2013~2017年中国重点区域颗粒物质量浓度和化学成分变化趋势

王跃思^{1,6,7,8*}, 李文杰^{1,6}, 高文康¹, 刘子锐¹, 田世丽¹, 沈蓉蓉¹, 吉东生¹, 王帅²,
王莉莉¹, 唐贵谦^{1,8}, 宋涛¹, 程萌田^{1,7}, 王格慧³, 宫正宇², 郝吉明⁴, 张远航^{5†}

1. 中国科学院大气物理研究所, 大气边界层物理与大气化学国家重点实验室, 北京 100029;

2. 中国环境监测总站, 北京 100012;

3. 华东师范大学地理学院, 地理信息科学教育部重点实验室, 上海 200241;

4. 清华大学环境学院, 北京 100084;

5. 北京大学环境科学与工程学院, 北京 100871;

6. 中国科学院大学, 北京 100049;

7. 兰州大学大气科学学院, 兰州 730000;

8. 中国科学院区域大气环境卓越中心, 厦门 361021

* 通讯作者, E-mail: wys@mail.iap.ac.cn

† 通讯作者, E-mail: yzhzhang@pku.edu.cn

收稿日期: 2018-11-30; 收修改稿日期: 2019-05-22; 接受日期: 2019-06-04; 网络版发表日期: 2019-08-19

科技部国家重点研发计划项目(编号: 2017YFC0210000)、大气重污染成因与治理攻关项目(编号: DQGG0101)和北京市科委首都蓝天行动培育项目(编号: Z181100005418014)资助

摘要 对大气颗粒物浓度及其化学组分精准观测有助于探究大气霾污染的成因与来源解析, 评价环境空气质量控制策略的合理性. 文章基于CARE-China观测网中中国重点区域典型站点大气PM_{2.5}膜采样和分不同粒径段颗粒物采样及化学成分数据, 结合同期中国环境监测总站发布的环境空气质量数据, 评估分析了中国2013~2017年《大气污染防治行动计划》实施期间, 全国及重点区域大气颗粒物质量浓度的变化及其相应化学组成的演变. 研究结果表明: (1) 研究期内, 中国环境空气颗粒物年平均浓度整体呈明显下降趋势, 但仍有64%的城市PM_{2.5}年平均浓度未达到中国现行标准(GB3095-2012). 太行山东麓、汾渭平原和新疆乌昌等地区大气PM_{2.5}浓度负荷依然较高, 秋冬季重霾污染频发. (2) 秋冬季重污染期间, 颗粒物中硫酸盐和有机组分质量浓度下降明显. 京津冀、珠三角、成渝和汾渭平原地区PM_{2.5}中SO₄²⁻平均浓度分别下降了76%、12%、81%和38%; OM平均浓度分别下降70%、44%、48%和31%; NH₄⁺平均浓度分别下降68%、1.6%、38%和25%. EC平均浓度在京津冀和成渝分别下降84%和20%, 在珠三角和汾渭平原地区分别上升61%和11%; 矿尘及未解析的化学成分(MI)平均浓度在京津冀、珠三角和汾渭平原地区下降了70%、24%和13%. PM_{2.5}中化学成分的变化量, 总体上与PM_{2.5}质量浓度的下降量相一致. (3) 相比2013年, 2015年京津冀、长三角、珠三角和成渝地区粗颗粒物中OM平均浓度下降46~57%, MI分别下降31~60%和39~73%, 是颗粒物浓度下降的最主要因素. 2013~2015年, 不同粒径段化学组分中, 粗粒径段峰值降低显著, 并且随着不同粒径段中颗粒物质量浓度的降低, 其SO₄²⁻、NO₃⁻和NH₄⁺的细粒径段峰值从

中文引用格式: 王跃思, 李文杰, 高文康, 刘子锐, 田世丽, 沈蓉蓉, 吉东生, 王帅, 王莉莉, 唐贵谦, 宋涛, 程萌田, 王格慧, 宫正宇, 郝吉明, 张远航. 2020. 2013~2017年中国重点区域颗粒物质量浓度和化学成分变化趋势. 中国科学: 地球科学, 50: 453~468, doi: 10.1360/N072018-00321

英文引用格式: Wang Y, Li W, Gao W, Liu Z, Tian S, Shen R, Ji D, Wang S, Wang L, Tang G, Song T, Cheng M, Wang G, Gong Z, Hao J, Zhang Y. 2019. Trends in particulate matter and its chemical compositions in China from 2013–2017. Science China Earth Sciences, 62: 1857–1871, <https://doi.org/10.1007/s11430-2018-9373-1>

0.65~1.1 μm 转移到更细的0.43~0.65 μm 粒径段.

关键词 $\text{PM}_{2.5}$, “大气十条”, 重点区域, 化学组成, 粒径分布, 变化特征

1 引言

大气颗粒物(Particulate Matter, PM)在对流层大气中至关重要, 其浓度水平达到一定程度时会对环境空气形成污染, 对人体健康(Delfino等, 2005; Pope和Dockery, 2006; Tang等, 2017)、空气质量(王跃思等, 2014; Watson, 2002)和气候变化(Ramanathan等, 2001)均会产生重要影响, 因此对大气颗粒物质量浓度及其化学组分的研究一直是人们关注的热点.

为了认知大气颗粒物质量浓度及化学组分对环境空气质量的影响, 欧美等发达地区较早建立了相关观测网, 开展了许多基于 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度水平及其化学组分变化的研究, 并越来越注重对颗粒物污染的控制. 加拿大覆盖全国的19个站点颗粒物观测数据显示, 该地区 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度平均低于 $26\mu\text{g m}^{-3}$ (Brook等, 1997), 且 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度仅占 PM_{10} 的49%. 20世纪90年代, 美国大气能见度监测计划(the interagency monitoring of protected visual environments, IMPROVE)42个观测站点 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 浓度数据分析发现: 美国 $\text{PM}_{2.5}$ 年均值呈现冬高西低的空间分布, 且西部 $\text{PM}_{2.5}$ 平均浓度仅为 $3\mu\text{g m}^{-3}$, 而东北部Appalachian地区为 $13\mu\text{g m}^{-3}$ (Eldred等, 1997). 21世纪初, 基于美国143个IMPROVE站点的研究显示, 其 $\text{PM}_{2.5}$ 成分中以硫酸盐、碳和地壳元素为主(Malm等, 2004). 瑞士和奥地利等欧洲国家也相继开展了 $\text{PM}_{2.5}$ 时空、成分变化和分布特征的研究, 一致认为颗粒物的化学组成及其变化, 可以基本反应出其来源及特征(Gehrig和Buchmann, 2003; Gomišček等, 2004; Houthuijs等, 2001).

