯，邓小文*
（天津市生态环境监测中心，天津 300191）

摘要：基于 2017 年天津市超级观测站数据，筛选出 7 次典型重污染过程，从污染物浓度、二次转化方面分析重污染过程二次无机化学污染特征. 结果表明，重污染期间 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 浓度较清洁天气增长幅度最高，显著高于 $PM_{2.5}$ 的增长程度，说明二次无机转化是导致重污染期间 $PM_{2.5}$ 污染加重的重要原因；下半年 $PM_{2.5}$ 和 SO_2 污染程度较上半年减轻，与秋冬季采取燃煤治理等活动有关；重污染期间 NO_2/SO_2 比值为 1.5～19.6，其中下半年 NO_2/SO_2 比值显著高于上半年，说明在各项污染源管控下移动源的影响比例相对增加；大部分重污染期间 NO_3^- 浓度大于 SO_4^{2-} 浓度，SOR 值高于 NOR 值，说明重污染期间硫酸盐和硝酸盐转化均较重要；在 SO_2 浓度显著降低的情况下，重污染期间 SO_4^{2-} 浓度并未明显降低，说明除二次无机转化外，硫酸盐生成还受其他因素影响.

关键词：天津；重污染；2017 年；二次转化；污染特征
中图分类号：X513 **文献标识码**：A **文章编号**：0250-3301(2019)06-2519-07 **DOI**：10.13227/j.hjkx.201810181

Secondary Inorganic Pollution Characteristics During Heavy Pollution Episodes of 2017 in Tianjin

XU Hong, XIAO Zhi-mei, CHEN Kui*, LI Li-wei, YANG Ning, GAO Jing-yun, LI Yuan, KONG Jun, BI Wen-kai, DENG Xiao-wen*
(Tianjin Eco-Environmental Monitoring Center, Tianjin 300191, China)

Abstract: Based on monitoring data collected at the supersite of Tianjin in 2017, seven typical heavy pollution episodes were investigated. The concentrations of air pollutants and secondary inorganic transformation products were analyzed to study the secondary inorganic pollution characteristics during the heavy pollution episodes. Compared to clean weather, concentrations of NO_3^- and SO_4^{2-} during the heavy pollution episodes increased at rapid growth rates. These rates were obviously higher than the rate for $PM_{2.5}$ increases, which indicates that the secondary inorganic reactions had an important influence on $PM_{2.5}$ pollution during the episodes. The concentrations of $PM_{2.5}$ and SO_2 during the episodes in the latter half of the year were lower than those in the first half of the year probably because a substantial amount of coal use had been controlled. During the heavy pollution episodes, the NO_2/SO_2 values were 1.5 to 19.6, with higher values in the latter half of the year than the first half of the year suggestive of a greater influence from mobile sources. During most episodes, NO_3^- concentrations were higher than SO_4^{2-} concentrations, and SOR values were higher than NOR values, which shows that the secondary transformation of nitrate and sulfate both played important roles during the heavy pollution episodes. When SO_2 concentrations decreased significantly, SO_4^{2-} concentrations did not decrease obviously, thus indicating that besides the secondary inorganic reactions, other factors also had a large impact on the generation of sulfate.

Key words: Tianjin; heavy pollution episode; 2017; secondary inorganic; pollution characteristics

近年来重污染天气在我国一些地区和城市频频发生[1～3]，污染程度高，对人体健康[4～6]、大气能见度[7～9]、农作物[10, 11]等均产生较大的影响. 目前国内外不少学者已开展有关大气重污染方面的研究，从气象条件、污染物浓度、化学机制等方面研究大气重污染的污染特征及其成因[12～16]. 有研究发现大气环流形势稳定、持续性的逆温、风速较小、湿度较大等因素是导致重污染形成的重要外部原因[17～19]，污染物排放量大是重污染形成的重要内部原因[20, 21]. 重污染期间静稳、高湿的环境下容易引发污染物的非均相化学反应，进而加剧大气污染的程度[22, 23].

已有研究得出重污染期间二次无机化学反应对重污染的影响较大，其中，西南地区 2015 年重污染期间二次无机组分（SO_4^{2-}、NO_3^- 和 NH_4^+）浓度在 $PM_{2.5}$ 中的占比高达 42.4%[24]；北京地区 2013 年冬季二次无机离子在 $PM_{2.5}$ 中占比为 40.29%[25]，2015 年北京红色预警期间观测到明显的二次无机盐转化过程，二次无机离子组分约占 $PM_{2.5}$ 浓度的 68%[26]；石家庄市 2013 年冬季从优良天到重污染天，二次无机离子的比例由 44.9% 上升至 77.6%[27]；2016 年冬季北京、石家庄和唐山市二次无机离子在 $PM_{2.5}$ 的占比分别为 45%、39% 和 42%[28].

本研究从二次无机化学反应角度出发，选取天

收稿日期：2018-10-24；**修订日期**：2018-12-24
基金项目：天津市科技计划项目（16YFZCSF00260）；国家重点研发计划项目（2016YFC0208501，2016YFC0208502，2016YFC0208506）
作者简介：徐虹（1986～），女，博士，工程师，主要研究方向为大气污染与防治，E-mail：xu01hong@163.com
* 通信作者，E-mail：kuichen@126.com；dxwpp@163.com

津市2017年典型重污染过程，从污染物浓度和二次无机化学转化方面开展二次无机化学污染特征的研究，以期为重污染天气的治理提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 研究区域

本研究选取我国典型的工业城市(天津市)作为研究区域. 2016年天津市人口密度为1 307.6人·km^{-2}，是国家平均水平(143.5人·km^{-2})的9.1倍[29]；GDP总产值占全国的2.4%，其中第二产业的比重为42.3%，高于全国平均水平(39.8%)2.5个百分点；民用汽车保有量为274万辆，占全国总量的1.5%，人均汽车保有量(0.17辆·人$^{-1}$)高于全国平均水平(0.13辆·人$^{-1}$). 作为我国北方最大的港口城市，天津市工业化水平较高，人口密度高，机动车保有量大，导致天津市的大气污染物排放量较大.

