

https://doi.org/10.3799/dqkx.2018.422



# 大气颗粒物理化特征和影响效应的研究进展及展望

邵龙义<sup>1</sup>, 王文华<sup>1</sup>, 幸娇萍<sup>1</sup>, 李卫军<sup>2</sup>, 牛红亚<sup>3</sup>, 侯聪<sup>4</sup>, 杨书申<sup>5</sup>

1. 中国矿业大学地球科学与测绘工程学院和煤炭资源与安全开采国家重点实验室, 北京 100083

2. 浙江大学地球科学学院, 浙江杭州 310027

3. 河北工程大学地球科学与工程学院, 河北邯郸 056000

4. 河北经贸大学旅游学院, 河北石家庄 056061

5. 中原工学院能源与环境学院, 河南郑州 450007

**摘要:** 大气颗粒物, 尤其是细颗粒物  $PM_{2.5}$ , 是有毒和有害物质的载体, 对人体健康具有重要的影响, 同时大气颗粒物具有吸湿性、光学吸收和散射能力以及云凝结核活性等, 对环境和气候变化具有重要的作用, 大气颗粒物进一步的长距离输送还会对区域和全球地球化学循环产生重要影响。总结了当前大气颗粒物的物理化学特征研究进展, 分析了离线和在线分析技术在大气颗粒物主要组分检测中的应用, 阐述了大气颗粒物源解析技术的应用现状, 以及由于大气颗粒物污染对环境、气候、人体健康和地球化学循环等产生的影响, 最后展望未来大气颗粒物研究的重点问题。

**关键词:** 大气颗粒物; 理化特征; 研究进展; 源解析; 健康效应; 环境地质。

中图分类号: P57

文章编号: 1000-2383(2018)05-1691-18

收稿日期: 2017-08-17

## Physicochemical Characteristics and Effects of Airborne Particles: Research Progress and Prospects

Shao Longyi<sup>1</sup>, Wang Wenhua<sup>1</sup>, Xing Jiaoping<sup>1</sup>, Li Weijun<sup>2</sup>, Niu Hongya<sup>3</sup>, Hou Cong<sup>4</sup>, Yang Shushen<sup>5</sup>

1. State Key Laboratory of Coal Resources and Safe Mining and College of Geoscience and Surveying Engineering, China University of Mining & Technology, Beijing 100083, China

2. School of Earth Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

3. School of Earth Science and Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056000, China

4. School of Tourism, Hebei University of Economics and Business, Shijiazhuang 056061, China

5. School of Energy and Environment, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450007, China

**Abstract:** Airborne particulate matter, especially the fine particles  $PM_{2.5}$ , is an important component of ambient air. Airborne particles have serious impacts on human health due to their association with toxic matters. They can also exert important effects on environment and climate through hygroscopic growth, cloud condensation nuclei activity and light absorption and scattering. The long range transport of particulate matter can affect the regional and global geochemical cycle. In this paper, physical and chemical characteristics of airborne particles are discussed and the on-line and off-line analytical techniques are introduced. In addition, application of source apportionment methods has been evaluated and the effects of airborne particles on environment, climate, human health, and global geochemical cycle have been expounded. Finally, the research prospect of airborne particles is presented.

**Key words:** airborne particle; physicochemical characteristics; research progress; source apportionment; health effect; environmental geology.

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(Nos.41571130031,41375145); 国家重点基础研究发展计划(973计划)项目(No.2013CB228503); 河北省自然科学基金项目(No.D2016402120)。

**作者简介:** 邵龙义(1964-), 男, 教授, 主要从事沉积学和大气环境研究工作。ORCID: 0000-0001-9975-6091. E-mail: ShaoL@cumtb.edu.cn

**引用格式:** 邵龙义, 王文华, 幸娇萍, 等, 2018. 大气颗粒物理化特征和影响效应的研究进展及展望. 地球科学, 43(5): 1691-1708.

大气颗粒物是指分散在大气中的所有固态或液态的颗粒,依来源可分为自然来源大气颗粒物和人为来源大气颗粒物。其中,PM<sub>10</sub>是指环境空气中空气动力学当量直径小于或等于 10 μm 的颗粒物,也称为可吸入颗粒物;PM<sub>2.5</sub>是指环境空气中空气动力学当量直径小于或等于 2.5 μm 的颗粒物,又称为细颗粒物(环境空气质量标准,GB3095-2012);PM<sub>1</sub>是指环境空气中空气动力学当量直径小于或等于 1 μm 的颗粒物,又称为超细颗粒物。虽然大气颗粒物在全球大气中只占很小的比例,但由于它能对环境、气候、人类健康以及全球地球化学循环产生重要影响而越来越受到重视(邵龙义等,2005;He *et al.*,2012;Chen *et al.*,2013;Li *et al.*,2016a;Wang *et al.*,2016)。当大量的纳米—微米级的颗粒物被排放到空气中,其数量超过大气循环能力和容量承载度时,颗粒物的浓度就会持续增加,在静稳天气下,极易出现大范围的雾—霾事件。我国的大气污染已经从 20 世纪 80 年代的点源污染发展到 90 年代的城市污染,21 世纪已经开始演变为区域型和复合型的大气污染(Chan and Yao,2008)。近年来,我国城市雾—霾污染事件频繁发生,京津冀及周边地区 PM<sub>2.5</sub> 浓度爆发性增长(Wang *et al.*,2014),引起了社会各界的高度关注。这些纳米—微米尺度的大气颗粒物对环境、气候和人体健康等都具有重要的作用,这些作用取决于大气颗粒物的物理化学性质。

本文分析总结了大气颗粒物的物理性质(如吸湿性、云凝结核活性、质量浓度、数浓度、粒度分布、聚集特性和形貌等)以及主要化学组分特征(包括离子组成、元素成分、有机碳、元素碳和一些分子水平的有机物等)的研究进展,同时针对不同组分和性质的检测方法展开论述。在此基础之上,对大气颗粒物的源解析方法进行阐述,最后讨论了由于大气颗粒物的排放对环境、气候、人体健康和地球化学循环造成的影响,以期推动大气颗粒物研究技术的发展。

## 1 大气颗粒物的物理化学性质及分析方法

### 1.1 大气颗粒物的吸湿性和云凝结核活性

大气颗粒物的吸湿性是指当周围环境的相对湿度增加时大气颗粒物的吸水能力。颗粒物的吸湿性对能见度和云的形成具有重要的作用,因此对区域或全球气候变化具有重要影响(Chen *et al.*,2012a;

Lei *et al.*,2014),同时吸湿性还能影响颗粒物表面的非均相化学反应速率(Liu *et al.*,2014a)。研究大气颗粒物的吸湿性主要应用吸湿性串联差分电迁移率粒径分析仪(H-TDMA;王宗爽等,2013;Liu *et al.*,2014a)。大气颗粒物吸湿性可用吸湿性生长因子  $HGF = D_{RH}/D_d$  表示,其中  $D_{RH}$  和  $D_d$  分别为某一相对湿度下颗粒物吸湿后和干粒子的粒径(Wu *et al.*,2017),通常来说,颗粒物的 HGF 呈现出城市背景点高于城市观测点的分布特征,在城市观测点呈现出夏季高、冬季低(王宗爽等,2013),白天高、晚上低的分布特征(Liu *et al.*,2014a)。因受到开尔文效应的影响,相同化学组分的颗粒物 HGF 会随着粒径的减小而降低(王渝等,2017),Petters and Kreidenweis(2007)基于 Köhler 理论,提出用一个与相对湿度和粒径无关的单一参数  $\kappa$  来表征颗粒物的吸湿性,总的来说,城市点的  $\kappa$  值约为 0.1~0.3,乡村点的  $\kappa$  值约为 0.15~0.4,乡村点比城市点偏高(王渝等,2017)。北京市夏季的观测表明, $\kappa$  与  $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$  和  $NH_4^+$  质量浓度具有较强的相关性,当颗粒物粒径小于 100 nm 时和水溶性有机碳的浓度具有较高的相关性(Liu *et al.*,2014a)。大气颗粒物的吸湿性和云凝结核(Cloud Condensation Nuclei,CCN)活性具有密切的关系,CCN 能够间接影响气候效应,不同粒径和化学组成的颗粒物具有不同的吸湿性,从而具有不同的 CCN 活性(Lei *et al.*,2014;Ma *et al.*,2016)。对 CCN 数浓度的检测通常用云凝结核计数器 Cloud Condensation Nuclei Counter,CCNC)。在新粒子生成事件中,会有大量的 CCN 生成(陈晨等,2014),但是以无机离子为主和以有机物为主的新粒子生成事件会具有不同的 CCN 生成特性(Ma *et al.*,2016)。

### 1.2 大气颗粒物的浓度及粒径分布

大气颗粒物的质量浓度是颗粒物的重要性质,最新的《环境空气质量标准》(GB3095-2012)首次将 PM<sub>2.5</sub> 质量浓度纳入空气质量评价体系,是反映空气质量的指标之一。大气颗粒物质量浓度监测方法包括滤膜称重法和自动监测方法,滤膜称重法是大气颗粒物质量浓度的基本监测方法,可根据采集目的选用玻璃纤维滤膜、石英滤膜等无机滤膜或聚氯乙烯滤膜等有机滤膜,滤膜对 0.3 μm 标准粒子的截留效率不低于 99%,对于 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 的检测,两次滤膜恒重后质量之差分别小于 0.40 mg 和 0.04 mg 为满足恒重要求(环境空气 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 的测定重量法,HJ618-2011),滤膜称重的优点在于称重后的滤膜可