近年来, 中国市场经济发展迅猛、城市面积迅速扩张、机动车保有量爆发式增长, 巨大的能源耗费造成环境空气质量迅速下降, 以颗粒物为主造成的重霾污染给人们的身心健康造成了极大的危害. 中国政府和相关业务及研究部门, 一直致力于大气污染防治工作及空气质量的长期改善. 2012年2月修订并发布了《环境空气质量标准》(GB3095-2012), 新增了 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度的环境空气质量标准, 并提高了 PM_{10} 标准浓

度限值, 规范了颗粒物($\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10})自动监测方法. 2013年9月国务院发布《大气污染防治行动计划》(以下简称“大气十条”), 提出的具体目标为“到2017年, 全国地级及以上城市可吸入颗粒物浓度比2012年下降10%以上, 优良天数逐年提高; 京津冀、长三角、珠三角等区域细颗粒物浓度分别下降25%、20%、15%左右, 其中北京市细颗粒物年均浓度控制在 $60\mu\text{g m}^{-3}$ 左右(http://www.gov.cn/jrzq/2013-09/12/content_2486918.htm)”. “大气十条”的全面实施及相关法律和标准的修订, 推动了中国大气环境污染的防治工作, 促进了中国对环境污染的科学研究, 并取得了一些高质量的研究成果(Zhang等, 2012; Tao等, 2017; Xu等, 2018; Wang等, 2015). 然而, 多数研究仅限于业务化的 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度监测, 与其化学成分相关的研究往往仅限于个别年份或某个季节的污染过程(Zhang和Cao, 2015; Liu等, 2018), 且都集中在一个或相邻的几个观测站点(Yang等, 2011; Zhang等, 2016).

基于上述背景, 中国科学院结合中国生态系统研究网络(CERN)的野外站, 于2012年开始, 建立了覆盖全国的35个站点的颗粒物物理、化学和光学特性观测网(Xin等, 2015), 开展对中国大气气溶胶开展联网观测研究(The campaign on atmospheric aerosol research network of China, CARE-China). 本文利用中国环境监测总站环境空气6要素观测数据和CARE-China观测的颗粒物化学成分数据, 研究分析了中国重点区域颗粒物质量浓度及不同粒径段颗粒物中化学组分的变化趋势和演变特征, 以期对“大气十条”实施以来重点区域环境空气的变化做出科学评估, 为中国空气质量长期达标的控制研究提供科学依据和理论支撑.

2 研究方法和数据来源

本文所用 $\text{PM}_{2.5}$ 、 PM_{10} 、 SO_2 、 NO_2 和CO小时均值数据来源于全国城市空气质量实时发布平台(<http://113.108.142.147:20035/emcpublish>), 结合中国工程院

所发布的《大气污染防治行动计划》实施情况中期评估报告中数据(中国工程院, 2016)和方法对全国空气质量状况、变化趋势和污染特征进行分析. 各监测指标含义详见《环境空气质量标准》(GB3095-2012)(中华人民共和国生态环境部, 2012), 监测设备及运行按照《环境空气颗粒物(PM₁₀和PM_{2.5})连续自动监测系统技术检测方法》(HJ653-2013)(中华人民共和国生态环境部, 2013a)进行运行维护和质量控制, 数据有效性按照《环境空气质量标准》(GB3095-2012)和《环境空气质量评价技术规范(试行)》(HJ663-2013)执行(中华人民共和国生态环境部, 2013b).

大气细颗粒物PM_{2.5}的膜采样及其化学组分来源于CARE-China观测网, 大气细颗粒物PM_{2.5}采样和化学组分分析方法详见参考文献(Liu等, 2018; Xin等, 2015). 本文以北京、天津和石家庄作为华北地区典型城市站点, 鼎湖山作为珠三角地区背景站点, 成都和重庆作为川渝地区典型城市站点以及西安作为汾渭平原典型城市站点.

2013~2017年在华北地区城市站点北京, 城郊站点香河和区域本地站兴隆, 长三角城市站点无锡, 珠三角站点鼎湖山和成渝地区城市站点重庆利用安德森分级撞击式采样器采集<0.43、0.43~0.65、0.65~1.1、1.1~2.1、2.1~3.3、3.3~4.7、4.7~5.8、5.8~9.0和>9.0μm粒径段大气颗粒物. 前四级加和得到细颗粒物(2.1μm及以下)质量浓度和化学组成, 后五级加和得到粗颗粒物(2.1μm以上)质量浓度和化学组分. 采样频率为每周一次, 采样持续时间为每周一上午10:00到每周三上午10:00. 分级采样技术方法和单点数据研究结果已有文献发表(Tian等, 2016), 本文主要利用上述全国联网数据分区域阐述不同粒径段颗粒物中的各化学组分变化及演变.

3 结果与讨论

3.1 PM_{2.5}和PM₁₀质量浓度变化趋势及现状

2013年, 中国环境监测总站公布数据表明中国74个重点城市PM_{2.5}年平均浓度为(72±27.8)μg m⁻³, 京津冀(13城市)、京津冀及周边(17城市)、长三角(25城市)、珠三角(9城市)和成渝地区(2城市)PM_{2.5}年平均浓度分别为(106±37.9)、(99±36.3)、(67±10.6)、(47±6.5)和(83±18.4)μg m⁻³, 95.9%的城市PM_{2.5}年平均浓度超

过国家二级标准, 河北南部及东南部、山东、河南和陕西重点城市超过国家二级标准3倍以上. “大气十条”实施五年后, 2017年全国74重点城市PM_{2.5}年平均浓度降至(47±15.5)μg m⁻³, 较2013年下降34.7%; 相比2013年, 2017年京津冀、京津冀及周边、长三角和珠三角PM_{2.5}年平均浓度分别下降了39.6%、37.4%、34.3%和27.7%(图1). 全国及京津冀、京津冀及其周边、长三角、珠三角和成渝地区2013年和2017年PM_{2.5}年平均浓度存在显著性差异($p \leq 0.01$). 全国31省份PM_{2.5}年平均浓度也均呈下降趋势, 且29省份下降率均超过20%.