天津市位于中纬度欧亚大陆东岸，季风气候特征显著，其中冬季寒冷干燥，需要燃烧大量燃料来取暖[30]，因此，冬季的大气污染排放量较高.

本研究观测站点为天津市环境空气质量超级观测站，如图1所示，站点位于天津市环境保护局大院内(39.10°N，117.167°E)，在南开区，属于科教文化区. 观测仪器设于四楼楼顶，周围无明显污染源.

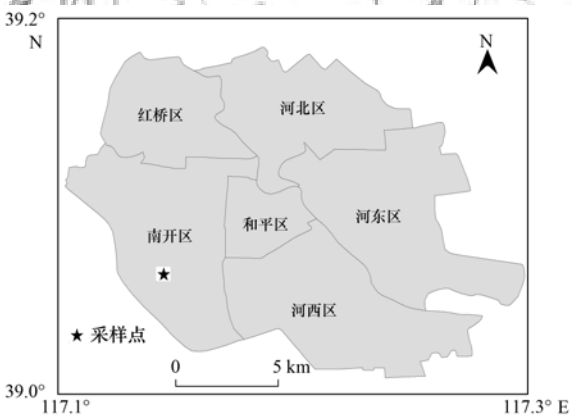

图1 采样点位置示意

Fig. 1 Location of the sampling site

1.2 数据来源

数据来自2017年1～12月天津市生态环境监测中心超级站平台，数据精度为小时数据，包括颗粒物$PM_{2.5}$质量浓度、气态污染物NO_2和SO_2浓度、以及颗粒物水溶性离子NO_3^-和SO_4^{2-}组分浓度.

$PM_{2.5}$浓度测量采用美国Thermo公司开发的颗粒物连续监测仪(TEOM 1405F系列)，NO_2和SO_2浓度测量分别采用Thermo Scientific Model的42i氮氧化物分析仪和43i SO_2分析仪. $PM_{2.5}$二次水溶性离子组分(NO_3^-和SO_4^{2-}、)数据测量采用美国URG公司生产的URG-9000D气溶胶离子监测仪.

2 结果与讨论

2.1 重污染过程筛选

本研究界定重污染过程为连续发生3 d以上AQI大于200的污染过程. 依据《环境空气质量指数(AQI)技术规定(实行)》(HJ 633-2012)[31]中规定$PM_{2.5}$小时浓度超过150 μg·m^{-3}时，空气质量分指数IAQI大于200；$PM_{2.5}$小时浓度低于75 μg·m^{-3}时，空气质量分指数IAQI小于100. 本研究界定当$PM_{2.5}$小时浓度超过150 μg·m^{-3}，且连续超过150 μg·m^{-3}达24 h以上时，为重污染时段；界定在重污染发生前5d或者重污染结束后5 d时段内，当$PM_{2.5}$小时浓度低于75 μg·m^{-3}，且连续低于75 μg·m^{-3}达24 h以上时，为清洁天气时段. 由于重污染天气发生前后的清洁天气时段与重污染时段的污染源排放特征较类似，故将二者进行比较，可科学得出重污染天气与非重污染天气时段在二次无机化学反应方面的差异.

2017年天津市共筛选出7次典型重污染过程，如图2所示，分别为2017年1月1～9日(过程Ⅰ)、1月23～27日(过程Ⅱ)、2月1～5日(过程Ⅲ)、2月10～17日(过程Ⅳ)、10月24～28日(过程Ⅴ)、12月1～4日(过程Ⅵ)、12月27～31日(过程Ⅶ). 将重污染时段与清洁天气时段的小时数值分别求平均值，得到典型重污染过程中重污染时段与清洁天气时段的平均污染特征.

2.2 污染物浓度变化特征

对比分析$PM_{2.5}$浓度、气体前体物SO_2和NO_2浓度、以及主要的二次无机化学组分SO_4^{2-}和NO_3^-浓度在重污染时段与清洁天气时段的差异(表1). 7次典型重污染过程期间，$PM_{2.5}$浓度在重污染时段的均值为179～283 μg·m^{-3}，重污染时段$PM_{2.5}$浓度是清洁天气时段的3.0倍～6.3倍. NO_2和SO_2浓度在重污染时段均值分别为50～113 μg·m^{-3}和6～8 μg·m^{-3}，分别是清洁天气时段的1.3～2.8倍和0.8～3.3倍. NO_3^-和SO_4^{2-}浓度在重污染时段均值分别为26.9～57.4 μg·m^{-3}和18.3～34.8 μg·m^{-3}，分别是清洁天气时段的3.1～13.3倍和4.0～8.7倍. 相比清洁天气时段，重污染期间二次水溶性离子组分NO_3^-和SO_4^{2-}浓度的增长幅度最高，显著高于$PM_{2.5}$浓度的增长程度，气体前体物NO_2和SO_2的增长幅度最小.