用于其化学组分的监测,目前国内外对大气颗粒物质量浓度的自动监测方法主要有微震荡天平法 (TEOM) 和  $\beta$  射线法 (Zhao *et al.*, 2013b; Ji *et al.*, 2016). TEOM 法的原理是在膨胀系数很小的石英锥形管上加上滤膜后,此锥形元件形成一个固有的震荡频率,当颗粒物聚集在滤膜上时,系统的震荡频率会发生变化,通过测定震荡频率的变化可计算出聚集在滤膜上的颗粒物的质量,进而计算出颗粒物的质量浓度; $\beta$  射线法原理是同位素  $^{14}\text{C}$  放射源的原子核在发生  $\beta$  衰变时会放射出  $\beta$  粒子,当粒子穿过一定厚度的吸收物质时,其强度随着吸收层厚度的增加而减弱,通过盖革计数器测量采样前后  $\beta$  射线的强度变化,可计算出颗粒物的质量浓度 (解淑艳等, 2013). 整体而言,我国北方城市的空气污染要比南方严重,约高出 40% (Song *et al.*, 2017), 尤其是在冬季,这可能与北方污染源的排放特征、地形和气候等有关 (He *et al.*, 2017). 据北京市环保局公布的环境状况公报显示, 2012—2016 年北京市  $\text{PM}_{2.5}$  质量浓度年均值分别为  $109.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $89.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $85.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $80.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$  和  $73.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 是我国环境空气质量二级标准 (GB3095-2012) 年均值  $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$  的 2~3 倍, 说明北京市大气  $\text{PM}_{2.5}$  污染严重, 同时  $\text{PM}_{2.5}$  的年均值不断下降, 说明近年来我国空气质量有改善的趋势. 北京市大气颗粒物  $\text{PM}_{2.5}$  质量浓度的变化具有明显的季节特征 (Lang *et al.*, 2017), 如图 1 所示, 对 2000—2015 年北京市大气颗粒物质量浓度分析发现,  $\text{PM}_{2.5}$  质量浓度一般是冬季较高, 夏季较低. Fontes *et al.* (2017) 研究表明, 北京市大气  $\text{PM}_{2.5}$  的小时浓度变化具有明显的单峰分布特征, 并且在秋冬季的峰值比春季和夏季更加明显, 秋冬季的峰值主要出现在夜间的 21:00~24:00, 而春夏季的峰值主要出现在早上的 8:00 左右, 这可能与不同季节污染源的排放和大气边界层高度的变化有关.

大气颗粒物在空气中滞留的时间、传输距离等都和颗粒物的粒径有关, 因此粒径谱的监测对环境、气候和人体健康都具有重要意义, 基于大气颗粒物粒径的数浓度是检验空气洁净程度的重要指标之一 (Wu *et al.*, 2008). 对气溶胶的数浓度和粒径谱进行观测的仪器很多, 如宽范围颗粒物粒径谱仪 (Wide-range Particle Spectrometer, WPS)、空气动力学粒径谱仪 (Aerodynamic Particle Sizer, APS) 和扫描电迁移率颗粒物粒径谱仪 (Scanning Mobility Particle Sizers, SMPS) 等. 北京市大气颗粒物的数浓度—粒径谱分布在核模态 (3~20 nm)、爱根模态 (20~

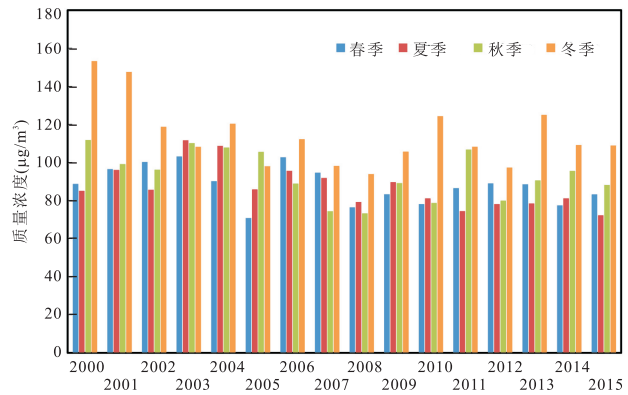


图1 2000—2015年北京市  $\text{PM}_{2.5}$  质量浓度季节变化特征  
Fig.1 Seasonal variations of  $\text{PM}_{2.5}$  mass concentrations in Beijing during 2000—2015

据 Lang *et al.* (2017)

100 nm)、积聚模态 (0.1~1  $\mu\text{m}$ ) 和粗模态 (1~10  $\mu\text{m}$ ) 4 种模态中, 对应数浓度分别为 9 000 个/ $\text{cm}^3$ 、15 900 个/ $\text{cm}^3$ 、7 800 个/ $\text{cm}^3$  和 7 个/ $\text{cm}^3$  (Wu *et al.*, 2008), 在北京郊区背景点的分布为 3 610 个/ $\text{cm}^3$ 、4 430 个/ $\text{cm}^3$ 、3 470 个/ $\text{cm}^3$  和 2 个/ $\text{cm}^3$  (Shen *et al.*, 2011), 说明北京城市站点颗粒物浓度远高于乡村站点, 大气中颗粒物的粒径—数量分布主要集中在小于 1  $\mu\text{m}$  的范围内, 尤其在爱根模态数量最多. 对济南市大气颗粒物 (10~500 nm) 研究表明, 冬季颗粒物的数浓度高于夏季, 分别为 17 387 个/ $\text{cm}^3$  和 10 685 个/ $\text{cm}^3$  (Gao *et al.*, 2007).

随着自动化及信息技术的迅速发展, 大气颗粒物质量浓度监测方法已经由以人工采样和实验室分析为主, 向自动化、智能化和网络化为主的监测方向发展; 由较窄领域监测向全方位领域监测的方向发展. 监测仪器逐步向高质量、多功能、集成化、自动化、系统化和智能化的方面发展.

### 1.3 大气颗粒物化学组成特征

研究表明, 二次无机颗粒物在我国北方  $\text{PM}_{2.5}$  中所占比例在近年来持续增高 (He *et al.*, 2012; Huang *et al.*, 2014), 无机水溶性离子主要包括  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  等, 以  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$  等为主. 基于膜采样的离子分析通常用离子色谱 (Ion Chromatography, IC) 进行检测 (Mohsenbandpi *et al.*, 2017), IC 技术简单、成本低, 能够通过一次进样分析多种离子, 但离线的滤膜采样存在不稳定组分 (如  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) 的丢失问题. 在线的水溶性离子检测通过蒸汽喷射大气颗粒物捕集装置获得连续或准连续液化后的样品, 再进行阴、阳离子色谱仪水溶性组分的在线分



析,检测无机水溶性离子的浓度,如大气颗粒物快速捕集系统(RCFP)与 IC 连用,可连续测量大气中无机水溶性离子的浓度(Ji *et al.*, 2016).大量的研究表明,无机水溶性离子是 PM<sub>2.5</sub>的重要组成部分,占 PM<sub>2.5</sub>质量浓度的 14%~49%,在重污染期间甚至超过 55%,并且在相对湿度较高的环境下,无机水溶性离子的浓度会迅速增加,短时间内引起雾—霾事件;北京市大气颗粒物中的无机水溶性离子以 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>为主,其含量超过无机水溶性离子的 70%,甚至可达到 90%以上(Zhao *et al.*, 2013b; Gao *et al.*, 2015; Tian *et al.*, 2015; Yang *et al.*, 2015, 2016, 2017b; Liu *et al.*, 2017; Ma *et al.*, 2017a; Xu *et al.*, 2017).

大气颗粒物的元素组分,尤其是重金属,对人体健康具有重要的影响,尤其是 Cd、CS、Rb、Zn、Be 和 Bi 等具有较高的氧化能力(Shao *et al.*, 2017b).目前对大气颗粒物无机元素组成检测的主要方法有电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)、X 射线荧光光谱法(XRF)和原子吸收光谱法(Atomic Absorption Spectroscopy, AAS).ICP-MS 和 ICP-AES 具有较高的灵敏度和较宽的线性范围,能够同时分析多种元素组分,ICP-MS 的检测限更低,适合多种痕量组分同时分析,缺点是仪器价格高,分析成本大(刘珠丽等,2013);XRF 不需要预处理样品,可减少样品的污染和损失,但是其灵敏度较低,很难测出比钾轻的元素;AAS 操作简便,但每次只能测一种元素(谈静等,2014);此外还有原子荧光法(Atomic Fluorescence Spectrometry, AFS)、中子活化法(Instrumental Neutron Activation Analysis, INAA)等其他测量大气中无机元素的方法(汪玉洁等,2015).研究表明,我国城市大气中地壳源的无机元素(Al、Si、Ca、Mg 和 Fe)约占 PM<sub>2.5</sub>的 11%~16%(Chan and Yao, 2008),As、Ca、Fe、Mg、Na 和 Ti 等易富集于粒径较大的粗粒子,而人为污染源如 V、Pb 和 Zn 等易富集于粒径较小的细粒子(Fang *et al.*, 2005).我国城市大气中 As、Cd、Cr、Mn、Ni 和 Pb 的含量分别为 27.7 ng/m<sup>3</sup>、14.1 ng/m<sup>3</sup>、60.9 ng/m<sup>3</sup>、220 ng/m<sup>3</sup>、37.5 ng/m<sup>3</sup> 和 290 ng/m<sup>3</sup>,超过了我国《环境空气质量标准》(GB3095-2012)中规定的重金属年均标准限值(邹天林等,2015),这与 Zhang *et al.*(1998)的研究结果比较相似(Pb 为 250 ng/m<sup>3</sup>,Cd 为 10 ng/m<sup>3</sup>).我国北方城市(大连)春季受沙尘影响较大,Mg、Al、Ca、Mn 和 Fe 的含量是南方城市(厦门)的