以PM_{2.5}日均值浓度为基础数据, 依据《环境空气质量指数(AQI)技术规定(试行)》(HJ633-2012), 筛选出2013~2017年全国74城市及重点区域因PM_{2.5}引发的重污染日(PM_{2.5}日均值>150μg m⁻³), 可以发现: 全国及重点区域重霾污染平均天数也持续减少(表1). 京津冀和长三角重污染日分别从2013年的74和24天, 减少到24和2天; 珠三角基本消除了重污染; 成渝也消除了一半以上的重污染天, 但受限于盆地地形的限制, 下降幅度不及其他区域.

由全国338个实施新标准城市大气PM_{2.5}年平均浓度变化来看, 2015~2017年338城市大气PM_{2.5}年平均浓度总体上呈下降趋势. 相比2015年, 2017年338个城市PM_{2.5}年平均浓度下降了14.0%; 27个省份PM_{2.5}年平均浓度持续下降, 其中北京、上海和山东等12省份下降幅度超过20%; 天津、河北和江苏等12省份下降幅度在20~10%; 广东、广西和贵州等3省份下降幅度在0~10%; 山西、江西和安徽分别上升为5.4%、2.2%和1.8%, 陕西保持不变. 由于污染物浓度的持续下降和治理难度及成本的加大, “大气十条”实施后期细颗粒物下降出现减缓趋势.

同时, “大气十条”实施情况中期评估报告(中国工程院, 2016)显示“2014和2015年, 重点地区污染气象条件相对2013年略为不利或变化不大”; 《中国气候公报(2017年)》显示(中国气象局, 2018): 相比2013年, 2017年冬半年(1~3月和10~12月)中国京津冀、长三角和珠三角地区大气环境容量均有所减少, 且分别较近十年(2007~2016年)同期偏低3.5%、0.8%和6.8%. 与此同时, 经测算2013~2015年“大气十条”各项措施中, 重点行业提标改造、产业结构调整、燃煤锅炉整治和扬尘综合整治四类措施对PM_{2.5}浓度下降贡献最为显著(中国工程院, 2016), 分别贡献了PM_{2.5}浓度下降的

图1 2013~2017年全国及重点区域(74城市)PM_{2.5}年平均浓度及其变化率

表1 2013~2017年全国及重点区域重霾污染平均天数^{a)}

年份	全国	京津冀	京津冀及其周边	长三角	珠三角	成渝
2013年	32±33	74±45	65±44	24±12	1±2	33±29
2014年	17±21	49±27	41±28	10±5	1±2	23±11
2015年	14±17	35±23	34±22	7±5	0	15±9
2016年	10±16	33±20	31±20	3±5	0	8±5
2017年	8±13	24±15	22±15	2±3	0±1	14±11

a) 重霾污染天定义为因PM_{2.5}引发的PM_{2.5}日平均浓度>150µg m⁻³的污染天

31.2%、21.2%、21.2%和15.2%; 且相比2013年, 2017年京津冀、长三角和珠三角(中华人民共和国生态环境部, 2017)SO₂年平均浓度分别下降63.8%、53.3%和47.6%, NO₂年平均浓度分别下降7.8%、11.9%和9.8%. 可以看出, 中国及重点地区在实施《大气污染防治行动计划》对于PM_{2.5}控制措施有效, 效果明显.

全国PM₁₀污染状况与PM_{2.5}大致相似, 2013年338个城市PM₁₀年平均浓度为(97±45.2)µg m⁻³, 京津冀、京津冀及其周边、长三角、成渝地区年平均浓度分别为(181±71.0)、(174±64.9)、(103±18.3)和(86±25.5)µg m⁻³, 超过国家二级标准(70µg m⁻³); 珠三角PM₁₀年平均浓度为(70±10.1)µg m⁻³, 达到国家二级标准; 河北和江苏分别是京津冀和长三角地区PM₁₀年平均浓度最高的省份. 山东、新疆、青海和安徽是除了四个重

点区域以外PM₁₀年平均浓度最高的省份, 日均值超标率分别为41.8%、26.9%、25.5%和13.2%; 全国仅有30.9%的城市(102个城市)PM₁₀年平均浓度达到国家二级标准, 其中香格里拉、三亚、普洱等9个城市PM₁₀年平均浓度达到国家一级标准; 共有69.1%的城市(228个)超过国家二级标准, 其中河北南部、新疆和山东部分城市(喀什、和田、石家庄、邢台、邯郸、克孜勒苏、阿克苏、保定、衡水、菏泽等)PM₁₀年平均浓度超过国家二级标准的3倍以上.

2017年, 全国338个地级及以上城市PM₁₀年平均浓度降至(75±26.1)µg m⁻³, 较2013年下降22.7%; 相比2013年, 2017年京津冀、京津冀及其周边、长三角和珠三角地区分别下降了37.6%、35.6%、31.1%和24.3% (图2). 全国及京津冀、京津冀及其周边、长三角和珠

图2 2013~2017年全国及重点区域(338城市)PM₁₀年平均浓度及其变化率

长三角2013年和2017年PM₁₀年平均浓度存在显著性差异($p \leq 0.01$)。相比2013年,2015年仍有7省份PM₁₀年平均浓度有所上升(中国工程院,2016),而2017年29个省(区、市)PM₁₀年平均浓度均呈下降趋势,其中湖南、重庆和河北等14省市下降幅度超过20%。同时已有47.0%(159个)的城市PM₁₀年平均浓度达到国家二级标准,较2013年提升了16.1个百分点(57个城市)。

全国及重点区域大气颗粒物中仍以细颗粒物(PM_{2.5})为主,占比60~65%(表2)。虽然这一比值近5年来有所下降(仅2~3%),但并不显著,说明控制细颗粒物的直接排放和其气态前体物的排放,仍是中国各个重点区域降低细颗粒物污染浓度的主要手段。

目前中国环境空气质量标准中颗粒物浓度限值,主要采用了世界卫生组织(WHO)2005年第一阶段目标指导值,即PM_{2.5}年平均浓度为 $35 \mu\text{g m}^{-3}$ 。如果参照第二阶段指导值或是美国现行标准 $25 \mu\text{g m}^{-3}$,2017年中国PM_{2.5}达标城市就会从121个,锐减为41个(图3)。如果以WHO导则值年均值 $10 \mu\text{g m}^{-3}$ 衡量,目前中国还没有城市能达到这一标准。

尽管中国重点区域空气质量持续改善,但除珠三角退出细颗粒物重污染区域外,京津冀、京津冀及周边、长三角和成渝地区重污染格局并未发生本质性改变,新增汾渭平原和乌昌地区大气PM_{2.5}重污染区域,而珠三角正在逐步转化为O₃重污染区域(中国工程院,2016)。