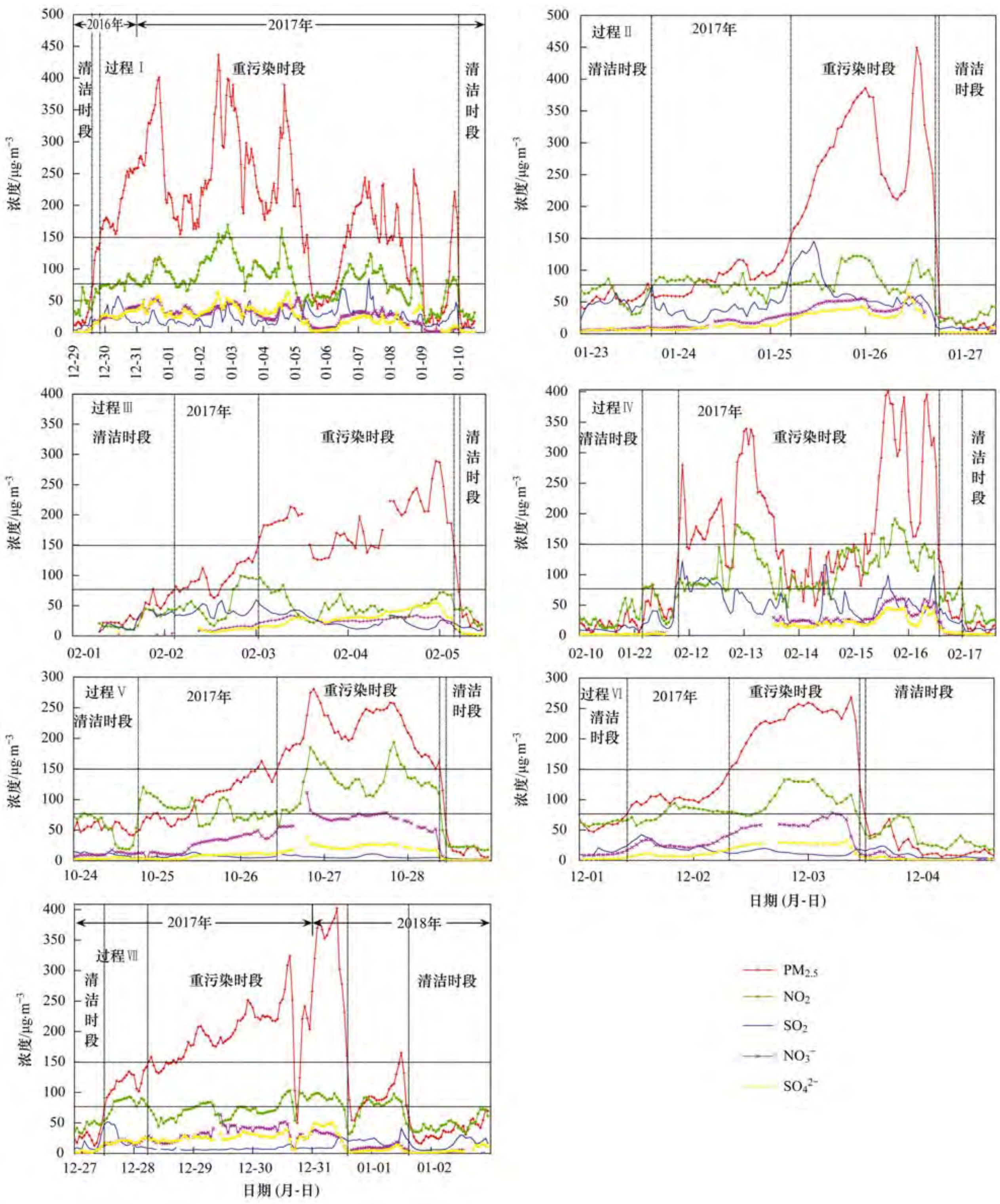

图 2　天津市 2017 年典型重污染过程主要污染物及二次化学组分浓度时间变化序列

Fig. 2　Time series of concentrations of $PM_{2.5}$, NO_2, SO_2, NO_3^-, and SO_4^{2-} during seven heavy pollution episodes in 2017

不同重污染过程污染物浓度的变化特征存在差异，如图 3 所示，上半年的 4 次重污染过程即 2017 年 1 月 1 ~ 9 日（过程Ⅰ）、1 月 23 ~ 27 日（过程Ⅱ）、2 月 1 ~ 5 日（过程Ⅲ）和 2 月 10 ~ 17 日（过程Ⅳ）期间，$PM_{2.5}$浓度在重污染时段均值分别是清洁天气时段的 5.4 倍、4.4 倍、3.0 倍和 6.3 倍，发生在 2017 年下半年的 3 次重污染过程，即 10 月 24 ~ 28 日（过程Ⅴ）、12 月 1 ~ 4 日（过程Ⅵ）、12 月 27 ~ 31 日（过程Ⅶ）期间，$PM_{2.5}$浓度在重污染时段均值分别是清洁天气时段的 3.5 倍、4.7 倍和 3.6 倍. 此外，上半年 4 次重污染过程期间 $PM_{2.5}$浓度均值为 186 ~ 283 $\mu g \cdot m^{-3}$，整体高于下半年 3 次重污染期间的 $PM_{2.5}$浓度均值（179 ~ 189 $\mu g \cdot m^{-3}$）. 可见，下半年重污染期间 $PM_{2.5}$浓度较清洁天气的增长程

表 1 典型重污染过程期间重污染时段与清洁天气时段污染物浓度对比1)

