

北京地区灰霾化学特性研究进展

唐傲寒 赵婧娴 韩文轩 刘学军

(中国农业大学 资源与环境学院,北京 100193)

摘要 近年来北京及周边地区灰霾发生频繁,对其形成气象条件、气候效应及模型预报等方面的研究迅速兴起。灰霾的形成是由气象因素和大气污染物共同决定的,以不同人为活动为代表的不同污染物排放源,为灰霾的形成提供了本地源。而污染物的大尺度迁移、扩散,又构成了更大空间尺度城市群落的气溶胶区域污染。笔者分别综述了北京地区的灰霾天气现状、北京灰霾化学组成特征、来源及区域性特点,并在此基础上指出,明确和区分北京及周边地区灰霾化学特性的时空变异特征及不同排放源的相对贡献量,进一步发展和应用新型分析测试手段,开展多学科综合研究,是北京地区灰霾研究的重要发展趋势。

关键词 北京; 灰霾; 化学特性; 研究进展

中图分类号 X 513

文章编号 1007-4333(2013)03-0000-00

文献标志码 A

Progress on Studies of haze chemistry in Beijing

TANG Ao-han, ZHAO Jing-xian, HAN Wen-xuan, LIU Xue-jun

(College of Resources and Environmental Sciences, China Agricultural University, Beijing 100193, China)

Abstract Meteorological elements, climate effect, and model forecast of haze were studied intensely due to frequent haze occurrence in Beijing in recent years. Air pollutant is the essential element of haze formation besides meteorological conditions. Local sources with different anthropogenic origins constitute the major parts of the haze pollutants at the respective functional zones. Furthermore, long-range transport, diffusion and interaction of pollutants contribute to regional air pollution among cities and the surrounding areas. This paper reviewed recent studies on the pollution status, chemical characteristics, sources and regional patterns of haze in Beijing. Thereafter, it indicated the tendencies of haze study in Beijing. New analytical technology and multidisciplinary researches should be developed to making clear the temp-spatial variation of haze chemistry and the relative contributions of different anthropogenic sources to haze in Beijing.

Key words Beijing; haze; chemical characteristics; research advances

近百年来,经济的快速发展和各种人类活动加剧所导致的环境污染,对人类的生存和发展构成了严重的威胁^[1]。在各种环境污染物中,气溶胶是环境污染和气候变化研究中的一个极大的不确定性因素。由大量的尘埃、硫酸、硝酸微滴、硫酸盐、硝酸盐、有机碳氢化合物和黑碳粒子组成的污染性气溶胶系统,称为霾,其水平能见度小于 10 km,造成空气普遍浑浊^[2]。霾污染在亚洲^[3-5]、北美、欧洲和世界其他地区的大城市^[6-8]都有出现。频繁出现的霾天气不仅使公路、水路和机场的能见度降低^[9],影响

正常的社会生活,也会加重城市空气污染,威胁人体健康^[6];同时,还会使植物生产力下降,降低农作物的产量和品质^[10-11],甚至影响全球的气候和生态系统,特别是地表的大气环流。

霾是典型的污染气溶胶,霾的产生指示大气质量的显著下降。

由于经济规模的迅速扩大和城市化进程的加快,我国大城市和城市群区域的气溶胶污染日趋严重。近几十年来,我国霾天气的总体趋势为波动增多,全国平均年灰霾增长率为 1.19 d/10 年^[12]。霾

收稿日期: 2012-08-06

基金项目: 中央高校基本科研费专项资金项目(2011JS164); 国家自然科学基金资助项目(40973054,41071151)

第一作者: 唐傲寒,讲师,博士,主要从事大气污染研究,E-mail:aohantang@cau.edu.cn

天气的季节分布受气象因素影响,基本上是冬多夏少。而在空间分布上,我国的灰霾天气呈现明显的区域特征,主要可以划分为5大高发区:即以京津冀为中心的北方灰霾区;以长江三角洲为中心的华东灰霾区;以珠江三角洲为中心的华南灰霾区;以乌鲁木齐为中心的西北灰霾区和以成都为中心的西南灰霾区^[13]。在同一区域内,大中城市的霾天气较乡村明显偏多^[14]。造成我国霾天气这种时空分布特征及其演变趋势的原因有很多,包括各种自然因素(气象条件)和人为因素(如经济发展导致的城市化加快和人为排放源变化等)。我国经济的快速发展导致了气溶胶污染的加重,频繁出现的灰霾天气又反过来影响我国的工农业生产和人们的正常生活与健康,并改变我国的气候变化特征。近20年来我国雨带南移,长江流域对流性暴雨频发,华北持续干旱等现象,都可能与气溶胶污染加重、灰霾天气增加有关^[4-5]。因此,研究我国灰霾天气的产生机制、形成条件、理化特征及控制措施,成为我国大气科学领域一个新的热点问题。