3.2 中国重点区域PM_{2.5}化学成分变化趋势

2013~2017年,中国重点城市群区域环境空气PM_{2.5}质量浓度均呈现不同程度的下降趋势,本节主要讨论其化学组分,包括元素碳(EC)、有机物(OM)、硫酸盐(SO₄²⁻)、硝酸盐(NO₃⁻)、铵盐(NH₄⁺)和矿尘及其他(MI)等6种主要组分的浓度及变化趋势,评估它们与PM_{2.5}质量浓度变化是否具有—致性。其中,某种化学成分的下降率指该成分前后年的浓度差值与前一年浓度比值的百分比,平均下降率指前后年6种主要化学成分浓度和的差值与前一年这6种主要化学成分浓度和比值的百分比。本文截取了2013~2017年内观测的重点区域代表性站点数据,并对数据进行了交叉比对校核,以确保比对结果的有效性。

3.2.1 京津冀地区典型城市

2013~2017年,北京地区PM_{2.5}中所有化学组分均出现显著下降(图4)。PM_{2.5}污染最严重的秋冬季节,其各组分下降率均达到45%以上,与同期PM_{2.5}的下降率(34%)具有一致性。EC、OM、SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺和MI分别下降了81%、70%、50%、48%、53%和81%,平均下降率为64%。其中,EC、OM和MI等一次污染物下降幅度较大,SO₄²⁻、NO₃⁻和NH₄⁺等二次成分下降幅度显著低于一次排放,一次与二次成分下降率比值约

表 2 2013~2017年全国及重点区域PM_{2.5}在PM₁₀中所占比例

年份	全国平均	京津冀	京津冀及周边	长三角	珠三角	成渝
2013年	62.1%	59.4%	58.0%	65.4%	67.3%	65.0%
2014年	61.5%	58.7%	56.3%	65.3%	68.0%	64.5%
2015年	60.5%	57.7%	56.3%	64.5%	65.0%	62.4%
2016年	59.6%	59.0%	56.7%	62.0%	65.4%	65.1%
2017年	59.2%	56.8%	55.0%	61.7%	65.4%	63.1%

图 3 2017年不同标准下PM_{2.5}不同超标率下的城市数量

图 4 北京地区秋冬季节PM_{2.5}中化学组分的年际变化(a)和年际间的下降率(b)
柱状图从左到右依次代表2013、2015和2017年

为1:0.66. 2015~2017年, EC、OM、SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺和MI分别下降了67%、62%、40%、34%、32%和77%. 平均下降率为53%, 与同期中国环境监测总站公布的PM_{2.5}下降率(37%)具有一致性, 但下降率比前3年降低了11%, 一次与二次成分下降率比值约为1:0.53.

后三年无论是一次还是二次成分, 下降率均趋于平缓. 北京地区对一次污染物的控制力度显著高于对二次污染的控制. 北京环境空气质量长期达标的关键是对二次污染的控制.

2013~2017年, 天津地区PM_{2.5}中所有化学组分均

出现显著下降(图5). $\text{PM}_{2.5}$ 污染最严重的秋冬季节, 其各组分下降率均达到60%以上, 与同期 $\text{PM}_{2.5}$ 的下降率(34%)具有一致性. EC、OM、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 和MI分别下降了84%、64%、85%、61%、72%和74%, 平均下降率为73%. 其中, EC、OM和MI等一次污染物下降幅度与 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 等二次成分下降幅度相当, 一次与二次成分下降率比值约为1:0.99. 2015~2017年, EC、OM、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 和MI分别下降了78%、43%、76%、47%、51%和41%; 平均下降率为53%, 但下降率比前3年降低了20%; 一次与二次成分下降率比值约为1:1.16. 后三年无论是一次还是二次成分, 下降率均趋于平缓. 整体上看, SO_4^{2-} 、EC和MI下降幅度较大, OM和 NO_3^- 下降幅度相对较低, 天津地

区对燃烧直接排放的颗粒物以及气态污染物如 SO_2 的控制措施成效显著. 在一次排放污染物整体下降的情况下, 仍需进一步加强对 NO_x 和VOC的控制力度.

2013~2017年, 石家庄地区 $\text{PM}_{2.5}$ 中所有化学组分均出现显著下降(图6). $\text{PM}_{2.5}$ 污染最严重的秋冬季节, 其各组分下降率均达到60%以上, 与同期 $\text{PM}_{2.5}$ 的下降率(47%)具有一致性. EC、OM、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 和MI分别下降了86%、72%、83%、65%、75%和64%, 平均下降率为72%. 其中, EC、OM和MI等一次污染物下降幅度与 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 等二次成分下降幅度相当, 一次与二次成分下降率比值约为1:1.05. 2015~2017年, EC、OM、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 分别下降了79%、57%、76%、53%和46%, 平均下降率为50%, 但下降

图5 天津地区秋冬季节 $\text{PM}_{2.5}$ 中化学组分的年际变化(a)和年际间的下降率(b)
柱状图从左到右依次代表2013、2015和2017年

图6 石家庄地区秋冬季节 $\text{PM}_{2.5}$ 中化学组分的年际变化(a)和年际间的下降率(b)
柱状图从左到右依次代表2013、2015和2017年

率比前3年降低了22%。一次与二次成分下降率比值约为1:1.38。后三年无论是一次还是二次成分,下降率均趋于平缓。整体上看,EC、OM、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 下降幅度较大, NO_3^- 和MI下降幅度相对较低。石家庄地区对燃烧直接排放的颗粒物以及气态污染物如 SO_2 的控制措施成效显著,但仍需加强对道路扬尘和建筑扬尘排放的控制。

3.2.2 珠三角背景地区

2013~2016年,珠三角背景地区 $\text{PM}_{2.5}$ 中OM、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 和MI呈现下降趋势,分别下降了44%、12%、1.6%和24%;与之相反,EC和硝酸盐则呈现上升趋势,分别上升了61%和1.5%;平均下降率为24%,与同期 $\text{PM}_{2.5}$ 的下降率(39%)具有一致性(图7)。其中,EC、OM和MI等一次污染物下降幅度较大, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 等二次成分下降幅度显著低于一次排放,一次与二次成分下降率比值约为1:0.23。2014~2016年 $\text{PM}_{2.5}$ 组分中呈现下降的仅为OM、 NH_4^+ 和MI,下降率分别为20%、18%和24%,而EC、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 呈现上升趋势,分别上升了30%、1.1%和2.5%;平均下降率为12%,与同期 $\text{PM}_{2.5}$ 的下降率(36%)具有一致性,但下降率比前3年降低了12%,一次与二次成分下降率比值约为1:0.32,后三年无论是一次还是二次成分,下降率均趋于平缓。整体来看,OM、MI、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 呈现较大幅度下降,而EC和 NO_3^- 则呈现上升趋势