Table 1 Average concentrations of various pollutants during the seven pollution episodes and comparisons to the concentrations during the clean weather period

日期(月-日)	时段	$PM_{2.5}$	NO_2	SO_2	NO_2/SO_2	NO_3^-	SO_4^{2-}	NO_3^-/SO_4^{2-}	NOR	SOR
01-01 ~ 01-09(过程Ⅰ)	重污染	196	84	26	4	27	27.3	1.2	0.18	0.38
	清洁	36	40	11	4.3	4.1	3.9	0.9	0.06	0.15
	倍数	5.4	2.1	2.4	0.9	6.6	7.0	1.3	3.2	2.5
01-23 ~ 01-27(过程Ⅱ)	重污染	283	89	68	1.5	44.3	34.8	1.3	0.25	0.24
	清洁	64	61	35	2.1	10.8	7.7	1.2	0.10	0.13
	倍数	4.4	1.5	1.9	0.7	4.1	4.5	1.1	2.4	1.9
02-01 ~ 02-05(过程Ⅲ)	重污染	186	50	25	2.4	26.9	32.4	0.9	0.29	0.48
	清洁	63	40	31	1.4	8.8	8.1	1.1	0.13	0.15
	倍数	3.0	1.3	0.8	1.7	3.1	4.0	0.8	2.2	3.3
02-10 ~ 02-17(过程Ⅳ)	重污染	194	113	56	2.5	33.3	24.3	1.4	0.18	0.27
	清洁	31	40	17	2.6	2.5	2.8	0.7	0.04	0.11
	倍数	6.3	2.8	3.3	1.0	13.3	8.7	2.0	4.7	2.6
10-24 ~ 10-28(过程Ⅴ)	重污染	188	113	6	19.6	57.4	18.3	3.2	0.28	0.65
	清洁	53	59	8	8.5	9.9	3.2	2.7	0.11	0.21
	倍数	3.5	1.9	0.8	2.3	5.8	5.7	1.2	2.5	3.1
12-01 ~ 12-04(过程Ⅵ)	重污染	179	94	16	7.1	44.2	19	2.5	0.25	0.44
	清洁	38	46	12	4.9	6.8	2.7	2	0.08	0.13
	倍数	4.7	2.0	1.3	1.4	6.5	7.0	1.3	3.2	3.5
12-27 ~ 12-31(过程Ⅶ)	重污染	189	75	13	8.2	27.8	24.5	1.3	0.21	0.58
	清洁	53	55	15	3.7	5	5	1	0.04	0.17
	倍数	3.6	1.4	0.9	2.2	5.6	4.9	1.3	5.8	3.4

1)“重污染”代表重污染时段的均值；“清洁”代表清洁天气时段的均值；“倍数”代表重污染平均浓度与清洁时段平均浓度的比值；$PM_{2.5}$、SO_2、NO_2、NO_3^- 和 SO_4^{2-} 单位为$\mu g \cdot m^{-3}$，其余参数为比值

度整体低于上半年，且污染程度较上半年减轻，可能与下半年秋冬季期间天津市采取各项减排措施导致颗粒物污染源排放减少有关.

上半年 4 次重污染过程中，包括过程Ⅰ、过程Ⅱ和过程Ⅳ在内的 3 次污染过程期间 SO_2 浓度在重污染时段的均值均显著高于清洁天气时段，是清洁天气时段的 1.9 倍 ~ 3.3 倍. 而在下半年 3 次重污染过程中，有两次重污染过程 SO_2 浓度较清洁天气时段低，过程Ⅴ和过程Ⅶ期间 SO_2 浓度均值分别是清洁天气时段的 0.8 倍和 0.9 倍. 此外，上半年 4 次重污染过程期间 SO_2 浓度均值为 25 ~ 68 $\mu g \cdot m^{-3}$，而下半年 3 次重污染期间的 $PM_{2.5}$浓度均值仅 6 ~ 16 $\mu g \cdot m^{-3}$. 可见下半年重污染期间 SO_2 浓度较上半年显著降低，且下半年 SO_2 浓度在重污染期间的均值通常还低于清洁天气时段. 这与下半年秋冬季期间天津市采取的燃煤治理等活动导致 SO_2 排放大幅减少有关[32]. 值得注意的是，下半年天津市大气 SO_2 浓度已达到较低水平，即使重污染期间 SO_2 浓度仍未呈现升高趋势，反而可能是因为 SO_2 作为前体物参与了二次无机化学反应[33, 34]，导致重污染期间 SO_2 的浓度较清洁天气时段还低，进一步证明重污染过程期间二次无机化学反应加快.

NO_2/SO_2 比值通常用于表征移动源和燃煤源对污染贡献的变化[35, 36]. 其中，NO_2 主要来自于燃煤和机动车尾气，SO_2 主要来源于燃煤. 如图 4 所示，全年 7 次重污染过程期间 NO_2/SO_2 比值为 1.5 ~ 19.6，其中上半年过程Ⅰ、过程Ⅱ、过程Ⅲ和过程Ⅳ期间 NO_2/SO_2 比值分别为 4、1.5、2.4 和 2.5，下半年过程Ⅴ、过程Ⅵ和过程Ⅶ期间 NO_2/SO_2 比值分别为 19.6、7.1 和 8.2，下半年 NO_2/SO_2 比值显著高于上半年，进一步说明下半年天津市燃煤源的影响显著降低. 与清洁天气时段相比，下半年重污染时段 NO_2/SO_2 比值是清洁天气时段的 1.4 ~ 2.3 倍，显著高于上半年的 0.7 ~ 1.7 倍，说明在采取各项污染源管控措施后，下半年移动源等排放的 NO_2 对重污染的影响比例相对增加.