北京作为我国的政治、经济和文化中心,其大气污染状况具有典型意义,反映了快速发展中城市环境所面临的共同问题。近40年来,其大气污染已从典型的煤烟型污染转为复合型污染,并形成区域性二次污染,细粒子成为解决北京大气污染问题的关键。深入研究细粒子及灰霾污染,将有助于改善北京大气环境质量、提高首都人民健康水平和我国的国际声誉。

1 北京地区灰霾天气现状

北京常住人口1 961万(2011年第6次人口普查),面积1.68万 hm^2 ,东、北、西三面环山,南至东南郊与华北大平原相连接,地势由西北向东南缓慢倾斜。地形和天气系统的共同作用形成了北京特有的天气特征,一年四季均为弱气压,干冷下沉的山风通道与山前平原风带在山前混合,形成辐合流场,可以造成北京城市的重度污染^[15]。近年来,随着城市化和汽车保有量、能源消耗的剧增,北京大气悬浮颗粒物 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 的浓度有较明显的上升趋势,且近年来风力大于5 m/s的天数显著减少,北京及周边地区的灰霾天气明显增加^[16-17]。1961—2007年,北京年均总霾时间为24.5 d,由最初的6.5 d/10年上升到38.7 d/10年^[14]。2000—2010年,北京共发生151次重污染天气,其中69次属于静稳积累型

的霾污染,几乎占了重污染天气总数的一半^[18]。2011年2月21日、10月23日和12月4日,北京曾发生3次严重的灰霾天气,空气污染指数(API)分别为333、407和500,达到5级重度污染,能见度很低。尤其是2011年12月4日发生的灰霾天气,被美国驻华使馆称为严重爆表的毒害天气。2012年1月春运期间,灰霾天气又持续了将近20 d,对北京市民的健康和出行造成了很大的影响。这些灰霾天气的发生,严重影响正常的工农业生产和交通运输,更对城市人群身体健康造成极大威胁。日渐频繁的灰霾天气不仅给首都造成了巨大的经济损失,而且对首都的国际形象造成极其负面的影响。

2 北京地区灰霾污染研究现状

目前,国际上对不同地区灰霾的理化特性、形成机制、时空变化和气候特征进行了一定的研究^[7,19-22],同时还开展了区域性霾现象对气候影响的研究^[3,23]。我国学者也曾对全国范围和某些灰霾高发区的气候特征及演变趋势进行了总结^[13-14,24],针对个别省市的灰霾事件,对其产生的气象因素、污染组分、浓度的垂直结构特征、单颗粒物的形态、雾和霾的相互转化等进行了初步分析^[25-27]。总的来说,灰霾在我国的研究,主要集中在其形成的气象因素、气候特征、区域气候效应、污染水平和模型预报等方面。而灰霾的形成,一方面由气象条件决定,另一方面由大气污染物作为物质基础。两者结合,才是灰霾形成的充分条件。对灰霾化学组成、来源、形成机制、毒理学及对大气光学性质的影响等方面的研究,也是近些年逐渐发展并慢慢深入起来的。

2.1 北京地区灰霾污染的组成特征及来源

大气颗粒物的化学组成十分复杂,但总体上主要由水溶性无机盐、含碳物质和不可溶矿物质组成。水溶性无机盐主要是 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 和 Na^+ 等阴阳离子;含碳物质包括无机碳EC和有机碳OC;不可溶矿物质主要是含有Si、Al和Fe等元素的地壳物质。北京细粒子的主要组分为含碳颗粒物(约50%)、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (约18%)和硅酸盐(约12%,按 SiO_2 计)^[28],源解析结果显示地面扬尘、建筑源、生物质燃烧、二次源、机动车排放和燃煤为北京细粒子的六大来源^[29]。这些由人为直接排放到大气中的污染物及其在静稳逆温的气象条件下通过气-固和液相反应进一步转化形成的二次细颗粒物造成了北京地区的灰霾污染。