势,在一次排放污染物整体下降的情况下,仍需加强对与化石燃料燃烧直接排放产生的颗粒物污染的控制,尤其要加强对氮氧化物排放的管控。

3.2.3 成渝地区典型城市

2013~2017年,成都地区 $\text{PM}_{2.5}$ 中所有组分除了 NO_3^- 和MI外,下降率均达到20%以上,EC、OM、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 分别下降了20%、48%、81%和38%;与之相反 NO_3^- 和MI则分别上升了62%和0.2%;平均下降率为39%,与同期 $\text{PM}_{2.5}$ 的下降率(59%)具有一致性(图8)。其中,EC、OM和MI等一次污染物下降幅度较小, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 等二次成分下降幅度显著高于一次排放,一次与二次成分下降率比值约为1:1.75。2015~2017年,EC、OM、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 和MI分别下降了79%、28%、77%、49%、54%和63%;平均下降率为55%,与同期 $\text{PM}_{2.5}$ 的下降率(30%)具有一致性,但下降率比前3年上升了16%,一次与二次成分下降率比值约为1:1.17,后三年无论是一次还是二次成分,其下降率均较为明显。整体上,EC、OM、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 呈现较大幅度下降,而 NO_3^- 和MI则呈现上升趋势,在一次排放污染物整体下降的情况下,仍需加强对与化石燃料燃烧直接排放产生的颗粒物污染的控制,尤其机动车排放氮氧化物的控制需要给与更高的重视。

2013~2015年,重庆地区 $\text{PM}_{2.5}$ 中所有组分除了 NO_3^- 和EC外,均呈现下降趋势(图9),其中OM和MI

图7 珠三角背景地区 $\text{PM}_{2.5}$ 化学组分的年际变化(a)和年际间的下降率(b)
柱状图从左到右依次代表2013、2014和2016年

图 8 成都地区春季PM_{2.5}中化学组分的年际变化(a)和年际间的下降率(b)

柱状图从左到右依次代表2013、2015和2017年

图 9 重庆地区PM_{2.5}中化学组分的年际变化(a)和年际间的下降率(b)

柱状图从左到右依次代表2013、2014和2015年

下降幅度较大, 分别下降了33%和42%; SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 下降幅度较小, 分别下降了0.6%和2.4%; 与之相反 NO_3^- 和EC则分别上升了3.4%和33%; 平均下降率为19%, 低于同期PM_{2.5}的下降率(59%)。2014~2015年, EC、OM、 NO_3^- 、 NH_4^+ 和MI分别下降了0.5%、19%、3.2%、15%和48%; 而 SO_4^{2-} 则出现小幅上升, 达到8%; 平均下降率为16%, 与同期PM_{2.5}的下降率(30%)具有一致性, 但下降率比前2年降低了3%。整体上, OM和MI呈现较大幅度下降, SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 下降幅度较小, 而 NO_3^- 和EC则呈现上升趋势, 在一次排放污染物整体下降的情况下, 仍需加强对与化石燃料燃烧直接排放

产生的颗粒物污染的控制, 尤其机动车排放氮氧化物的控制需要给与更高的重视。

3.2.4 汾渭平原典型城市

2013~2016年, 西安地区PM_{2.5}中OM、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 和MI分别下降了31%、38%、11%、25%和13%, 而EC则上升了11%, 平均下降率为22%, 与同期PM_{2.5}的下降率(33%)具有一致性(图10)。其中, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 等二次成分下降幅度较大, EC和MI等一次污染物变化幅度较小, 一次与二次成分下降率比值约为1:1.33。2014~2016年, EC、OM、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 分别下降了32%、50%、

图 10 西安地区PM_{2.5}中化学组分的年际变化(a)和年际间的下降率(b)

柱状图从左到右依次代表2013、2014和2016年

21%、9%和16%; 而MI则上升了9%; 平均下降率为24%, 高于同期PM_{2.5}的下降率(6.6%), 下降率与前3年基本持平, 后两年一次成分出现大幅下降, 而二次成分下降率均趋于平缓。整体来看, SO₄²⁻、NH₄⁺和OM下降幅度较大, 而EC、NO₃⁻和MI下降幅度较小。在一次排放污染物整体下降的情况下, 西安地区仍需加强对与化石燃料燃烧直接排放产生的颗粒物污染的控制, 尤其加强氮氧化物排放相关污染源的管控。

3.3 不同粒径段颗粒物中化学组分变化特征

本研究分粒径段颗粒物采样采用的是Andeson 9级撞击式采样器, 粒径分割点分别为0.43、0.65、1.1、2.1、3.3、4.7、5.8、9µm, 其中后五级相加(2.1µm以上)定义为分级粗颗粒物, 前八级相加定义为分级可吸入颗粒物(与PM₁₀可比)。相比2013年, 2015年京津冀、长三角、珠三角和成渝地区的分级粗颗粒物和可吸入颗粒物浓度均呈下降趋势。

3.3.1 分级粗颗粒物中化学组成年际变化规律

2013~2015年京津冀地区分级粗颗粒物中大多数化学组分出现显著下降, 与分级粗颗粒物质量浓度的下降率(39%)相当(图11)。相比2013年, 2015年京津冀地区OM、SO₄²⁻、NH₄⁺、NO₃⁻和MI浓度分别下降31%、30%、52%、33%和44%, 平均下降率38%。仅EC浓度有所上升, 上升率为22%。相比2013年, 2015年长三角地区分级粗颗粒物浓度下降53%。化学组分中

OM、SO₄²⁻、NO₃⁻和MI浓度分别下降50%、34%、35%和35%。NH₄⁺浓度无显著变化, 而EC浓度上升了18%。相比2013年, 2015年珠三角地区分级粗颗粒物浓度下降35%。化学组分中OM和MI浓度分别下降34%和67%。而EC、SO₄²⁻、NO₃⁻和NH₄⁺浓度有所上升, 上升率分别为16%、99%、12%和37%。相比2013年, 2015年成渝地区分级细颗粒物浓度下降47%。化学组分中OM、SO₄²⁻、NH₄⁺和MI浓度分别下降60%、6.9%、1.0%和67%。而EC和NO₃⁻浓度有所上升, 上升率分别为113%和0.9%。