2.3 二次污染物转化特征

NO_3^- 和 SO_4^{2-} 是颗粒物中重要的化学组分，已有研究表明，二者除来自一次污染源排放外，主要由气态前体物 NO_2 和 SO_2 经非均相化学反应转化生成[37, 38].

2017 年天津市 7 次重污染过程期间，NO_3^- 质量浓度分别是 27.0、44.3、26.9、33.3、57.4、44.2 和 27.8 $\mu g \cdot m^{-3}$，分别占 $PM_{2.5}$ 质量的 13.8%、15.7%、14.5%、17.2%、30.5%、24.7% 和 14.7%，7 次重污染过程期间 NO_3^- 质量浓度是清洁天气时段的 6.6、4.1、3.1、13.3、5.8、6.5 和 5.6

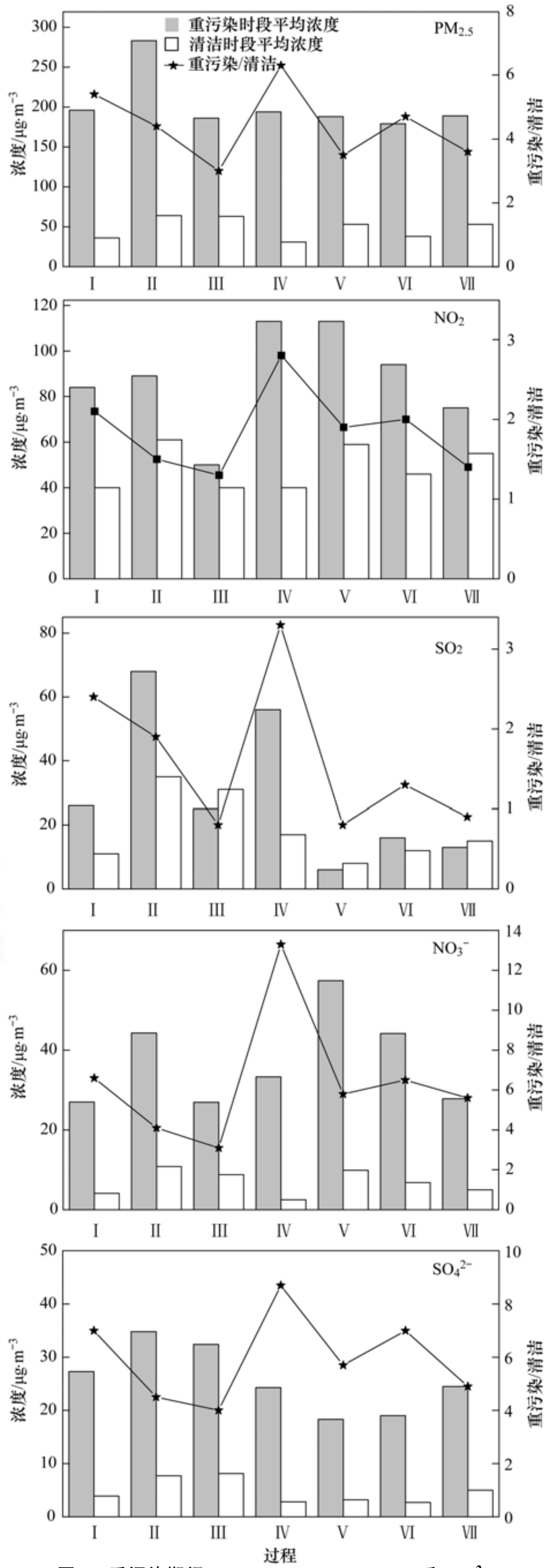

图 3　重污染期间 $PM_{2.5}$、NO_2，SO_2，NO_3^- 和 SO_4^{2-} 浓度均值及其与清洁时段均值的比较

Fig. 3　Average concentrations of $PM_{2.5}$, NO_2, SO_2, NO_3^-, and SO_4^{2-} during heavy pollution episodes compared with those during clean air weather

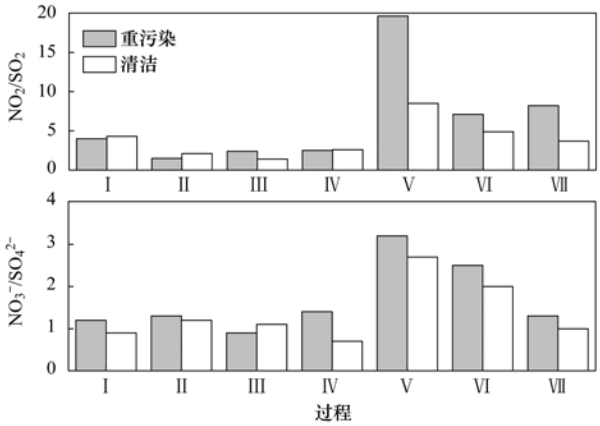

图 4　重污染期间 NO_2/SO_2 比值和 NO_3^-/SO_4^{2-} 比值平均值及其与清洁时段均值的比较

Fig. 4　Average values of NO_2/SO_2 and NO_3^-/SO_4^{2-} during heavy pollution episodes compared with those during clean air weather

倍. 7 次重污染过程期间 SO_4^{2-} 质量浓度分别是 27.3、34.8、32.4、24.3、18.3、19.0 和 24.5 $\mu g\cdot m^{-3}$，分别占 $PM_{2.5}$ 质量的 13.9%、12.3%、17.4%、12.5%、9.7%、10.6% 和 13.0%，7 次重污染过程期间 SO_4^{2-} 质量浓度分别是清洁天气时段的 7.0、4.5、4.0、8.7、5.7、7.0 和 4.9 倍. 可见，重污染期间 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 浓度均显著升高，分别是清洁天气时段的 3.1 ~ 13.3 倍和 4.0 ~ 8.7 倍，显著高于 $PM_{2.5}$ 浓度的增长倍数(3.0 ~ 6.3 倍). 重污染期间二次水溶性离子的增长是导致 $PM_{2.5}$ 浓度显著升高的重要原因.