2.1.1 无机碳和有机碳及其来源

含碳气溶胶是大气气溶胶的重要组成部分,对全球气候变化、环境质量和人体健康都会产生重要影响。大气颗粒物中的无机碳 EC 主要来自于采暖或交通源的直接排放,是大气中仅次于 CO₂ 的“温室效应”组份,其强烈的吸光性造成大气能见度的降低,故又称为黑碳(BC)。EC 在大气中较稳定,能够很好地示踪人为排放的一次大气污染物;有机碳 OC 既有可能来自于机动车或燃煤燃烧直接排放,又可以由挥发性有机物在大气中发生二次转化而成,包括多环芳烃、有机酸及其他一些致癌、致突变和致畸作用的人体有害物质^[30]。OC 可以为大气化学反应提供氧化剂,是大气光化学反应的基础,且对光有散射作用。在降低能见度的过程中,OC 通过散射,EC 通过吸收,他们的共同作用甚至可达总消光的 30%~40%^[31]。

北京市大气颗粒物中含碳物种的质量浓度总体上比较高,在 PM_{2.5} 中,OC 和 EC 的年均质量浓度分别为 23.8 和 6.0 μg/m³ (C),所占质量百分比为 24.7% 和 6.8%^[32],且冬季 OC 和 EC 占总 PM_{2.5} 的百分率要高于夏季^[33]。相对于世界上其他城市,北京 EC 质量浓度属于中等偏上水平,而 OC 则远远高于其他城市平均水平,OC/EC 年平均可达 3.91,二次污染相当严重^[32]。灰霾和非灰霾天气,OC 和 EC 的浓度水平有较大的差异,灰霾期间污染物浓度水平普遍升高。广州灰霾期间 PM₁₀、OC 和 EC 污染严重,二次有机碳污染占总有机碳比例增加,最高可达近 70%^[34];福州地区冬季霾日的 PM_{2.5}、OC 和 EC 分别为非霾日的 1.49、1.68 和 1.43 倍^[35];2000 年 11 月北京灰霾天气期间,南池子采样点的 PM_{2.5}、OC 和 EC 最高质量浓度可达 215.09、56.06 和 8.24 μg/m³,OC 在 PM_{2.5} 中的含量也明显增加,最高可达 46%。北京地区有机碳和总碳(TC)间有非常好的相关性,反映出北京地区大气颗粒物中 OC 成为影响 TC 含量增长的主要因素,且二次污染比较严重^[32]。

另外,北京地区收获季节秸秆焚烧形成的黑碳气溶胶同样也是灰霾的重要组成部分。华北平原麦收季节时的麦秸焚烧使得北京和天津的细颗粒物浓度迅速升高,CO、NO_x 和碳氢化合物也升幅明显^[36-38]。Zheng 等发现 1998 年秋季北京重污染事件中^[39],生物质燃烧是重要的排放源之一。宋宇等研究发现生物质燃烧对北京细粒子贡献率在秋季为

20.3%^[29]。Duan 等发现 6 月份生物质燃烧对北京有机物贡献 43%^[40]。含碳化合物是灰霾天气中危害人体健康、影响能见度乃至影响区域气候的重要组分。2000 年北京碳黑排放量为 7.77 Gg,焦炭、原煤、秸秆、柴油和薪材,5 种能源的排放总和占排放总量的 95%^[36]。经过北京能源结构调整,源于焦炭和煤炭的碳黑排放得到削减,而非商品能源以及秸秆野外烧荒的碳黑排放若不加以控制,将会逐渐占据碳黑排放总量的首位^[37]。

粒径的大小决定了颗粒物在大气中的停留时间、传输距离和去除机制,其与颗粒物的来源、化学组成密切相关,也强烈影响了人类吸入暴露水平和对人体健康的危害程度。关于北京灰霾污染天气下 OC 和 EC 的粒径分布研究比较少。OC 和 EC 主要分布在积聚模态(0.05~2 μm),美国芝加哥密西根湖大气中 5 个粒径范围(0.15、0.45、1.4、4.1 和 12.2 μm)的含碳颗粒物,0.15~0.45 μm 粒径范围的有机物质量占颗粒物中质量的 49%^[41];广州市颗粒物中的 EC 和 OC 都呈双模态分布,OC 较高峰在 0.49~0.95 μm,EC 则富集在小于 0.45 μm 粒径上的相对含量要比 OC 高的多,严重灰霾天气时的 EC 呈单峰模态分布,且 EC 和 OC 的峰值趋向于 1.0 μm;大气颗粒物、OC 和 EC 在积聚态的大幅度增长是形成灰霾天气的重要原因,同时通过 OC/EC 比值及二次有机碳的估算,表明严重灰霾天气存在着明显的二次污染过程^[42]。