由此看出, 分级粗颗粒物的下降率显著高于细颗粒物, 而OM和MI浓度降低是导致分级粗颗粒物浓度下降的主要因素(表3)。OM和MI的主要来源是散煤和生物质燃烧及道路扬尘。反应出中国在“大气十条”实施以来, 散煤控制和扬尘治理上卓有成效。

3.3.2 分级可吸入颗粒物化学组成年际变化

2013~2015年, 京津冀分级可吸入颗粒物质量浓度下降30%, 与环境监测总站联网同期观测的PM₁₀下降率(27%)具有一致性。相比2013年, 2015年京津冀地区OM、SO₄²⁻、NH₄⁺、NO₃⁻和MI浓度分别下降20%、33%、23%、20%和45%, 平均下降率28%。SO₄²⁻和MI下降最为显著, EC浓度有所升高。相比2013年, 2015年长三角地区分级可吸入颗粒物浓度下降35%, 与同期

图 11 2013~2015年中国重点区域分级粗颗粒物中化学成分及比例

表 3 2013~2015年中国重点区域分级粗颗粒物中化学成分及变化比例

区域	年份	EC(µg m ⁻³)	OM(µg m ⁻³)	SO ₄ ²⁻ (µg m ⁻³)	NO ₃ ⁻ (µg m ⁻³)	NH ₄ ⁺ (µg m ⁻³)	MI(µg m ⁻³)	PM _{>2.5} (µg m ⁻³)
京津冀	2013	0.7±0.5	12.3±4.8	3.2±2.6	3.7±1.8	1.8±1.4	26.5±10.8	48.2
	2014	0.7±0.3	11.5±4.0	2.2±1.7	3.1±2.2	1.4±1.8	9.2±2.7	28.1
	2015	0.9±0.4	8.5±3.9	2.3±1.8	1.8±1.3	1.2±1.2	14.9±4.1	29.5
	2015~2013	22%	-31%	-30%	-52%	-33%	-44%	-39%
长三角	2013	0.7±0.5	19.9±5.8	2.9±1.4	4.6±1.7	2.1±1.1	41.3±18.9	71.6
	2014	0.8±0.4	10.1±2.4	2.7±2.4	3.7±1.0	1.7±0.9	19.6±10.2	38.7
	2015	0.8±0.6	10.0±3.9	1.9±0.8	2.9±1.0	2.1±0.2	26.8±10.7	33.8
	2015~2013	18%	-50%	-34%	-35%	0.3%	-35%	-53%
珠三角	2013	0.4±0.3	21.6±2.8	1.5±0.8	2.7±2.4	1.8±0.9	15.9±7.1	43.9
	2014	0.5±0.4	15.7±2.3	1.6±0.5	2.1±1.0	2.3±1.6	17.6±10.4	39.9
	2015	0.5±0.2	14.3±3.2	2.9±0.6	3.0±2.2	2.5±1.8	5.3±3.5	28.6
	2015~2013	16%	-34%	99%	12%	37%	-67%	-35%
成渝	2013	0.6±0.5	16.3±3.5	2.9±1.0	3.4±0.9	1.9±0.9	12.2±8.5	37.3
	2014	1.0±0.4	11.4±1.8	2.8±0.6	2.8±0.8	2.1±0.9	7.4±2.7	27.4
	2015	1.2±0.6	6.5±1.3	2.7±0.6	3.4±0.8	1.9±1.4	4.0±0.5	19.8
	2015~2013	113%	-60%	-6.9%	0.9%	-1.0%	-67%	-47%

观测的PM₁₀下降率(20%)具有一致性。主要化学组分OM、SO₄²⁻和MI浓度分别下降48%、23%和31%，而次要组分EC、NO₃⁻和NH₄⁺浓度有所上升。相比2013年，2015年珠三角地区分级可吸入颗粒物浓度下降25%，与同期PM₁₀下降率(25%)具有一致性。主要化学组分OM和MI分别下降35%和57%，次要组分EC、SO₄²⁻、NO₃⁻和NH₄⁺浓度有所上升。相比2013年，2015年成渝地区分级可吸入颗粒物浓度下降29%。化

学组分中OM、SO₄²⁻、NH₄⁺和MI浓度分别下降43%、1.6%、2.0%和56%。而EC和NO₃⁻浓度有所上升(图12，表4)。

2013~2015年，分级可吸入颗粒物，无论是质量浓度还是各种化学组成，其总体变化趋势与环境空气PM₁₀质量浓度变化相一致。尤其是可吸入颗粒物中的OM、SO₄²⁻和MI下降最为显著，反应出中国现阶段对大气中的PM₁₀排放治理成效最为显著。

图 12 2013~2015年中国重点区域分级可吸入颗粒物中化学成分及比例

表 4 2013~2015年中国重点区域PM₁₀中化学成分及变化比例

区域	年份	EC($\mu\text{g m}^{-3}$)	OM($\mu\text{g m}^{-3}$)	SO ₄ ²⁻ ($\mu\text{g m}^{-3}$)	NO ₃ ⁻ ($\mu\text{g m}^{-3}$)	NH ₄ ⁺ ($\mu\text{g m}^{-3}$)	MI($\mu\text{g m}^{-3}$)	PM ₁₀ ($\mu\text{g m}^{-3}$)
京津冀	2013	2.6±2.0	35.3±12.9	15.3±10.5	12.9±8.8	10.1±7.3	40.4±17.5	116.5
	2014	2.8±1.9	33.8±12.0	11.3±10.5	11.5±7.5	8.5±5.8	23.0±8.6	90.9
	2015	3.2±1.8	28.4±12.3	10.2±9.5	9.9±9.2	8.1±6.2	22.3±7.9	82.1
	2015~2013	23%	-20%	-33%	-23%	-20%	-45%	-30%
长三角	2013	1.9±1.1	49.6±13.8	14.4±8.4	15.5±12.1	11.0±7.2	54.6±25.7	147
	2014	2.7±1.1	30.9±7.5	13.3±5.3	13.2±6.9	10.3±5.2	36.2±18.9	106.5
	2015	2.1±0.4	15.9±3.7	11.1±5.5	15.7±9.5	12.6±5.2	37.6±13.9	95.1
	2015~2013	50%	-48%	-23%	1.3%	15%	-31%	-35%
珠三角	2013	1.6±1.0	37.2±8.1	12.2±7.6	6.2±5.3	7.5±4.6	23.2±10.6	87.9
	2014	2.0±1.0	26.6±7.0	10.9±4.8	5.6±4.6	9.2±4.9	24.9±13.7	79.2
	2015	1.9±1.0	24.1±8.5	13.1±4.7	8.2±7.9	9.2±6.3	9.9±5.2	66.3
	2015~2013	18%	-35%	7.4%	33%	22%	-57%	-25%
成渝	2013	2.1±1.7	43.9±12.1	18.5±9.1	9.2±5.9	10.2±5.3	23.6±12.7	107.5
	2014	3.0±1.4	34.1±9.8	17.2±8.3	9.0±6.1	11.5±5.6	20.1±9.4	94.9
	2015	3.2±0.6	25.1±11.4	18.2±7.6	9.5±6.4	10.0±7.6	10.4±3.1	76.4
	2015~2013	53%	-43%	-1.6%	3.3%	-2.0%	-56%	-29%