NO_3^-/SO_4^{2-} 比值用来反映颗粒物中硝酸盐和硫酸盐的相对贡献大小[35, 36]. 7 个重污染过程期间 NO_3^-/SO_4^{2-} 比值分别为 1.2、1.3、0.9、1.4、3.2、2.5 和 1.4. 可见，除过程Ⅲ外，其余 6 个重污染过程期间 NO_3^- 浓度均大于 SO_4^{2-} 浓度，当前重污染过程硝酸盐转化突出.

气态前体物 NO_2、SO_2 向 NO_3^-、SO_4^{2-} 的转化过程可以用氮氧化率(NOR)和硫氧化率(SOR)来表示[35, 36]. 计算公式分别为：

$$\mathrm{NOR} = \frac{[NO_3]}{[NO_3] + [NO_2]}$$

$$\mathrm{SOR} = \frac{[SO_4^{2-}]}{[SO_4^{2-}] + [SO_2]}$$

式中，$[NO_3^-]$、$[SO_4^{2-}]$、$[NO_2]$ 和 $[SO_2]$ 分别代表对应组分的物质的量浓度($mol\cdot m^{-3}$).

NOR 和 SOR 值较高，说明大气中存在明显的二次无机化学转化过程. 已有研究表明若 SOR 大于 0.1，此时大气有可能发生 SO_2 的二次转化[35, 36]. 如图 5 所示，2017 年天津市 7 次重污染过程期间，SOR 值分别为 0.38、0.24、0.48、0.27、

0.65、0.44 和 0.58，分别是清洁天气时段的 2.5、1.9、3.3、2.6、3.1、3.5 和 3.4 倍，说明重污染期间存在明显的硫酸盐转化过程. 7 次重污染过程期间，NOR 值分别为 0.18、0.25、0.29、0.18、0.28、0.25 和 0.21，分别是清洁天气时段的 3.2、2.4、2.2、4.7、2.5、3.2 和 5.8 倍，除过程Ⅱ外，其余过程 SOR 值均高于 NOR 值，说明硫酸盐转化过程同样显著.

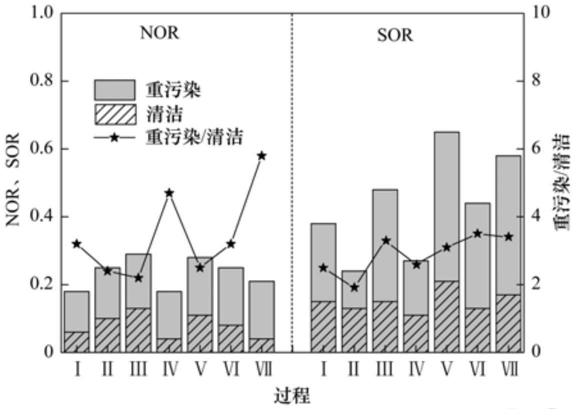

图 5 重污染期间 NOR 值和 SOR 值及其与清洁时段均值的比较

Fig. 5 Average values of NOR and SOR during heavy pollution episodes compared with those during clean air weather

比较分析上半年重污染和下半年重污染的二次无机化学反应特征，发现下半年的 NOR 和 SOR 值分别为 2.4 ~ 3.7 和 2.6 ~ 2.9，与上半年的 2.2 ~ 4.6 和 1.8 ~ 2.9 并没有明显差别. 值得注意的是，下半年天津市重污染期间 SO_2 浓度显著降低，从上半年的 25 ~ 56 $\mu g \cdot m^{-3}$降低到 6 ~ 16 $\mu g \cdot m^{-3}$，但是 SO_4^{2-} 浓度并未明显降低，其中上半年重污染期间 SO_4^{2-} 为 24.3 ~ 34.8 $\mu g \cdot m^{-3}$，下半年重污染期间 SO_4^{2-} 浓度为 18.3 ~ 24.5 $\mu g \cdot m^{-3}$. 由此可见，在 SO_2 浓度显著降低的情况下，重污染期间 SO_4^{2-} 浓度并未明显降低，说明重污染期间硫酸盐粒子除来自二次无机化学反应外，还受其他因素影响.

3 结论

(1)天津市 2017 年重污染过程期间，二次水溶性离子组分 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 浓度的增长幅度最高，显著高于 $PM_{2.5}$浓度的增长程度，二次无机化学反应是导致 $PM_{2.5}$污染加重的重要原因.

(2)下半年重污染期间 $PM_{2.5}$及 SO_2 污染程度较上半年减轻，较清洁天气的增长程度整体低于上半年，与下半年秋冬季期间天津市采取各项减排措施尤其是燃煤治理活动有关.

(3)重污染过程期间 NO_2/SO_2 比值均大于 1，其中下半年 NO_2/SO_2 比值显著高于上半年，说明在采取各项污染源管控措施后，移动源等排放的 NO_2 对重污染的影响比例相对增加.