2.1.2 无机组分及其来源

颗粒物中的无机组分包括水溶性无机盐和矿物质组分。水溶性无机离子的浓度水平在很大程度上决定了气溶胶的酸碱度及半挥发性化合物(如 NH₃、HNO₃ 等)在气态和颗粒态的分布形式^[30]。矿物质元素则因其丰度的不同,能够很好地示踪不同的来源,且具有不同的化学活性和生物可利用性,在全球的生物地球化学循环中起着重要的作用^[43]。

1) 水溶性无机盐。北京细粒子中的硫酸盐、硝酸盐和铵盐,三者年平均占总水溶性离子(TWSI)的 85%^[44],主要由 SO₂、NO_x 和 NH₃ 的均相和非均相氧化产生,是重要的二次无机离子,且在不同季节相对贡献不同,说明受温度、相对湿度、混合层高度等气象条件和污染源排放情况变化的影响。在细粒子质量浓度高于 70 μg/m³ 时,硫酸盐、硝酸盐和铵盐是细粒子浓度升高的最主要原因^[32]。研究证明,灰霾期间大气颗粒物中的水溶性离子浓度明显

比正常天气高。北京地区非灰霾和灰霾期间,总水溶性离子占 PM_{2.5} 的质量百分比分别为 32% 和 53%,占 TSP 的分别为 15% 和 33%,且 TWSI 的增加量灰霾期间比沙尘期间高 2 倍,表明水溶性离子主要集中在细颗粒上,且灰霾期间离子的一次排放或二次形成增强^[45]。灰霾期间生成了大量的水溶性离子,SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 增加最明显。灰霾期间北京水溶性粒子 Na⁺、Mg²⁺ 和 Ca²⁺ 的浓度是非灰霾期间的 2~4 倍,F⁻ 和 Cl⁻ 是非灰霾期间的 5~10 倍,而灰霾期间的 PM_{2.5} 中的 K⁺、SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 的质量浓度分别为 4.62、21.32 和 13.78 μg/m³,均比非灰霾期间高出 10 倍左右^[17]。各季节灰霾期间 PM_{2.5} 质量浓度及离子浓度虽均高于正常天气,但水溶性粒子的季节差异明显,秋冬季污染要高于夏季污染。北京地区沙尘、灰霾和清洁时期 PM_{2.5} 水提取液的平均 pH 值分别为 6.76、5.33 和 6.08,灰霾污染使环境变得更酸、更脆弱^[45]。灰霾天气下二次气溶胶中的硫酸盐和硝酸盐,具有较强的吸水性,更易侵入呼吸道,促进有毒物质的溶解,对肺泡的毒性更强,同时又能与二氧化硫发生协同作用,对人体产生更严重的危害^[46]。此外,细颗粒中的硫酸盐、硝酸盐和铵盐是散射消光的主要化学组分,能够大大降低能见度,对气候产生很大的影响。北京市大气颗粒物消光是降低能见度的主要因素,其中散射消光又占总体消光(包括散射消光和吸收消光)的 80%^[47]。

硫酸盐、硝酸盐和铵盐等组分则主要来源于二次转化过程,其浓度水平与相应的大气中气态前体物 SO₂、NO_x 和 NH₃ 的浓度和转化速率有关。而这些气态前体物,可能的来源有生物质燃烧、燃煤、机动车排放等。如北京冬季由于采暖期燃煤污染源的大量增加,SO₂ 排放量高使得细颗粒物中硫酸盐浓度很高。另外,近年来北京细颗粒物中硝酸盐比例的增加,就与汽车保有量飞速增长、排放出大量 NO_x 密切相关。而农业作物生产和动物养殖过程中产生的 NH₃ 和 NO_x 等大气活性氮的排放,同样也会造成大气中这些气体浓度的升高,同时通过参与二次反应,造成更严重的细颗粒物污染。北京灰霾污染期内,SO₂、NO_x 向硫酸盐、硝酸盐的转化率明显高于非灰霾期^[17,25],而 NH₃ 的存在则可以促进 SO₂ 和 NO_x 的转化^[48]。NH₃ 是二次气溶胶 (NH₄)₂SO₄、NH₄HSO₄、NH₄NO₃ 等的重要前体,