2.6~12 倍,但是厦门重金属的含量占颗粒物总数的 13.9%~17.9%,而大连只占到 5.5%~9.3%,说明厦门重金属污染相对严重(Ma *et al.*, 2017b).对北京、天津和石家庄三市大气颗粒物中无机元素的浓度特征研究表明:Al、Ca、Fe、Mg、Ti、Ba 和 Sr 等元素在春季和秋季含量较高,主要是当地或远距离传输的地表来源;重金属元素 Zn、Pb、Mn、Cu、Cr 和 As 等总含量为 0.631 4~1.166 7 μg/m<sup>3</sup>,处于较高的浓度水平,尤其是 Zn(0.27~0.85 μg/m<sup>3</sup>)和 Pb(0.15~0.43 μg/m<sup>3</sup>)的含量最高(Zhao *et al.*, 2013b).北京市大气颗粒物中 Zn 和 Pb 的含量在 APEC 期间有明显的减少,分别为 0.132 μg/m<sup>3</sup> 和 0.047 μg/m<sup>3</sup>(Yang *et al.*, 2016).

碳质颗粒是大气颗粒物的重要组成部分,通常可分为 3 类,包括有机碳(Organic Carbon, OC)、元素碳(Elemental Carbon, EC)和碳酸盐(Carbonate Carbon, CC).CC 的含量远小于 OC 和 EC,且多富集在粗粒子上,故一般被忽略(薛瑞等,2017).OC 和 EC 的界定与分析方法有关,该方法是一种基于仪器的测量方法(Ji *et al.*, 2016),通常是以某一加热温度为分割点,将低于此温度的惰性气体条件下挥发氧化的碳视为有机碳,将高于该温度下有氧环境中挥发氧化的碳视为元素碳.对 OC/EC 进行检测最常用的方法包括热氧化法和热光法.热氧化法的检测原理是根据碳质气溶胶中不同组分的挥发性不同进行测定;热光法本质上包括热氧化和光学校正两部分,依据光学校正的测定原则分为热—光透射法和热—光反射法,分别对应美国 Sunset 实验室和沙漠所(Desert Research Institute, DRI)的 OC/EC 分析仪.目前商品化的在线碳质气溶胶分析仪可实现实时在线监测 OC/EC 浓度,如 Sunset Lab 公司的 OC/EC 在线分析仪等.EC 是大气中的主要吸光物质,可以借助光学原理进行检测,如单颗粒黑碳光度计和多波段黑碳仪等(兰紫娟等,2011).EC 又可称为黑碳(Black Carbon, BC),在实际应用中,BC 和 EC 经常不做区分.北京市大气碳质颗粒小时质量浓度可达 123.2 μg/m<sup>3</sup>,OC 的平均质量浓度为 9~32 μg/m<sup>3</sup>,EC 的平均质量浓度为 1.9~7.5 μg/m<sup>3</sup>;碳质颗粒质量浓度可达到北京市大气颗粒物的 11%~35%,OC 的质量浓度在秋冬季明显高于春季和夏季,可能是受当地燃煤和大气边界层等的影响(Zhang *et al.*, 2013; Zhao *et al.*, 2013a, 2013b; Tian *et al.*, 2015; Ji *et al.*, 2016; Xu *et al.*, 2017);OC 除一次污染源的直接排放外,还可以在大气中

通过化学反应形成二次有机碳(SOC),SOC占OC平均质量浓度的16%~37%,是大气污染物的主要成分之一(Huang *et al.*, 2014),而EC只来自于一次污染物的排放,所以OC和EC的比值能够大体反映出大气中SOC所占OC的比重,一般认为不同排放源的OC和EC具有不同的比值,很难界定一次源排放的OC和EC的比值,通常用观测期间最小的比值 $(OC/EC)_{\min}$ 作为一次污染源排放的临界值,来计算SOC的含量(Ji *et al.*, 2016; Ma *et al.*, 2017a),由于交通源昼夜之间存在差异,有些学者在计算SOC时,在夜间和白天应用不同的OC和EC比值作为临界值(郭松等, 2014)。

大气颗粒物的化学成分分析是20世纪60年代至今做得最多的研究之一,目前已知的大气颗粒物的化学成分包括无机成分、有机成分等,近年来大气颗粒物的微量重金属元素、碳元素、稀土元素、放射性元素以及同位素成分研究已受到重视.不同化学组分的颗粒物对气候、健康和大气能见度的影响亦不相同,这些影响还与化学成分在颗粒物内部和表面存在状态有关.此外,不同来源的颗粒物,其化学组成亦有不同,因此颗粒物的化学组成可用于进行颗粒物的来源分析。

#### 1.4 大气颗粒物的单颗粒特征

早期主要是借助光学显微镜对大气颗粒物中的粗粒子进行单颗粒分析,微电子技术的发展促进了大气颗粒物的单颗粒研究,大大提高了颗粒物的分析精度,可直接地观察纳米—微米级颗粒物的形貌、

粒径、混合状态和元素组成等信息。

目前主要的离线单颗粒分析方法有扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscopy, SEM)及能谱(Energy Dispersive X-ray Spectrometry, EDX)、透射电子显微镜(Transmission Electron Microscopy, TEM)及能谱(EDX)、扫描透射X射线显微成像(Scanning Transmission X-ray Microscopy, STXM)技术、原子力显微镜(Atomic Force Microscope, AFM)、纳米二次离子质谱(Nanometer-scale Secondary Ion Mass Spectrometer, Nano-SIMS)、飞行时间二次离子质谱(Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometer, TOF-SIMS)和质子诱导X射线荧光(Proton Induced X-ray Emission, PIXE)技术等(邵龙义等, 2005; Li *et al.*, 2016a; 幸娇萍等, 2016; Xing *et al.*, 2017). SEM-EDX适合大于100 nm的颗粒物,能够有效观测单颗粒的三维形貌特征和颗粒物表面的化学成分; TEM-EDX具有更高的分辨率,能够得到颗粒物的二维形貌特征和颗粒物的化学成分,能够直接观察单颗粒的形貌和混合状态(图2),其主要缺点为仪器价格昂贵,操作复杂,分析速度较慢; STXM图像的分辨率为35 nm,能谱的分辨率为100 nm,最适合于粒径大于100 nm的颗粒,优势在于对C和N元素的分析,缺点在于其应用了同步辐射技术,只能分析部分特征颗粒物,且无法进行大量的统计工作; AFM能够得到颗粒物的三维形貌,但是不能得到颗粒物的成分信息(Li *et al.*, 2016a); Nano-SIMS能够得到颗粒物的二维

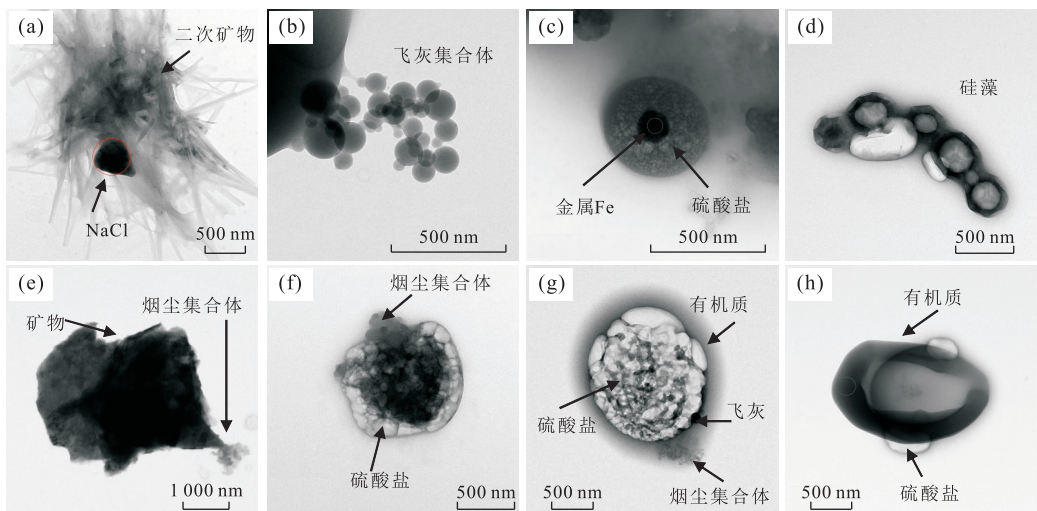


图2 透射电镜下大气颗粒物的单颗粒类型和混合状态

Fig.2 Morphologies and mixing states of individual particles in TEM images

a. NaCl 颗粒和矿物颗粒的混合; b. 飞灰集合体; c. 金属 Fe 和硫酸盐形成的核壳结构; d. 生物质颗粒; e. 矿物颗粒和烟尘集合体的混合; f. 烟尘集合体和硫酸盐的混合; g. 硫酸盐和有机质等形成的核壳结构; h. 硫酸盐和有机质混合, 据 Shao *et al.* (2017a)

形貌,可以提供单颗粒空间分辨率的离子簇分布特征,适合研究单颗粒的混合状态,尤其是有机物、硫酸盐和硝酸盐的混合特征,但因其仪器价格较高,同时需要进行大量的人工操作,不适合用于统计分析(Chen *et al.*, 2017); TOF-SIMS 不能获得颗粒物的形貌信息,只能获得颗粒物表面元素或者分子物种信息(Zhang *et al.*, 2016).