(4)天津市 2017 年 7 次重污染过程中，6 次重污染过程期间 NO_3^- 浓度均大于 SO_4^{2-} 浓度，6 次重污染期间 SOR 值均高于 NOR 值，说明当前重污染期间硝酸盐转化和硫酸盐转化均较重要.

(5)在 SO_2 浓度显著降低的情况下，重污染期间 SO_4^{2-} 浓度并未明显降低，说明除二次无机化学反应外，硫酸盐生成还受其他因素影响.

参考文献：

[1] 郝宏飞，杨婷，王自发，等. 2013—2015 年北京污染频发期细颗粒物重污染成因与天气形势关系的研究[J]. 环境科学学报，2018，**38**(6)：2201-2213.
Hao H F, Yang T, Wang Z F, *et al*. Investigation of relationship between synoptic pattern and heavy air pollution during heating from 2013 to 2015 in megacity Beijing, China[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, **38**(6): 2201-2213.

[2] Ji D S, Wang Y S, Wang L L, *et al*. Analysis of heavy pollution episodes in selected cities of northern China[J]. Atmospheric Environment, 2012, **50**: 338-348.

[3] 姚青，刘子锐，韩素芹，等. 天津冬季一次重污染过程颗粒物中水溶性离子粒径分布特征[J]. 环境科学，2017，**38**(12)：4958-4967.
Yao Q, Liu Z R, Han S Q, *et al*. Characteristics of the size distribution of water-soluble ions during a heavy pollution episode in the winter in Tianjin[J]. Environmental Science, 2017, **38**(12): 4958-4967.

[4] Tang G Q, Zhao P S, Wang Y H, *et al*. Mortality and air pollution in Beijing: the long-term relationship[J]. Atmospheric Environment, 2017, **150**: 238-243.

[5] Di Q, Wang Y, Zanobetti A, *et al*. Air pollution and mortality in the medicare population[J]. New England Journal of Medicine, 2017, **376**(26): 2513-2522.

[6] 马笑. 京津冀大气污染特征及 $PM_{2.5}$健康效益预测评估[D]. 邯郸：河北工程大学，2018.
Ma X. The characteristics of air pollution and health benefits assessment of $PM_{2.5}$ based on the BenMAP in BTH[D]. Handan: Hebei University of Engineering, 2018.

[7] Lee Y J, Jo W K, Chun H H. Characteristics of atmospheric visibility and its relationship with air pollution in Korea[J]. Journal of Environmental Quality, 2014, **43**(5): 1519-1526.

[8] Deng J J, Du K, Wang K, *et al*. Long-term atmospheric visibility trend in Southeast China, 1973-2010[J]. Atmospheric Environment, 2012, **59**: 11-21.

[9] 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.

[10] Ramanathan V, Crutzen P J, Lelieveld J, *et al*. Indian Ocean experiment: an integrated analysis of the climate forcing and effects of the great Indo-Asian haze[J]. Journal of Geophysical Research, 2001, **106**(D22): 28371-28398.

[11] Stanhill G, Cohen S. Global dimming: a review of the evidence for a widespread and significant reduction in global radiation with discussion of its probable causes and possible agricultural consequences[J]. Agricultural and Forest Meteorology, 2001, **107**(4): 255-278.

[12] Xie Z S, Fan C L, Lu R, *et al*. Characteristics of ambient bioaerosols during haze episodes in China: a review [J]. Environmental Pollution, 2018, **243**: 1930-1942.

[13] 褚建功. 气象因子对京津冀区域大气污染的影响[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2018.
Chu J G. The influence of meteorological factors on air pollution in Beijing-Tianjin-Hebei regions [D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science & Technology, 2018.

[14] 杨兴川, 赵文吉, 熊秋林, 等. 2016 年京津冀地区 $PM_{2.5}$时空分布特征及其与气象因素的关系[J]. 生态环境学报, 2017, **26**(10): 1747-1754.
Yang X C, Zhao W J, Xiong Q L, *et al*. Spatio-temporal distribution of $PM_{2.5}$ in Beijing-Tianjin-Hebei (BTH) area in 2016 and its relationship with meteorological factors[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2017, **26**(10): 1747-1754.

[15] Miao Y C, Hu X M, Liu S H, *et al*. Seasonal variation of local atmospheric circulations and boundary layer structure in the Beijing-Tianjin-Hebei region and implications for air quality[J]. Journal of Advances in Modeling Earth Systems, 2015, **7**(4): 1602-1626.

[16] 张敏, 蔡子颖, 韩素芹, 等. 天津污染天气边界层温度层结变化特征及预报阈值确定[J]. 环境科学学报, 2018, **38**(6): 2270-2278.
Zhang M, Cai Z Y, Han S Q, *et al*. The research on threshold and regularity of temperature stratification in heavy pollution weather in Tianjin[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, **38**(6): 2270-2278.

[17] 徐虹, 肖致美, 孔君, 等. 天津市冬季典型大气重污染过程特征[J]. 中国环境科学, 2017, **37**(4): 1239-1246.
Xu H, Xiao Z M, Kong J, *et al*. Characteristic of atmospheric heavy pollution episodes in winter of Tianjin [J]. China Environmental Science, 2017, **37**(4): 1239-1246.