HNO₃ 和 NO_x 则在大气中较易转化为颗粒态 NO₃⁻,是酸沉降和颗粒态 NO₃⁻ 的重要前体。我国一些城市和农村地区 NH₃ 和 HNO₃ 浓度已经达到比较高的水平,特别是北方地区^[49-52]。NH₃ 对华北地区硫酸盐和硝酸盐气溶胶的形成起着至关重要的作用^[53],大气 NH₃ 是北京春、秋、冬三季生成二次粒子的主控因子^[54],而进入大气中 80% 的 NH₃ 来自于农业^[48]。Niemi^[55] 等在芬兰地区的研究发现,经过农业区后,大气中的细粒子浓度增加了 5、6 倍。

2) 痕量金属元素。我国学者从 80 年代开始便对北京气溶胶进行了广泛研究,分析颗粒物中的 20 多种元素组分及其粒径分布。颗粒物中的金属元素有自然源和人为源,自然源以沙尘和火山爆发为主,人为源主要来自化石燃料的燃烧和其他工业过程。颗粒物中的铅、砷、铬、镉、铜和硒等痕量金属元素,能够引起短期或长期的疾病问题,危害人体健康。而锰、铜等金属元素,则对颗粒物表面的某些液相化学反应及大气光化学反应有催化作用,从而进一步加重大气污染程度。

利用富集系数法分析北京灰霾天气下颗粒物中元素的来源,元素 Ca、Fe、Al、Ti 和 Mg 无论是在 PM_{2.5} 还是 PM₁₀ 中,富集系数均小于 5,说明它们主要来自地壳源,而 As、Zn、Pb、Cu 和 S 在 PM_{2.5} 中的富集系数高达 100 到 100 000,说明它们主要来自人为污染源,如煤炭燃烧、机动车排放及工业排放等。与 PM₁₀ 相比,污染元素更易富集到 PM_{2.5} 中,而后随细颗粒物进行长距离传输,从而产生局部到区域范围内的影响。大气颗粒物中的金属元素在灰霾期间的浓度均要过于正常天气下的浓度。北京大气颗粒物中的矿物元素 Ca、Fe、Al、Ti、Mg 和 Sr 在灰霾期间的浓度是非灰霾期间的 2~4 倍,污染元素 As、Zn、Pb 和 Cu 灰霾期间在 PM_{2.5} 中的质量浓度分别为 0.04、0.79、0.44 和 0.09 μg/m³,是非灰霾期间的 4~10 倍^[17]。灰霾天积累了高浓度的污染物,尤其是颗粒物中的污染元素。灰霾严重时,颗粒物中微量元素的可溶性也增强^[56]。不同季节灰霾期间,不同金属元素又有不同的季节变化^[57]。

2.2 北京地区灰霾天气的区域性污染研究

静止的气象条件和较小的环境容量导致了北京大气环境的先天不足,而人为排放到大气中的,以及通过气固、气液转化形成的细颗粒物又为灰霾的形成提供了物质条件。北京的大气颗粒物污染一直维

持在一个高水平上^[58-59],以机动车排放、工业排放、燃煤、道路扬尘、农业生产和畜牧养殖等不同来源为代表的不同功能区,都为细颗粒物污染做出了不同程度的贡献^[49,58,60],而全年不断的外地传输尘又使北京的空气污染雪上加霜^[61-63]。

北京灰霾一方面来自于本地污染源的贡献,另一方面受周边地区,如河北、天津和山东的影响比较大^[64-65]。城市群落污染物的大尺度迁移、扩散过程可构成更大空间尺度城市群落气溶胶相对持续稳定的特征分布^[16]。灰霾天气下,PM_{2.5}中的化学组分对长距离的传输有较好的响应,与周边城市几乎同步变化。如2004年11月底北京出现的灰霾天气,南路灰霾与西路灰霾的化学组分和酸度就明显不同^[17]。2008年北京奥运会期间采取的华北5省(市)区域空气污染联动控制措施表明,对机动车和周边排放源的临时管控,有效降低了区域大气复合污染的程度,灰霾天气基本消失;另一方面,监测结果同样显示,只要放松管制北京的大气污染和灰霾等区域污染出现显著反弹^[66-68]。奥运期间大气污染治理主要考虑工业源和交通源的限排,农业源方面采取对周边地区进行禁止秸秆焚烧的控制措施。