目前常规使用的分析方法主要有 TEM-EDX 和 SEM-EDX,它们能够将大气颗粒物分为不同的单颗粒类型,包括矿物颗粒、硫酸盐颗粒、有机颗粒、金属颗粒、烟尘集合体、飞灰、NaCl 颗粒和生物质颗粒等(图 2).对北京市雾-霾期间单颗粒分析发现,90%的矿物颗粒表面都会形成一层硝酸盐壳结构,大部分颗粒都是由两种或两种以上的颗粒类型混合在一起,并可进一步将颗粒物的混合类型分为 4 种不均匀混合和 1 种均匀混合(Li and Shao, 2009a, 2009b; Li *et al.*, 2016b).能谱显示重污染期间大部分矿物颗粒都含有一定的硫元素,说明这些颗粒都出现了一定的硫酸盐化现象,尤其是碱性矿物颗粒(王文华等, 2015);包良满等(2016)应用 micro-PIXE 分析了上海市某监测站点大气颗粒物中 S、Ca、Fe 等元素分布,也同样发现含 Ca 的碳质颗粒在大气中易发生硫化现象.应用 TOF-SIMS 对北京市重污染过程中不同粒径的气溶胶颗粒物表面化学成分的分析表明,二次颗粒在重污染过程中明显增加(Zhang *et al.*, 2016). Barkay *et al.* (2005) 应用 TEM 和 AFM 发现地中海上空的硫酸盐和硝酸盐矿物多呈圆柱体; Li *et al.* (2016b) 应用 Nano-SIMS 和 TEM 相结合的方法对大气颗粒物分析,确定了含碳颗粒和含硫颗粒的混合存在.

### 1.5 基于在线质谱仪的大气颗粒物理化特征

实时在线检测气溶胶的多种成分,获得大气气溶胶的质量浓度、粒径分布及其化学成分的高时间分辨率变化能够为解决大气污染问题提供重要的信息;能够实现多种化学组分综合在线分析的质谱技术,是大气科学领域的一次重要进步.目前在线气溶胶质谱仪主要有气溶胶质谱仪(Aerosol Mass Spectrometer, AMS)和气溶胶化学成分监测仪(Aerosol Chemical Speciation Monitor, ACSM)以及单颗粒气溶胶飞行时间质谱仪(Aerosol-time-of-flight Mass Spectrometer, ATOFMS)和我国研制的单颗粒气溶胶质谱仪(Single Particle Aerosol Mass Spectrometer, SPAMS)(Li *et al.*, 2017b). AMS 和 ACSM 主要监测  $1\ \mu\text{m}$  以下的细粒子,优势在于检

测挥发性或半挥发性颗粒物,如有机物、硫酸盐、硝酸盐、铵盐和氯化物等,因受热气化温度限制,不能检测难挥发性组分,如黑碳、粉尘和金属等(付怀于等, 2014). ACSM 的灵敏度较 AMS 低,也不能获取颗粒物化学组分的粒径分布信息(江琪等, 2013). 有机气溶胶(OA)除碳元素外还有部分氢、氧、氮等元素,有些学者在对 OA 进行计算时通常以 OC 乘以一个系数(周声圳, 2014),如 Ma *et al.* (2017a) 和 Zhang *et al.* (2017) 在对城市有机气溶胶进行估算时对 OC 乘以系数 1.6. AMS 和 ACSM 能够有效地检测大气细颗粒物中有机气溶胶的质量浓度,且具有明显的优势, SPAMS 和 ATOFMS 均采用空气动力学透镜聚焦进样,通过双激光测径系统以及双极飞行时间质量分析器实现对颗粒物动力学直径和化学组分的同时检测(Li *et al.*, 2011). SPAMS 检测的主要粒径范围为  $0.2\sim 2.5\ \mu\text{m}$ , ATOFMS 为  $0.1\sim 3.0\ \mu\text{m}$ , 而 Ultrafine ATOFMS 可获取  $50\sim 300\ \text{nm}$  的颗粒物粒径谱(蔡靖等, 2015). ATOFMS 和 SPAMS 的优势在于对单颗粒物和难挥发性的金属和黑碳等的分析,能够同时获得颗粒物的粒径统计信息.前人根据不同的分类方法,应用 AMS 和 ACSM 可将大气中的有机气溶胶分为不同的亚类,并进行源解析(Ji *et al.*, 2016; Sun *et al.*, 2016; Wu *et al.*, 2016),对北京市冬季大气超细颗粒物( $\text{PM}_{10}$ )的研究表明,北京市冬季大气超细颗粒物具有相似特征,其成分主要为有机物 OA, 大约占 60% 左右,其次为硫酸盐和硝酸盐,同时发现在相对湿度较大的情况下,硫酸盐的含量会明显增加(Sun *et al.*, 2013, 2016);应用 SPAMS 对广州市冬季大气颗粒物进行分析,并进行源解析工作,发现燃煤源、机动车和二次离子分别占 28.5%、17.8% 和 18.2% (Yang *et al.*, 2017a). 需要指出的是,在线质谱技术采用真空空气动力学进样系统,不能有效地传输和测量所有颗粒物;应用在线质谱技术检测大气气溶胶能够获得大量的样本信息,因此对数据处理软件具有较强的依赖性,且可能会产生误差.

### 1.6 实验模拟新粒子生成及老化机理

实验室模拟研究大气污染机理,能够实现对温度、湿度、光照、前体物浓度等因素的有效控制,对一次颗粒物老化和二次气溶胶生成的物理化学过程研究具有重要意义.在机动车尾气的二次气溶胶生成潜势研究中,发现在高浓度前体物和氧化环境下,光化学氧化生成大量二次有机气溶胶,其浓度远远超过一次排放的颗粒物的浓度,适应更高排放标准的



新型车辆相对于以往的老旧车辆具有较低的二次有机气溶胶的生成量(Zhao *et al.*, 2017).在生物质燃烧方面, Tiitta *et al.* (2016)探讨了木材燃烧排放的污染物在烟雾箱系统中的变化,包括二次有机气溶胶的生成和一次有机气溶胶在白天或夜间环境下的老化研究. Peng *et al.* (2016)应用烟雾箱对黑碳颗粒在老化过程中形貌和光学性质的变化进行了模拟实验,发现黑碳在老化过程中会出现两个不同的状态:颗粒首先从不规则的形状变成球形,此时颗粒的吸光性变化很小,然后颗粒会变的更为紧凑,此时颗粒的吸光性增强;在“甲苯+NO<sub>x</sub>+SO<sub>2</sub>”生成二次有机气溶胶潜势的研究中,发现酸度较高的城市空气作为母体的环境更有利于二次有机气溶胶的生成(Deng *et al.*, 2017).在二次硫酸盐生成的研究中发现,在NH<sub>3</sub>存在的中性环境下NO<sub>2</sub>造成的SO<sub>2</sub>液相氧化能促进硫酸盐的生成(Wang *et al.*, 2016);SO<sub>2</sub>能在某些矿物颗粒表面发生化学反应生成硫酸盐,但当NO<sub>2</sub>和矿物颗粒同时存在的情况下,SO<sub>2</sub>反应速率会大大增加,说明大气中的NO<sub>2</sub>等污染物的存在会减小大气中SO<sub>2</sub>的承载能力(He *et al.*, 2014).在种子气溶胶存在的情况下, Ge *et al.* (2017)对NO<sub>x</sub>存在的条件下丙烯转化成二次有机气溶胶进行了分析,发现在液滴状NaCl存在的条件下能增加其转化速率.烟雾箱实验目前也存在不足之处,如本底控制和壁效应很大程度上制约了其模型或机理评价的可靠性(刘腾宇, 2015),虽然烟雾箱采用惰性材料制成,但在实验模拟过程中不可避免地受到烟雾箱吸收、吸附或释放化学物质的影响,同时有些反应也可能在箱壁上发生,影响实验结果.

## 2 大气颗粒物源解析

源解析是对大气颗粒物的来源进行定性或定量研究的方法.大气颗粒物的来源复杂,充分掌握城市大气污染的主要来源特征,需要用到大气颗粒物的源解析技术.大气颗粒物的源解析技术可分为大气颗粒物源排放清单法、扩散模型和受体模型法(Zhang *et al.*, 2017).排放清单法是通过计算污染源的排放因子,估计区域内各种污染源的排放量,来识别该区域内对大气颗粒物有贡献的主要排放源;扩散模型法是从污染源角度出发,根据污染源的强度、地理资料以及气象资料来估算污染源对于大气颗粒物的贡献,其核心部分是大气扩散模型,用以模拟大气颗粒物的输送扩散以及扩散过程中经历的转化等

(Shi *et al.*, 2017);受体模型通过对环境空气和污染源的物理、化学性质的分析,定性识别对受体有贡献的污染源并定量确定各类污染源对受体的贡献率,受体模型被认为是最有价值的分析工具.下面重点讨论受体模型在源解析中的应用,主要有化学法、显微法和物理法.