3.3.3 2013~2015年重点区域颗粒物化学组成粒径分布年际变化规律

SO₄²⁻、NO₃⁻和NH₄⁺均以细粒径段富集为主, 峰值出现在0.43~1.1 μm ; 此外, SO₄²⁻和NO₃⁻还在4.7~5.8 μm 存在一个较小的峰值。OC和EC均呈现双峰分布特征, 峰值出现在0.43~1.1和4.7~5.8 μm 粒径段(图13~15)。2013~2015年, 京津冀地区随着各个化学组成浓度的降低, 粗粒径段峰值降低显著; SO₄²⁻、NO₃⁻和NH₄⁺峰值从

0.65~1.1 μm 粒径段转移到0.43~0.65 μm , 表明污染减轻会对各化学组成的粒径分布特征造成影响, 其中液滴模态(0.65~1.1 μm)二次无机盐的降低最为显著。2013~2015年, 长三角地区SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺、OC在0.43~1.1和4.7~5.8 μm 粒径段的下降最为显著, 而SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺在1.1~2.1 μm 呈增加趋势, 因此, 细粒径段峰值从0.43~0.65 μm 粒径段转移到1.1~2.1 μm 。EC在0.43~2.1 μm 范围的增加趋势最为显著, 其中EC的细粒径段峰值从0.43~0.65 μm 粒径段转移到0.65~

图 13 2013~2015年中国京津冀地区不同粒径段颗粒物化学成分浓度变化

图 14 2013~2015年中国长三角地区不同粒径段颗粒物化学成分浓度变化

1.1 μm . 2013~2015年, 珠三角地区 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 在0.43~0.65 μm 降低趋势最为显著, 而在0.65~1.1和4.7~5.8 μm 呈增加趋势, 细粒径段峰值从0.43~0.65 μm

粒径段转移到0.65~1.1 μm . OC在0.43~1.1 μm 降低趋势最为显著, 而在4.7~5.8 μm 粒径段呈增加趋势. EC在<0.43 μm 和1.1~2.1 μm 粒径段的增加趋势最为显著, 细

图 15 2013~2015年中国珠三角地区不同粒径段颗粒物化学成分浓度变化

粒径段峰值从 $0.43\sim0.65\mu\text{m}$ 粒径段转移到 $1.1\sim2.1\mu\text{m}$ 。总体上看,二次气溶胶组分在 $0.43\sim0.65\mu\text{m}$ 的下降率显著低于 $0.65\sim2.1\mu\text{m}$ 的下降率。分析其原因,主要是由于中国各重点区域的 O_3 呈增加趋势,导致二次组分的光化学反应生成率增加,而光化学生成的二次组分主要富集在较细的粒径段($0.43\sim0.65\mu\text{m}$)。生成率增强使得在前体物浓度降低的情况下这个粒径段的二次组分下降不显著(Tian等, 2014)。而 $0.65\sim2.1\mu\text{m}$ 的二次组分主要来自于由非均相化学反应生成,在相对湿度变化较为稳定的情况下,二次组分下降率显著主要是由前体物浓度的显著降低造成的。

2013~2015年,分粒径段颗粒物采样分析表明,不同粒径段化学组分中粗粒径段峰值降低最为显著,并且随着不同粒径段中颗粒物质量浓度的降低,其硫酸盐、硝酸盐和铵盐的细粒径段峰值从 $0.65\sim1.1\mu\text{m}$ 转移到更细的 $0.43\sim0.65\mu\text{m}$ 粒径段,说明中国“大气十条”实施以来,粗颗粒物污染治理效果最为显著,大气中二次颗粒物下降显著,但光化学生成率有所上升。

4 结论

(1) 2013~2017年全国74重点城市、京津冀、京津

冀及周边、长三角和珠三角环境空气颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 年平均浓度明显下降,重霾污染天数持续减少,达到“大气十条”具体目标。但现阶段中国 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度负荷依然很高。特别是受不利地形和气象条件影响的沿太行山脉东麓地区和汾渭平原地区,以及受产业结构、控制措施和扩散条件影响的新疆乌昌等地区大气 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度依然较高,秋冬季仍将是环境空气颗粒物污染防治的重点。

(2) 2013~2017年观测期间,中国重点城市群区域环境空气 $\text{PM}_{2.5}$ 化学组分,元素碳(EC)、有机物(OM)、硫酸盐(SO_4^{2-})、硝酸盐(NO_3^-)、铵盐(NH_4^+)和矿尘及其他(MI)等浓度总体呈下降趋势,且与同期 $\text{PM}_{2.5}$ 平均浓度变化具有一致性。其中,京津冀地区与一次排放密切相关的化学组分下降更为明显,高于二次无机组分的下降幅度。

(3) 2013~2015年观测期间,中国京津冀、长三角、珠三角和成渝地区的分级粗、细颗粒物浓度均呈下降趋势,且分级粗颗粒物的下降率显著高于细颗粒物;并随着环境空气质量的改善, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 的细粒径段峰值向更细粒径段迁移,表明污染减轻会对各化学组成的粒径分布特征造成一定程度影响。

(4) 总体上看, 中国环境空气质量形式依然严峻, 不同区域对于 $\text{PM}_{2.5}$ 的控制力度进程不平衡, 表现在不同区域中一次排放密切相关的化学组分与二次无机组分的变化幅度差异明显. 特别是随着控制 $\text{PM}_{2.5}$ 污染力度的增强, 治理标准的提升, 对于加强 $\text{PM}_{2.5}$ 前体物的管控也显得尤为重要.