3 北京地区灰霾污染化学研究展望

目前,北京地区灰霾污染化学的研究已取得一些成果,包括化学组成、污染特征及粒径分布等。北京的经济增长速度在我国大型城市中几十年来始终保持前茅,常住人口数量、汽车保有量、畜牧存栏量、化肥施用量都呈逐年增加趋势^[55]。在这种快速发展的态势下,北京及周边地区灰霾污染化学特性的时空变异特征、不同污染物来源(工业、农业、生活和交通)对灰霾形成的相对贡献率等研究还有待深入。此外,因目前分析监测手段的限制,颗粒物中可吸入有毒有机物的组成、反应机理及对人体健康的影响等研究仍不充分。因此,发展先进的分析观测手段、开展大气化学、物理、生态及医学等多学科多领域的综合研究,是北京灰霾污染研究的重要发展趋势。

参 考 文 献

- [1] Vitousek P M, Mooney H A, Lubchenco J, et al. Human domination of Earth's ecosystems [J]. *Science*, 1997, 277 (5325): 494-499
- [2] 中国气象局. 地面气象观测规范[M]. 北京: 气象出版社, 2003: 21-27
- [3] Nichol J. Bioclimatic Impacts of the 1994 smoke haze event in southeast Asia[J]. *Atmos Environ*, 1997, 31: 1209-1219
- [4] Menon S, Hansen J, Nazarenko L, et al. Climate effects of black carbon aerosols in China and India [J]. *Science*, 2002, 297: 2250-2253
- [5] 丁一汇, 李巧萍, 柳艳菊, 等. 空气污染与气候变化[J]. *气象*, 2009, 35(3): 3-14
- [6] Schichtela B A, Husarb R B, Falke B S R, et al. Haze trends over the United States, 1980-1995 [J]. *Atmos Environ*, 2001, 35: 5205 - 5210
- [7] Chen L W A, Chow J C, Doddridge B G, et al. Analysis of a summertime PM_{2.5} and haze episode in the mid-Atlantic region[J]. *J Air Waste Manage Assoc*, 2003, 53: 946-956
- [8] Yadav A K, Kumar K, Kasim A, et al. Visibility and incidence of respiratory diseases during the 1998 haze episode in Brunei Darussalam[J]. *Pure Appl Geophys*, 2003, 160: 265-277
- [9] 王继志, 徐祥德, 杨元琴. 北京城市能见度及雾特征分析[J]. *应用气象学报*, 2002, 13: 160-169
- [10] Chameides W L, Yu H, Liu S, et al. Case study of the effects of atmospheric aerosols and regional haze on agriculture: an opportunity to enhance crop yields in China through emission controls? [J]. *Proc Nat Acad Sci USA*, 1999, 96: 13626-13633
- [11] Engvild K C. A review of the risks of sudden global cooling and its effects on agriculture[J]. *Agr Forest Meteorol*, 2003, 115: 127-137
- [12] 高歌. 1961—2005年中国霾日气候特征及变化分析[J]. *地理学报*, 2008, 63: 761-768
- [13] 吴兑, 吴晓京, 李菲, 等. 中国大陆1951—2005年霾的长期变化[J]. *气象学报*, 2010, 68(5): 680-688
- [14] 胡亚旦, 周自江. 中国霾天气的气候特征分析[J]. *气象*, 2009, 35: 73-78
- [15] 孟燕军, 王淑英, 赵习方. 北京地区大雾日大气污染状况及气象条件分析[J]. *气象*, 2000, 26: 40-43
- [16] 徐祥德, 施晓晖, 张胜军, 等. 北京及周边城市群落气溶胶影响域及其相关气候效应[J]. *科学通报*, 2005(50): 2252-2530
- [17] 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]. *Environ Sci Technol*, 2005, 40: 3148-3155
- [18] 李令军, 王英, 李金香, 等. 2000—2010北京大气重污染研究[J]. *中国环境科学*, 2012, 32(1): 23-30
- [19] Bergin M H, Cass G R, Xu J, et al. Aerosol radiative, physical, and chemical properties in Beijing during June 1999 [J]. *J Geophys Res*, 2001, 106: 17969-17980
- [20] Kang C M, Lee H S, Kang B W, et al. Chemical characteristics of acidic gas pollutants and PM_{2.5} species during hazy episodes in Seoul, South Korea [J]. *Atmos Environ*, 2004, 38: 4749-4760
- [21] Senaratne I, Shooter D. Elemental composition in source identification of brown haze in Auckland, New Zealand [J]. *Atmos Environ*, 2004, 38: 3049-3059
- [22] Bennetta J P, Benson S. Elemental content of lichens of the