### 2.1 化学法

化学质量平衡法(Chemical Mass Balance, CMB)的理论基础在于质量守恒,是美国环保署(United States Environmental Protection Agency, USEPA)推荐使用的源解析方法之一.化学质量平衡法的缺点在于需要不断更新排放源成分谱,技术难度高,工作量大,对排放源成分谱线性独立的要求也比较高(Zhang *et al.*, 2017; Zhou *et al.*, 2017).因子分析法(Factor Analysis, FA)是一种多元统计方法,将一些具有复杂关系的样品或变量归结为数量较少的几个综合因子,将多个变量转化为几个线性不相关的综合指标,用几个有代表性的因子说明众多变量所提取的主要信息(刘军等, 2017).因子分析法要求数据量大,其数据量越大越准确,在实际应用中有时解析出的载荷和成分谱为负值,与实际情况不相符.正定矩阵因子分析法(Positive Matrix Factorization, PMF)与FA模型相似,在受体成分谱已知而源成分谱未知的情况下推断源排放的类型,基于加权最小平方估计源成分谱和他们的贡献,是USEPA推荐的源解析模型,被广泛应用于污染物来源解析(Gao *et al.*, 2015; Sun *et al.*, 2016; Liu *et al.*, 2017).PMF的优点为分解矩阵中元素非负,解析结构更符合实际情况;缺点为没有提供确定合理因子个数 $P$ 的方法,因子数的选择会对解析结果产生影响,如果因子数过少,会把不同的污染源合并成一个,如果因子数过多,会将同一个污染源分为两个甚至更多实际上不存在的污染源.主成分分析(Principal Component Analysis, PCA)能够对大量的观测数据进行统计分析,在不损失原有数据中主要信息的前提下,对观测数据进行降维,从观测数据的相关系数矩阵出发,对所有数据起到控制作用的几个综合因子进行分析(Song *et al.*, 2006).Zhou *et al.* (2017)对京津冀、珠三角、长三角以及四川盆地等有机物研究表明其有机物主要来自机动车、燃煤、生物质燃烧、肉类烹制和天然气等.刘军等(2017)通过因子分析法对广东某燃煤电厂的研究表明广东某燃煤电厂周边的重金属Cd、Pb、As主要来自电厂燃煤,Ca、Mn、Al、Mg主要来自土壤扬尘.不

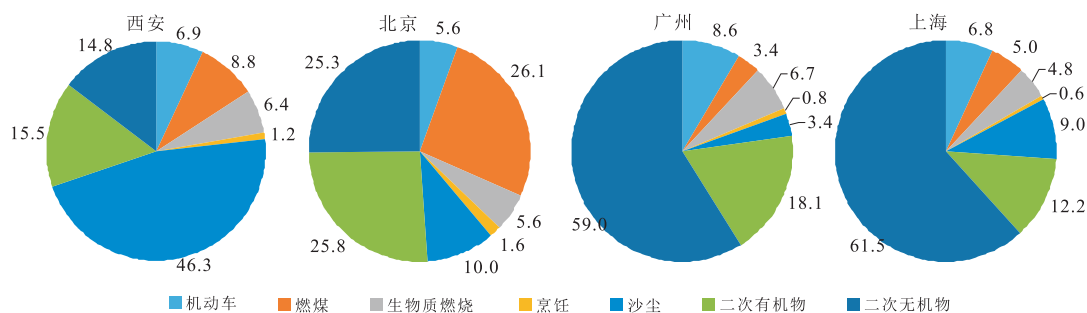


图 3 2013 年 1 月重污染期间不同污染源对 PM<sub>2.5</sub> 的贡献 (%)

Fig.3 Source apportionment of PM<sub>2.5</sub> during haze pollution in January, 2013

据 Huang *et al.* (2014)

同的污染源对我国南方城市和北方城市大气颗粒物的贡献有很大差别,我国南方城市以二次污染物和机动车排放为主,达 54%,远高于北方城市的 39%,而我国北方城市的燃煤源占 17%,远高于南方城市的 5% (Zhang *et al.*, 2017); 2013 年 1 月重污染期间,广州、上海和北京 3 城市中二次污染物所占比重达 51%~77% (图 3),其中西安受沙尘的影响,扬尘的含量较高,二次颗粒物的含量相对较低 (Huang *et al.*, 2014).此外,重污染过程中二次无机、有机成分比例与 PM<sub>2.5</sub> 浓度同步快速增长 (He *et al.*, 2012).

富集因子法 (Enrichment Factor, EF) 以污染元素浓度和参考元素浓度的比值与背景区中两者浓度比值的比率作为该元素的富集因子来定量评价污染程度与污染来源,其关键技术在于满足条件的参考元素的选择. Gao *et al.* (2015) 对北京市大气颗粒物研究表明, Be、Ca、Co、Fe、K、Mg、Na 的富集因子通常小于 10,说明了这些元素主要来自于自然源,而 As、Cd、Pb、S、Sb、Se 和 Zn 的富集因子大于 10,说明其主要是人为来源.

同位素示踪法的原理是在特定源中的稳定同位素组成一定,且具有分析结果精确稳定等优点,稳定同位素技术已经被广泛应用于污染物质的来源解析工作中.近年来,由于加速器质谱仪技术的快速发展,环境介质微量样品的 <sup>14</sup>C 测定技术在大气示踪物领域得到应用 (蓝先洪等, 2016; 孙雪松等, 2016), 广州冬季 PM<sub>2.5</sub> 中化石源对 EC 的贡献为 (71±9.8)% (Liu *et al.*, 2014b); 北京和广州市 PM<sub>2.5</sub> 中化石源对水溶性有机碳的贡献为 45%~72% (Zhang *et al.*, 2014); 刘军等 (2017) 通过 Pb 同位素示踪法研究表明某电厂周边的 Pb 污染物主要来自电厂燃烧所排放的烟尘. 魏英等 (2015) 对南京市北郊大气细粒子中硫酸盐的硫和氧同位素研究表明该区域大气中硫同位素主要受当地燃煤中硫的影

响,其次为远距离传输.

## 2.2 显微法

显微法是依据单颗粒的微观结构信息,判定颗粒物来源的一种方法.电子显微镜与能谱连用是最简单便捷的单颗粒表征技术,可根据来源将单颗粒分为不同的类型 (邵龙义等, 2005; Li *et al.*, 2016a). 赵承美等 (2015) 应用 SEM-EDX 对 2014 年元宵节期间北京市 PM<sub>2.5</sub> 分析发现单颗粒以烟尘集合体、矿物颗粒和飞灰颗粒为主,烟花爆竹的燃放使得矿物颗粒中 K 元素出现频率升高; 邵龙义和时宗波 (2003) 利用 FESEM 以及图像分析技术对北京市大气颗粒物的数量-粒度、体积-粒度分布研究发现北京市市区夏季大气颗粒物中烟尘、飞灰和矿物颗粒物的数量占 79%、3%、18%,而在郊区分别占 75%、13%和 12%; 2013 年 1 月京津唐地区重霾事件下气溶胶单颗粒类型主要有矿物颗粒、硫酸盐颗粒、金属氧化物、烟尘集合体、有机物、飞灰和少量的海盐 (NaCl),以矿物颗粒和硫酸盐颗粒为主 (王文华等, 2015); 在轻霾天气下我国华北地区大气颗粒物中含碳颗粒占 70%,通过对能谱分析发现 71% 的一次有机颗粒和燃煤有关,尤其是民用煤燃烧 (Chen *et al.*, 2017); Fan *et al.* (2016) 对香格里拉大气颗粒物分析后发现以矿物颗粒和二次生成的复杂颗粒为主,并应用后向轨迹分析,污染物主要来自缅甸的东北方向. 刘浪等 (2016) 应用 SPAMS 将北京市重污染过程中单颗粒分为不同种类,并发现以有机碳颗粒、高分子有机物和多环芳烃类颗粒为主.

## 2.3 物理法

物理法源解析中最常见的方法是 X 射线衍射技术 (XRD), XRD 能够对晶质矿物颗粒进行物相分析,它能有效地解析大气中颗粒物的矿物组成.研究表明,北京市的特大沙尘暴期间大气颗粒物的矿物主要成分为石英和粘土矿物,其次为斜长石、方解



石、钾长石、白云石、角闪石和石膏等(Shi *et al.*, 2005; Shao *et al.*, 2008). XRD 技术只能对矿物颗粒进行监测,同时对颗粒物的质量浓度和结晶程度都有一定的要求,适合对矿物颗粒含量较高的沙尘暴事件进行分析。

### 3 大气颗粒物的影响效应研究

#### 3.1 大气颗粒物的光学效应

颗粒物能够造成局部环境的恶化,影响人们的生产和生活,其中最明显的是对能见度的影响。除气象因素外,大气颗粒物对光的吸收和散射所产生的消光效应是造成能见度降低的主要原因,其中以细粒子的影响最大(Tsai, 2005),颗粒物对光的散射效应使得入射辐射强度减弱,以南京市为例,其散射系数对消光的贡献达 89.2%(何稼祺等, 2016),雾—霾天二次无机细粒子具有较强的散射效应(丁净等, 2015)。颗粒物对光的吸收效应则主要来自黑碳或含有黑碳的物质,EC 的消光效应在天津冬季大气颗粒物中达 73.5%(Xiao *et al.*, 2014),同时 EC 颗粒的形貌和混合状态等对其吸光性有很大的影响(Cappa *et al.*, 2012)。有机气溶胶(OA)、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$  和 EC 对宝鸡市消光系数的平均贡献率为 34.2%、30.0%、20.1%、9.2%(Xiao *et al.*, 2014),对天津市冬季消光系数的平均贡献率分别为 37.9%、19.9%、13.7%和 9.0%,雾—霾天二次无机盐对消光贡献最大,而清洁天 OA 对消光系数的贡献高于雾—霾天(丁净等, 2015; Tian *et al.*, 2015),在夏季对消光系数贡献最大的物种为二次无机盐(Xiao *et al.*, 2014)。