[18] 程念亮, 李云婷, 张大伟, 等. 2013 年 1 月北京市一次空气重污染成因分析[J]. 环境科学, 2015, **36**(4): 1154-1163.
Cheng N L, Li Y T, Zhang D W, *et al*. Formation mechanism of a serious pollution event in January 2013 in Beijing [J]. Environmental Science, 2015, **36**(4): 1154-1163.

[19] Zhao P S, Zhang X L, Xu X F, *et al*. Long-term visibility trends and characteristics in the region of Beijing, Tianjin, and Hebei, China[J]. Atmospheric Research, 2011, **101**(3): 711-718.

[20] Chan C K, Yao X H. Air pollution in mega cities in China[J]. Atmospheric Environment, 2008, **42**(1): 1-42.

[21] Song C B, Wu L, Xie Y C, *et al*. Air pollution in China: Status and spatiotemporal variations [J]. Environmental Pollution, 2017, **227**: 334-347.

[22] Wang Y J, Bao S W, Wang S X, *et al*. Local and regional contributions to fine particulate matter in Beijing during heavy haze episodes [J]. Science of the Total Environment, 2017, **580**: 283-296.

[23] Liu P F, Zhao C S, Göbel T, *et al*. Hygroscopic properties of aerosol particles at high relative humidity and their diurnal variations in the North China Plain[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2011, **11**(7): 3479-3494.

[24] 洪沁, 常宏宏. 典型时段西南地区 $PM_{2.5}$及组分污染特征[J]. 环境工程, 2018, **36**(4): 108-112.
Hong Q, Chang H H. Characteristics of $PM_{2.5}$ and components pollution during typical period in southwestern region [J]. Environmental Engineering, 2018, **36**(4): 108-112.

[25] 石梦双, 韩斌, 杨文, 等. 北京市典型重污染过程中 $PM_{2.5}$载带水溶性无机离子污染特征分析[J]. 中国环境监测, 2018, **34**(3): 21-29.
Shi M S, Han B, Yang W, *et al*. Characteristics of water soluble inorganic ions carried in $PM_{2.5}$ of typical heavy haze episodes in Beijing[J]. Environmental Monitoring in China, 2018, **34**(3): 21-29.

[26] 程念亮, 张大伟, 陈添, 等. 2015 年北京市两次红色预警期间 $PM_{2.5}$浓度特征[J]. 环境科学, 2016, **37**(7): 2409-2418.
Cheng N L, Zhang D W, Chen T, *et al*. Concentration characteristics of $PM_{2.5}$ in Beijing during two red alert periods [J]. Environmental Science, 2016, **37**(7): 2409-2418.

[27] 刘景云, 刘子锐, 温天雪, 等. 石家庄秋季一次典型霾污染过程水溶性离子粒径分布特征[J]. 环境科学, 2016, **37**(9): 3258-3267.
Liu J Y, Liu Z R, Wen T X, *et al*. Characteristics of the size distribution of water soluble inorganic ions during a typical haze pollution in the autumn in Shijiazhuang [J]. Environmental Science, 2016, **37**(9): 3258-3267.

[28] 贾佳, 韩力慧, 程水源, 等. 京津冀区域 $PM_{2.5}$及二次无机组分污染特征研究[J]. 中国环境科学, 2018, **38**(3): 801-811.
Jia J, Han L H, Cheng S Y, *et al*. Pollution characteristic of $PM_{2.5}$ and secondary inorganic ions in Beijing-Tianjin-Hebei region[J]. China Environmental Science, 2018, **38**(3): 801-811.

[29] 中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴 2017[M]. 北京: 中国统计出版社, 2017.
National Bureau of Statistics of China. China statistical yearbook 2017[M]. Beijing: China Statistics Press, 2017.

[30] Zhao P S, Dong F, Yang Y D, *et al*. Characteristics of carbonaceous aerosol in the region of Beijing, Tianjin, and Hebei, China[J]. Atmospheric Environment, 2013, **71**: 389-398.

[31] 环境保护部. HJ 633-2012, 环境空气质量指数(AQI)技术规定(试行)[S].

[32] Gao J J, Wang K, Wang Y, *et al*. Temporal-spatial characteristics and source apportionment of $PM_{2.5}$ as well as its associated chemical species in the Beijing-Tianjin-Hebei region of China[J]. Environmental Pollution, 2018, **233**: 714-724.

[33] Xu H, Bi X H, Zheng W W, *et al*. Particulate matter mass and chemical component concentrations over four Chinese cities along the western Pacific coast [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, **22**(3): 1940-1953.

[34] Geng G N, Zhang Q, Tong D, *et al*. Chemical composition of ambient $PM_{2.5}$ over China and relationship to precursor emissions during 2005-2012 [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2017, **17**(14): 9187-9203.

[35] Wang Y, Zhuang G S, Zhang X Y, *et al*. The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of $PM_{2.5}$ and TSP aerosol in Shanghai [J]. Atmospheric Environment, 2006, **40**(16): 2935-2952.

[36] Wang Y, Zhuang G S, Tang A H, *et al*. The ion chemistry and the source of $PM_{2.5}$ aerosol in Beijing [J]. Atmospheric Environment, 2005, **39**(21): 3771-3784.

[37] Huang R J, Zhang Y L, Bozzetti C, *et al*. High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China[J]. Nature, 2014, **514**(7521): 218-222.

[38] Zhang X Y, Wang Y Q, Niu T, *et al*. Atmospheric aerosol compositions in China: spatial/temporal variability, chemical signature, regional haze distribution and comparisons with global aerosols[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2012, **12**(2): 779-799.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 40 No. 6

Jun. 15, 2019

CONTENTS