- Point Reyes Peninsula, northern California [J]. *Sci Total Envir*, 2005, 343: 199-206
- [23] Quinn K, Bates T S. North American, Asian, and Indian haze similar regional impacts on climate [J]. *Geophys Res Lett*, 2003, 30: 1555-1559
- [24] Yu X, Zhu B, Yin Y, et al. A comparative analysis of aerosol properties in dust and haze-fog days in a Chinese urban region [J]. *Atmos Res*, 2011, 99: 241-247
- [25] 张凯, 王跃思, 温天雪, 等. 北京大气重污染过程 PM10 中水溶性盐的研究 [J]. *中国环境科学*, 2006, 26: 385-389
- [26] 赵金平, 谭吉华, 毕新慧, 等. 广州市灰霾期间大气颗粒物中无机元素的质量浓度 [J]. *环境化学*, 2008, 27: 322-326
- [27] Li W, Shao L. Characterization of mineral particles in winter fog of Beijing analyzed by TEM and SEM [J]. *Environ Monit Assess*, 2010, 161: 565-573
- [28] Zhang Z, Friedlander S K. A Comparative study of chemical databases for fine particle Chinese aerosols [J]. *Environ Sci Technol*, 2000, 34(22): 4687-4694
- [29] 宋宇, 唐孝炎, 方晨, 等. 北京市大气细粒子的来源分析 [J]. *环境科学*, 2002, 23(6): 11-16
- [30] 李新妹, 于兴娜. 灰霾期间气溶胶化学特性研究进展 [J]. *中国科技论文在线*, 2011, 6(9): 661-664
- [31] 刘新民, 邵敏, 曾立民, 张远航. 珠江三角洲地区气溶胶中含碳物质的研究 [J]. *环境科学*, 2002, 23(增): 54-59
- [32] 胡敏, 何凌燕, 黄晓峰, 等. 北京大气细粒子和超细粒子理化特征、来源及形成机制 [M]. 北京: 科学出版社, 2009
- [33] Dan M, Zhuang G S, Li X X, Tang H R, Zhuang Y H. The characteristics of carbonaceous species and their sources in PM2.5 in Beijing [J]. *Atmos Environ*, 2004, 38: 3443-3452
- [34] 谭吉华, 赵金平, 段菁春, 等. 广州典型灰霾期有机碳和元素碳的污染特征 [J]. *环境污染与防治*, 2009, 31(3): 105-108
- [35] 陈晓秋, 俞是聘, 傅彦斌. 福州市春、冬季霾日与非霾日 PM2.5 碳气溶胶污染水平与特征 [J]. *中国环境监测*, 2008, 24(6): 68-72
- [36] 刘源, 邵敏. 北京市碳黑气溶胶排放清单估算及预测 [J]. *科学通报*, 2007, 52: 470-476
- [37] 曹国良, 张小曳, 王亚强, 等. 中国区域农田秸秆露天焚烧排放量的估算 [J]. *科学通报*, 2007, 52: 1826-1831
- [38] 李令军, 王英, 张强, 等. 麦秸焚烧对北京市空气质量影响探讨 [J]. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 2008, 38: 232-242
- [39] Zheng X Y, Liu X D, Zhao F H, et al. Seasonal characteristics of biomass burning contribution to Beijing aerosol [J]. *Sci China Ser B*, 2005, 48: 481-488
- [40] Duan F X, Liu X D, Yu T, et al. Identification and estimate of biomass burning contribution to the urban aerosol organic carbon concentrations in Beijing [J]. *Atmos Environ*, 2004, 38: 1275-1282
- [41] John O, Joel B. Aerosol size distributions of elemental and organic carbon in urban and over-water atmospheres [J]. *Atmos Environ*, 2000, 34: 1509-1517
- [42] 谭吉华, 段菁春, 赵金平, 等. 广州市灰霾期间大气颗粒物中有
机碳和元素碳的粒径分布 [J]. *环境化学*, 2009, 28(2): 267-271
- [43] 孙业乐, 庄国顺, 袁蕙, 等. 2002 年北京特大沙尘暴的理化特性及其组分来源分析 [J]. *科学通报*, 2004, 49(4): 340-346
- [44] Yao X H, Chan C K, Fang M, et al. The water-soluble ionic composition of PM2.5 in Shanghai and Beijing, China [J]. *Atmos Environ*, 2002, 36(26): 4223-4234
- [45] Wang Y, Zhuang G S, Sun Y L, et al. The variation of characteristics and formation mechanisms of aerosols in dust, haze, and clear days in Beijing [J]. *Atmos Environ*, 2006, 40: 6579 - 6591
- [46] 白志鹏, 蔡斌彬, 董海燕, 等. 灰霾的健康效应 [J]. *环境污染与防治*, 2006, 28(3): 198-201
- [47] 宋宇, 唐孝炎, 方晨, 等. 北京市能见度下降与颗粒物污染的关系 [J]. *环境科学学报*, 2003, 23(4): 458-471
- [48] 孙庆瑞, 王美蓉. 我国氨的排放量和时空分布 [J]. *大气科学*, 1997, 21: 590-598
- [49] Sun Y L, Zhuang G S, Wang Y, et al. The air-borne particulate pollution in Beijing - concentration, composition, distribution and sources [J]. *Atmos Environ*, 2004, 38: 5991-6004
- [50] Hu M, Wu Z J, Slanina J, et al. Acidic gases, ammonia and water-soluble ions in PM2.5 at a coastal site in the Pearl River Delta, China [J]. *Atmos Environ*, 2008, 42: 6310-6320
- [51] Cao J, Zhang T, Chow J, et al. Characterization of atmospheric ammonia over Xi'an, China [J]. *Aerosol and Air Quality Resear*, 2009, 9: 277-289
- [52] Shen J L, Tang A H, Liu X J, et al. High concentrations and dry deposition of reactive N species at two sites in the North China Plain [J]. *Environ Pollut*, 2009, 157: 3106-3113
- [53] 刘煜, 李维亮, 周秀骥. 夏季华北地区二次气溶胶的模拟研究 [J]. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 2005, 35(增刊 D): 156-166
- [54] 彭应登, 杨明珍, 立贤. 北京氨源排放及其对二次粒子生成的影响 [J]. *环境科学*, 2000, 1(6): 101-103
- [55] Niemi J V, Tervahattu H, Vehkamäki H, et al. Characterization and source identification of a fine particle episode in Finland [J]. *Atmos Environ*. 2004, 38: 5003-5012
- [56] 牛红亚, 邵龙义, 刘君霞, 等. 北京灰霾天气 PM10 中微量元素的分布特征 [J]. *中国环境监测*, 2011, 27(1): 72-76
- [57] 侯美伶, 王杨君. 灰霾期间气溶胶的污染特征 [J]. *环境监测管理* 与 技术, 2012, 24(2): 6-11
- [58] He K B, Yang F M, Ma Y L, et al. The characteristics of PM2.5 in Beijing, China [J]. *Atmos Environ*, 2001, 35: 4959-4970
- [59] Yao X H, 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]. *Atmos Environ*, 2003, 37: 3001-3007
- [60] Wang Y, Zhuang G S, Sun Y L, et al. The variation of characteristics and formation mechanisms of aerosols in dust, haze, and clear days in Beijing [J]. *Atmos Environ*, 2006, 40: 6579 - 6591
- [61] Zhang X Y, Gong S L, Arimoto R, et al. Characterization and temporal variation of Asian dust aerosol from a site in the