#### 3.2 大气颗粒物的气候效应

人为地持续对大气组分的改变能够影响到全球气候的变化,可分为直接和间接的气候效应,如图 4 所示,大量的人为源(如烟尘、有机物和硫酸盐等)和自然源(如沙尘和海盐粒子等)排放到空气中后会吸收和散射入射太阳辐射,改变地球—大气系统的能量平衡,直接影响气候;同时,这些颗粒物可以作为 CCN 改变云的光学特性和寿命,间接影响气候(Claquin *et al.*, 1998; 罗云峰等, 1998; Buseck and Pósfai, 1999)。

大气颗粒物辐射效应依赖于大气颗粒物的粒径大小、化学成分和表面结构特征等。不同的颗粒物的直接辐射效应不同,硫酸盐颗粒能使反射太阳辐射增加从而导致温度降低,对温室效应有一定的抵消作用

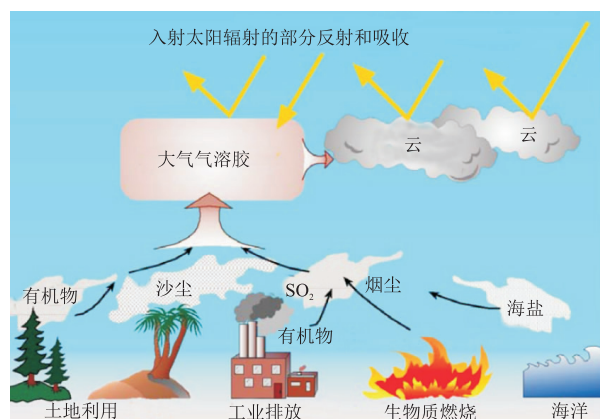


图 4 入射太阳辐射的气溶胶及云的反射和吸收

Fig.4 Optical reflection and absorption of aerosol and cloud under incoming solar radiation

据 Bates *et al.*(2006)

(王东东等, 2014);黑碳是主要的吸光粒子,对光的吸收量远远大于其他粒子,因吸光而造成的温室效应仅次于  $\text{CO}_2$ (Ramanathan and Carmichael, 2008)。海盐粒子是沿海城市大气颗粒物的重要组成部分,其在城市环境中迅速老化,对吸湿性和光的散射具有重要的影响(Li *et al.*, 2010; Adachi and Buseck, 2015)。

大气中的颗粒物通过吸湿增长成为 CCN 的能力与颗粒物的粒径以及化学成分等有关(Zieger *et al.*, 2017)。矿物颗粒因吸湿作用影响大气中的水循环和云的辐射,对气候效应具有重要作用,矿物颗粒表面的可溶性阳离子( $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$ )能和大气中的酸如  $\text{HNO}_3$  或  $\text{HCl}$  发生非均相反应,同时矿物颗粒的表面能为  $\text{SO}_2$  氧化成  $\text{H}_2\text{SO}_4$  提供场所,这些过程都会增加矿物颗粒的吸水性,从而可以成为 CCN(Karydis *et al.*, 2017);另一方面,当较大的矿物颗粒形成 CCN 后会和细小的颗粒争夺空气中的水分,减少过饱和度和云滴的形成(Morales and Nenes, 2014)。实验室和现场观测研究表明,有机颗粒的老化过程中会发生氧化,使其表面的亲水官能团增加,颗粒物吸湿性和云凝结核活性增加(Bougiatioti *et al.*, 2016; Slade *et al.*, 2017);烟雾箱模拟实验显示,大气中的  $\text{SO}_2$  能够促进某些有机气溶胶的生成同时增加其云凝结核活性(李时政等, 2015);部分矿物颗粒如  $\text{CaCO}_3$  具有较低的吸水能力,但当在空气中老化后形成  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  或  $\text{CaCl}_2$  后,吸湿能力变大,具有较强的 CCN 活性(Tang *et al.*, 2015)。

#### 3.3 大气颗粒物的全球地球化学循环

受大气循环的影响,许多污染物如重金属等可以被远距离传输,甚至可以达到北极,最后沉降在陆

地或海洋,影响到生物地球化学循环(Kirk and Gleason, 2015).据统计,每年大约有 1 000~3 000 Tg 的矿物颗粒被带入对流层(Andreae, 1995),大量的矿物颗粒能够被较强的地表风携带进入大气,并被远距离传输(Tobo *et al.*, 2010),改变陆地和海洋的生物地球化学进程,如源区大量的沙尘暴远距离输送会携带大量的生物营养物质如 Fe 等(Boyd and Ellwood, 2010),远距离传输的沙尘暴甚至可以被保存在冰核、洋底沉积物和泥炭中(Lambert *et al.*, 2008; Le Roux *et al.*, 2012; McGee *et al.*, 2013),在远距离传输的过程中,大气中的酸性气体如 SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>2</sub> 等和这些沙尘粒子发生非均相反应而被颗粒表面吸收,部分颗粒表面形成一层壳结构,沉降在地表(Li and Shao, 2009b).研究发现无论是地壳来源还是人为活动来源的金属元素,对北大西洋的输送量都远高于对南大西洋的输送量,反映了北半球污染物的大量输送;同时,Fe 和 Al 在海洋表面的溶解量有很大差别.海洋中的可溶性 Fe 具有生物可利用性,能够改变生物对 N 的固定.Li *et al.*(2017a)研究发现大气中的自然来源和人为来源的酸性物质能够加速 Fe 的溶解,近些年来由于燃煤电厂和工业生产等排放到大气中 Fe 的含量大大增加,加上大量的 SO<sub>2</sub> 等污染物排放到大气中,使得空气中可溶性 Fe 的含量增加,这些 Fe 被远距离传输到海洋环境中,使得海洋中生物可利用 Fe 的含量增加,改变生物活动.Moser *et al.*(1990)对南极颗粒物的研究表明,海盐颗粒物与其他无机酸性气体发生非均相化学反应,此过程可作为 S 和 N 沉降到冰川表面的一个途径.

### 3.4 大气颗粒物的健康效应

大气颗粒物的理化性质与人体健康影响密切相关,颗粒物的粒径越小,比表面积越大,吸附的有害物质、病毒和细菌就越多(Georgakakou *et al.*, 2016).评价大气颗粒物对人体健康的影响研究主要包括暴露评价、流行病学和毒理学研究.

PM<sub>2.5</sub>的流行病学研究主要内容是统计分析 PM<sub>2.5</sub>对人体健康的影响,该方法不能直接地证明 PM<sub>2.5</sub>与人体健康的因果关系;毒理学的方法是通过控制一定的实验条件进行分析,能够验证结论性的因果关系,但不能完全代表实际情况,对颗粒物进行毒理学研究可以验证流行病学研究的假说.暴露评价使用定义良好的定量模型(如多元受体模型)来描述各种因素之间的关系,从而找出暴露和计量反应之间的关系,是连接环境研究和流行病学及毒理学的桥梁.

流行病学调查表明,颗粒物的短期和长期的暴

露均会产生不良的健康效应:增加重病和慢性疾病的死亡率;使得呼吸系统及心脏系统疾病恶化,就诊人数增加;肺和免疫系统功能和结构的改变;癌症的患病率增加等(游燕和白志鹏, 2012).研究发现,上海市 PM<sub>2.5</sub>当日浓度每升高 10 μg/m<sup>3</sup>,心脑血管疾病的死亡率增加 0.87%(95%CI: 0.05%~1.69%)(顾怡勤和陈仁杰, 2017);从全国水平看,我国 PM<sub>10</sub>质量浓度每增加 10 μg/m<sup>3</sup>,死亡率增加 0.35%(95%PI: 0.13%~0.56%),但季节变化呈现双峰分布特征,以冬季和夏季的影响最高(Chen *et al.*, 2013);对中国 16 所城市长达 10 年的分析研究发现,PM<sub>10</sub>质量浓度和死亡率有显著的相关性,尤其是心血管病和呼吸系统疾病引发的死亡率(Chen *et al.*, 2012b).

毒理学实验又可分为活体方法和体外方法.活体方法通过控制实验条件,使实验动物吸入颗粒物,通过解剖,观察颗粒物对动物所造成的生理改变和病理变化,从而分析颗粒物对人体健康的影响.体外方法将活体细胞或组织置于测试环境中,通过活体细胞等的损伤程度来测定颗粒物的生物活性,常用的体外方法有溶血活性实验法(胡颖, 2016)、Ames 试验(芦静等, 2015)、微核试验(Micronuclei Test; 刘雪峰等, 2016)、染色体畸变试验(谈明光等, 2002)和质粒 DNA 评价法(Shao *et al.*, 2017b)等.目前毒理学的研究集中在颗粒物的有机提取物和颗粒物中有害元素等(胡颖, 2016),如 Shao *et al.*(2017b)用质粒 DNA 评价法对北京市全年大气颗粒物的氧化性损伤进行评价,发现在雾-霾天气或风速较小的情况下颗粒物具有更高的氧化能力,并发现与水溶性 Cd、CS、Rb、Zn、Be 和 Bi 等元素有较高的相关性.