参考文献

- 王跃思, 姚利, 王莉莉, 刘子锐, 吉东生, 唐贵谦, 张军科, 孙扬, 胡波, 辛金元. 2014. 2013年元月中国中东部地区强霾污染成因分析. 中国科学: 地球科学, 44: 15–26
- 中国工程院. 《大气污染防治行动计划》实施情况中期评估报告(公布稿). http://www.cae.cn/cae/html/main/col96/2016-07/05/20160705161134200910514_1.html, 2016-07-05/2019-02-01
- 中国气象局. 2018. 中国气候公报(2017年). 北京: 气象出版社
- 中华人民共和国生态环境部. 2017中国生态环境状况公报. 2018-05-22/2019-03-01
- 中华人民共和国生态环境部. 2013a. 环境空气颗粒物(PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$)连续自动监测系统技术要求及检测方法HJ653-2013. 北京: 中国环境科学出版社
- 中华人民共和国生态环境部. 2012. 环境空气质量标准GB3095-2012. 北京: 中国环境科学出版社
- 中华人民共和国生态环境部. 2013b. 环境空气质量评价技术规范(试行). 北京: 中国环境科学出版社
- Brook J R, Dann T F, Burnett R T. 1997. The relationship among TSP, PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$, and inorganic constituents of atmospheric particulate matter at multiple canadian locations. *J Air Waste Manage Assoc*, 47: 2–19
- Delfino R J, Sioutas C, Malik S. 2005. Potential role of ultrafine particles in associations between airborne particle mass and cardiovascular health. *Environ Health Perspect*, 113: 934–946
- Eldred R A, Cahill T A, Floccini R G. 1997. Composition of $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} aerosols in the IMPROVE network. *J Air Waste Manage Assoc*, 47: 194–203
- Gehrig R, Buchmann B. 2003. Characterising seasonal variations and spatial distribution of ambient PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ concentrations based on long-term swiss monitoring data. *Atmos Environ*, 37: 2571–2580
- Gomišček B, Hauck H, Stopper S, Preining O. 2004. Spatial and temporal variations of PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$, PM_{10} and particle number concentration during the AUPHEP—Project. *Atmos Environ*, 38: 3917–3934
- Houthuijs D, Breugelmans O, Hoek G, Vaskövi É, Miháliková E, Pastuszka J S, Jirík V, Sachelarescu S, Lolova D, Meliefste K, Uzunova E, Marinescu C, Volf J, de Leeuw F, van de Wiel H, Fletcher T, Lebrete E, Brunekreef B. 2001. PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ concentrations in Central and Eastern Europe: Results from the Cesar study. *Atmos Environ*, 35: 2757–2771
- Liu Z R, Gao W K, Yu Y C, Hu B, Xin J Y, Sun Y, Wang L L, Wang G H, Bi X H, Zhang G H, Xu H H, Cong Z Y, He J, Xu J S, and W Y S. 2018. Characteristics of $\text{PM}_{2.5}$ mass concentrations and chemical species in urban and background areas of China: Emerging results from the CARE-China network. *Atmos Chem Phys*, 18: 8849–8871
- Malm W C, Schichtel B A, Pitchford M L, Ashbaugh L L, Eldred R A. 2004. Spatial and monthly trends in speciated fine particle concentration in the United States. *J Geophys Res*, 109: D03306
- Pope III C A, Dockery D W. 2006. Health effects of fine particulate air pollution: Lines that connect. *J Air Waste Manage Assoc*, 56: 709–742
- Ramanathan V, Crutzen P J, Kiehl J T, Rosenfeld D. 2001. Aerosols, climate, and the hydrological cycle. *Science*, 294: 2119–2124
- Tang G Q, Zhao P S, Wang Y H, Gao W K, Cheng M T, Xin J Y, Li X, and W Y S. 2017. Mortality and air pollution in Beijing: The long-term relationship. *Atmos Environ*, 150: 238–243
- Tao J, Zhang L M, Cao J J, and Z R J. 2017. A review of current knowledge concerning $\text{PM}_{2.5}$ chemical composition, aerosol optical properties and their relationships across China. *Atmos Chem Phys*, 17: 9485–9518
- Tian S L, Pan Y P, Wang Y S. 2016. Size-resolved source apportionment of particulate matter in urban Beijing during haze and non-haze episodes. *Atmos Chem Phys*, 16: 1–19
- Tian S, Pan Y, Liu Z, Wen T, Wang Y. 2014. Size-resolved aerosol chemical analysis of extreme haze pollution events during early 2013 in urban Beijing, China. *J Hazard Mater*, 279: 452–460
- Wang Y Q, Zhang X Y, Sun J Y, Zhang X C, Che H Z, Li Y. 2015. Spatial and temporal variations of the concentrations of PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ and PM_1 in China. *Atmos Chem Phys*, 15: 13585–13598
- Watson J G. 2002. Visibility: Science and regulation. *J Air Waste Manage Assoc*, 52: 628–713
- Xin J Y, Wang Y S, Pan Y P, Ji D S, Liu Z R, Wen T X, Wang Y H, Li X R, Sun Y, Sun J, Wang P C, Wang G H, Wang X M, Cong Z Y, Song T, Hu B, Wang L L, Tang G Q, Gao W K, Guo Y H, Miao H Y, Tian S L, and W L. 2015. The campaign on atmospheric aerosol research network of China: CARE-China. *Bull Amer Meteorol Soc*, 96: 1137–1155
- Xu W, Liu L, Cheng M M, Zhao Y H, Zhang L, Pan Y P, Zhang X M, Gu B J, Li Y, Zhang X Y, Shen J L, Lu L, Luo X S, Zhao Y, Feng Z Z, Jeffrey L C J, Zhang F S, and L X J. 2018. Spatial-temporal patterns of inorganic nitrogen air concentrations and deposition in eastern China. *Atmos Chem Phys*, 18: 10931–10954

- Yang F, Tan J, Zhao Q, Du Z, He K, Ma Y, Duan F, Chen G, Zhao Q. 2011. Characteristics of $\text{PM}_{2.5}$ speciation in representative megacities and across China. *Atmos Chem Phys*, 11: 5207–5219
- Zhang H F, Wang S X, Hao J M, Wang X M, Wang S L, Chai F H, and L. M. 2016. Air pollution and control action in Beijing. *J Cleaner Prod*, 112: 1519–1527
- Zhang Q, He K, Huo H. 2012. Policy: Cleaning China's air. *Nature*, 484: 161–162
- Zhang Y L, Cao F. 2015. Fine particulate matter ($\text{PM}_{2.5}$) in China at a city level. *Sci Rep*, 5: 14884

(责任编辑: 王体健)