- northern Chinese deserts[J]. *J Atmos Chem*, 2003, 4: 241-257
- [62] Han L H, Zhuang G S, Sun Y L, et al. Local and non-local sources of airborne particulate pollution at Beijing—The ratio of Mg/Al as an element tracer for estimating the contributions of mineral aerosols from outside Beijing[J]. *Sci China Ser B*, 2005, 48: 253-264
- [63] Tang A H, Zhuang G S, Wang Y, et al. The chemistry of precipitation and its relation to aerosol in Beijing[J]. *Atmos Environ*, 2005, 39: 3397-3406
- [64] Wu Z J, Hu M, Shao K S, et al. Acidic gases, NH_3 and secondary inorganic ions in PM_{10} during summertime in Beijing, China and their relation to air mass history [J]. *Chemosphere*, 2009, 76: 1028-1035
- [65] Zhao P S, Zhang X L, Xu X F. Long-term visibility trends and characteristics in the region of Beijing, Tianjin, and Hebei, China[J]. *Atmos Res*, 2011, 101: 711-718
- [66] Shen J L, Tang A H, Liu X J, et al. Impacts of pollution controls on air quality in Beijing during the 2008 Olympic Games[J]. *J Environ Qual*, 2011, 40: 37-45
- [67] Wang W T, Primbs T, Tao S, et al. Atmospheric particulate matter pollution during the 2008 Beijing Olympics[J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 5314-5320
- [68] 辛金元, 王跃思, 唐贵谦, 等. 2008年奥运期间北京及周边地区大气污染物消减变化[J]. *科学通报*, 2010, 5(15): 1510-1519

责任编辑：苏燕