暴露评价法一般采用微环境模型法、个体采样法、基于空气质量模型的人群暴露分析法、基于空间地理信息系统的模型法等来测量人体对于颗粒物的暴露(游燕和白志鹏, 2012).Hu *et al.*(2007)在天津市对交通警察在大气颗粒物 PAHs 暴露评价研究中,识别了重要的颗粒物 PAHs 暴露来源,并对交通警察的 PAHs 的暴露进行了定量来源解析.

## 4 展望

对大气颗粒物的研究已经成为大气科学的热点之一,目前已经取得了大量的研究成果,如对颗粒物不同组分的理化特性研究以及污染源解析已经取得一定的认识,但还存在一些问题,如对重污染天气的

形成过程和颗粒物发生、演变机制的研究主要集中在单一污染事件,还存在许多不确定因素;针对造成重污染天气  $PM_{2.5}$  爆发式增长的真正原因还不是十分清楚,在对一次排放源调研的同时,需要对微-纳米级二次超细颗粒物的成因机理深入研究,在今后的研究中需要注意以下问题:

(1)针对我国当前大气污染严重的形势,对大气的雾-霾事件重污染过程展开系统研究,分析霾颗粒的化学过程机理,加强对超细粒子  $PM_1$  及纳米级颗粒的观测,着重研究霾颗粒的基本物理性质及化学组成,探讨大气污染过程中二次反应过程及二次粒子生成机制,提出各类化学组分及矿物组分在霾形成过程中的耦合机制,查明致霾要素,提出优控对象和控制路径.在这方面,单颗粒分析方法可以提供单个颗粒的形貌及成分类型、化学成分的非均质性、内部混合状态等,对大气颗粒物的非均相化学反应可能会起到更加积极地作用.

(2)针对  $PM_{2.5}$  中有毒有害物质进行比较风险评估,研究大气颗粒物中有毒有害组分识别与溯源,开展颗粒物健康效应及毒理学研究,进行精细化暴露评价,对重点有毒有害污染物(如重金属、PAHs等)进行健康风险排序,加强流行病学调查,形成对大气重污染来源成因和人体健康影响更加全面和深入的科学结论.在颗粒物中有毒有害物质的研究方面,应重点分析颗粒物中的有毒有害元素的形态、分布、来源等情况,研究其在大气过程中的赋存、变化规律,研究有效减少、防止有毒有害颗粒物产生以及提出去除的措施;颗粒物健康效应及毒理学研究方面,分析不同类型及不同来源的颗粒物对人体健康的影响,结合毒理学试验分析颗粒物对人体健康效应的原因及机理,其中如质粒 DNA 评价等的体外方法应得到重视.

(3)深入大气颗粒物源解析的研究,在大气颗粒物扩散、变化机理研究的基础上,建立更加准确、精确的源解析模型,细化和完善重点行业动态排放清单和排放标准,确定对大气环境具有较大作用的敏感源,进行有效控制.进一步加强电子显微镜与能谱联用这一简单便捷的单颗粒表征技术对颗粒物源解析的研究,探索发展单颗粒显微法源解析的精确定量技术,建立系统的显微法源解析的理论和体系.

(4)加强大气颗粒物对气候效应的研究,探索颗粒物对气候的影响规律,深入探讨分析大气颗粒物的光学性质,研究不同颗粒类型对光的散射和吸收效应,探讨颗粒物对太阳辐射和全球热量平衡的影

响,分析研究不同类型大气颗粒物的吸湿性及非均相反应性能,评估不同颗粒类型的云凝结核活性.注意大气颗粒物气候效应的单颗粒分析,探索颗粒物对气候的影响规律.

(5)加强大气颗粒物设备仪器的研究,采取更先进、更精确的现代化分析方法,对大气颗粒物的物理化学性质、光学性质及影响等进行精细研究,以适应对大气颗粒物深入研究的需求.探索颗粒物样品采集、保存、处理、分析各过程的新技术、新方法,改进原有分析设备和方法,加强分析方法的标准化及自动化,降低、减少分析技术的门槛,推广普及颗粒物分析新技术,增强不同分析方法技术结果之间的可靠性、可比性,全面推进大气颗粒物研究的发展.

(6)探索学科交叉和融合,加强与数学、物理学、化学、地球科学、生命科学、信息科学等自然科学学科的结合,充分利用大数据等手段,全面、系统研究大气-颗粒物-气象-气候-健康相互之间的耦合关系,努力在理论层面探讨大气颗粒物的来源、变化、影响.

致谢:感谢匿名审稿专家提出的宝贵修改建议和意见!

## References

- Adachi, K., Buseck, P. R., 2015. Changes in Shape and Composition of Sea-Salt Particles upon Aging in an Urban Atmosphere. *Atmospheric Environment*, 100: 1 - 9. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.10.036>
- Andreae, M. O., 1995. Chapter 10—Climatic Effects of Changing Atmospheric Aerosol Levels. *World Survey of Climatology*, 16 (6): 347 - 398. [https://doi.org/10.1016/S0168-6321\(06\)80033-7](https://doi.org/10.1016/S0168-6321(06)80033-7)
- Bao, L. M., Liu, J. F., Lei, Q. T., et al., 2016. Investigation of Carbonaceous Airborne Particles by Scanning Proton Microprobe. *Environmental Science*, 37 (1): 1 - 9 (in Chinese with English abstract).
- Barkay, Z., Teller, A., Ganor, E., et al., 2005. Atomic Force and Scanning Electron Microscopy of Atmospheric Particles. *Microscopy Research and Technique*, 68 (2): 107 - 114. <https://doi.org/10.1002/jemt.20241>
- Bates, T., Scholes, M., Doherty, S., et al., 2006. IGAC Science Plan and Implementation Strategy IGBP Report 56. IG-BP Secretariat, Stockholm.
- Bougiatioti, A., Bezantakos, S., Stavroulas, I., et al., 2016. Biomass-Burning Impact on CCN Number, Hygroscopicity and Cloud Formation during Summertime in the Eastern Mediterranean. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16 (11): 7389 - 7409.



- <https://doi.org/10.5194/acp-16-7389-2016>
- Boyd, P. W., Ellwood, M. J., 2010. The Biogeochemical Cycle of Iron in the Ocean. *Nature Geoscience*, 3 (10): 675 — 682. <https://doi.org/10.1038/NGEO964>
- Buseck, P. R., Pösfai, M., 1999. Airborne Minerals and Related Aerosol Particles; Effects on Climate and the Environment. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 96 (7): 3372 — 3379. <https://doi.org/10.1073/pnas.96.7.3372>
- Cai, J., Zheng, M., Yan, C. Q., et al., 2015. Application and Progress of Single Particle Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometer in Fine Particulate Matter Research. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 43 (5): 765 — 774 (in Chinese with English abstract).
- Cappa, C. D., Onasch, T. B., Massoli, P., et al., 2012. Radiative Absorption Enhancements due to the Mixing State of Atmospheric Black Carbon. *Science*, 337 (6098): 1078 — 1081. <https://doi.org/10.1126/science.1223447>
- Chan, C. K., Yao, X., 2008. Air Pollution in Mega Cities in China. *Atmospheric Environment*, 42 (1): 1 — 42. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.09.003>
- Chen, C., Hu, M., Wu, Z. J., et al., 2014. Characterization of New Particle Formation Event in the Rural Site of Sichuan Basin and Its Contribution to Cloud Condensation Nuclei. *China Environmental Science*, 34 (11): 2764 — 2772 (in Chinese with English abstract).
- Chen, J., Zhao, C. S., Ma, N., et al., 2012a. A Parameterization of Low Visibilities for Hazy Days in the North China Plain. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12 (11): 4935 — 4950. <https://doi.org/10.5194/acp-12-4935-2012>
- Chen, R., Kan, H., Chen, B., et al., 2012b. Association of Particulate Air Pollution with Daily Mortality; The China Air Pollution and Health Effects Study. *American Journal of Epidemiology*, 175 (11): 1173 — 1181. <https://doi.org/10.1093/aje/kwr425>
- Chen, R., Peng, R. D., Meng, X., et al., 2013. Seasonal Variation in the Acute Effect of Particulate Air Pollution on Mortality in the China Air Pollution and Health Effects Study (CAPEs). *Science of the Total Environment*, 450 — 451: 259 — 265. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.02.040>
- Chen, S., Xu, L., Zhang, Y., et al., 2017. Direct Observations of Organic Aerosols in Common Wintertime Hazes in North China; Insights into Direct Emissions from Chinese Residential Stoves. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17 (2): 1259 — 1270. <https://doi.org/10.5194/acp-17-1259-2017>
- Claquin, T., Schulz, M., Balkanski, Y., et al., 1998. Uncertainties in Assessing Radiative Forcing by Mineral Dust. *Tellus Series B: Chemical and Physical Meteorology*, 50 (5): 491 — 505. <https://doi.org/10.3402/tellusb.v50i5.16233>
- Deng, W., Liu, T., Zhang, Y., et al., 2017. Secondary Organic Aerosol Formation from Photo-Oxidation of Toluene with NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub>: Chamber Simulation with Purified Air versus Urban Ambient Air as Matrix. *Atmospheric Environment*, 150: 67 — 76. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.11.047>
- Ding, J., Han, S. Q., Zhang, Y. F., et al., 2015. Chemical Characteristics of Particles and Light Extinction Effects in Winter in Tianjin. *Research of Environmental Sciences*, 28 (9): 1353 — 1361 (in Chinese with English abstract).
- Fan, J., Shao, L., Hu, Y., et al., 2016. Classification and Chemical Compositions of Individual Particles at an Eastern Marginal Site of Tibetan Plateau. *Atmospheric Pollution Research*, 7 (5): 833 — 842. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2016.04.007>
- Fang, G. C., Wu, Y. S., Huang, S. H., et al., 2005. Review of Atmospheric Metallic Elements in Asia during 2000 — 2004. *Atmospheric Environment*, 39 (17): 3003 — 3013. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.01.042>
- Fontes, T., Li, P., Barros, N., et al., 2017. Trends of PM<sub>2.5</sub> Concentrations in China: A Long Term Approach. *Journal of Environmental Management*, 196: 719 — 732. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.03.074>
- Fu, H. Y., Yan, C. Q., Zheng, M., et al., 2014. Application of On-Line Single Particle Aerosol Mass Spectrometry (SPAMS) for Studying Major Components in Fine Particulate Matter. *Environmental Science*, 35 (11): 4070 — 4077 (in Chinese with English abstract).
- Gao, J., Wang, J., Cheng, S. H., et al., 2007. Number Concentration and Size Distributions of Submicron Particles in Jinan Urban Area; Characteristics in Summer and Winter. *Journal of Environment Science*, 19 (12): 1466 — 1473. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(07\)60239-3](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(07)60239-3)
- Gao, Y., Guo, X., Li, C., et al., 2015. Characteristics of PM<sub>2.5</sub> in Miyun, the Northeastern Suburb of Beijing; Chemical Composition and Evaluation of Health Risk. *Environmental Science and Pollution Research*, 22 (21): 16688 — 16699. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4851-6>
- Ge, S., Xu, Y., Jia, L., 2017. Secondary Organic Aerosol Formation from Propylene Irradiations in a Chamber Study. *Atmospheric Environment*, 157: 146 — 155. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.03.019>
- Georgakakou, S., Gourgoulanis, K., Daniil, Z., et al., 2016. Prediction of Particle Deposition in the Lungs Based on Simple Modeling of Alveolar Mixing. *Respiratory Physiology & Neurobiology*, 225: 8 — 18. <https://doi.org/10.1016/j.resp.2015.12.009>
- Gu, Y. Q., Chen, R. J., 2017. A Case-Crossover Study on Particulate Matter Air Pollution and Residents' Cardio-

- Cerebrovascular Mortality in Minhang District, Shanghai. *Journal of Environmental and Occupational Medicine*, 34(3):220–223 (in Chinese with English abstract).
- Guo, S., Hu, M., Guo, Q. F., et al., 2014. Comparison of Secondary Organic Aerosol Estimation Methods. *Acta Chimica Sinica*, 72(6):658–666 (in Chinese with English abstract).
- He, H., Wang, Y., Ma, Q., et al., 2014. Mineral Dust and  $\text{NO}_x$  Promote the Conversion of  $\text{SO}_2$  to Sulfate in Heavy Pollution Days. *Scientific Reports*, 4(1):4172. <https://doi.org/10.1038/srep04172>
- He, J., Gong, S., Ye, Y., et al., 2017. Air Pollution Characteristics and Their Relation to Meteorological Conditions during 2014–2015 in Major Chinese Cities. *Environmental Pollution*, 223:484–496. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.01.050>
- He, J. Q., Yu, X. N., Zhu, B., et al., 2016. Characteristics of Aerosol Extinction and Low Visibility in Haze Weather in Winter of Nanjing. *China Environmental Science*, 36(6):1645–1653 (in Chinese with English abstract).
- He, K., Zhao, Q., Ma, Y., et al., 2012. Spatial and Seasonal Variability of  $\text{PM}_{2.5}$  Acidity at Two Chinese Megacities: Insights into the Formation of Secondary Inorganic Aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(3):1377–1395. <https://doi.org/10.5194/acp-12-1377-2012>
- Hu, Y., 2016. Domestic Coal Combustion Emissions and the Lung Cancer Epidemic in Xuanwei, China (Dissertation). China University of Mining & Technology, Beijing (in Chinese with English abstract).
- Hu, Y., Bai, Z., Zhang, L., 2007. Health Risk Assessment for Traffic Policemen Exposed to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Tianjin, China. *Science of the Total Environment*, 238(2–3):240–250. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.04.038>
- Huang, R. J., Zhang, Y., Bozzetti, C., et al., 2014. High Secondary Aerosol Contribution to Particulate Pollution during Haze Events in China. *Nature*, 514(7521):218. <https://doi.org/10.1038/nature13774>
- Ji, D., Zhang, J., He, J., et al., 2016. Characteristics of Atmospheric Organic and Elemental Carbon Aerosols in Urban Beijing, China. *Atmospheric Environment*, 125:293–306. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.11.020>
- Jiang, Q., Sun, Y. L., Wang, Z. F., et al., 2013. Real-Time Online Measurements of the Inorganic and Organic Composition of Haze Fine Particles with an Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM). *Chinese Science Bulletin*, 58(36):3818–3828 (in Chinese with English abstract).
- Karydis, V. A., Tsimpidi, A. P., Bacer, S., et al., 2017. Global Impact of Mineral Dust on Cloud Droplet Number Concentration. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(9):5601–5621. <https://doi.org/10.5194/acp-17-5601-2017>
- Kirk, J., Gleason, A., 2015. Tracking Long-Range Atmospheric Transport of Contaminants in Arctic Regions Using Lake Sediments. In: Blais, J. M., Rosen, M. R., Smol, J. P., eds., *Environmental Contaminants. Development in Paleoenvironmental Research*, 18:223–262.
- Lambert, F., Delmonte, B., Petit, J. R., et al., 2008. Dust-Climate Couplings over the Past 800 000 Years from the EPICA Dome C Ice Core. *Nature*, 452(7187):616–619. <https://doi.org/10.1038/nature06763>
- Lan, X. H., Li, R. H., Mi, B. B., et al., 2016. Distribution Characteristics of Rare Earth Elements in Surface Sediment and Their Provenance Discrimination in the Eastern Bohai and Northern Yellow Seas. *Earth Science*, 41(3):463–474 (in Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.3799/dqkx.2016.038>
- Lan, Z. J., Huang, X. F., He, L. Y., et al., 2011. Comparison of Measurement Results of Several Online Carbonaceous Aerosol Monitoring Techniques. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 47(1):159–165 (in Chinese with English abstract).
- Lang, J., Zhang, Y., Zhou, Y., et al., 2017. Trends of  $\text{PM}_{2.5}$  and Chemical Composition in Beijing, 2000–2015. *Aerosol and Air Quality Research*, 17(2):412–425. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2016.07.0307>
- Le Roux, G., Fagel, N., de Vleeschouwer, F., et al., 2012. Volcano- and Climate-Driven Changes in Atmospheric Dust Sources and Fluxes since the Late Glacial in Central Europe. *Geology*, 40(4):335–338. <https://doi.org/10.1130/G32586.1>
- Lei, T., Zuend, A., Wang, W. G., et al., 2014. Hygroscopicity of Organic Compounds from Biomass Burning and Their Influence on the Water Uptake of Mixed Organic Ammonium Sulfate Aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(20):11165–11183. <https://doi.org/10.5194/acp-14-11165-2014>
- Li, L., Huang, Z., Dong, J., et al., 2011. Real Time Bipolar Time-of-Flight Mass Spectrometer for Analyzing Single Aerosol Particles. *International Journal of Mass Spectrometry*, 303(2–3):118–124. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2011.01.017>
- Li, S. Z., Ma, Y., Zheng, J., et al., 2015. Physicochemical Properties and Cloud Nucleating Abilities of Secondary Organic Aerosol from  $\alpha$ -Pinene Ozonolysis. *Environmental Chemistry*, 34(9):1633–1641 (in Chinese with English abstract).
- Li, W., Shao, L., Wang, Z., et al., 2010. Size, Composition, and Mixing State of Individual Aerosol Particles in a South China Coastal City. *Journal of Environmental Sci-*

- ences, 22 (4): 561 — 569. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(09\)60146-7](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(09)60146-7)
- Li, W., Shao, L., Zhang, D., et al., 2016a. A Review of Single Aerosol Particle Studies in the Atmosphere of East Asia; Morphology, Mixing State, Source, and Heterogeneous Reactions. *Journal of Cleaner Production*, 112: 1330 — 1349. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.04.050>
- Li, W., Sun, J., Xu, L., et al., 2016b. A Conceptual Framework for Mixing Structures in Individual Aerosol Particles. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 121(22): 13784 — 13798. <https://doi.org/10.1002/2016JD025252>
- Li, W., Xu, L., Liu, X., et al., 2017a. Air Pollution-Aerosol Interactions Produce More Bioavailable Iron for Ocean Ecosystems. *Science Advances*, 3(3): e1601749. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1601749>
- Li, Y., Sun, Y., Zhang, Q., et al., 2017b. Real-Time Chemical Characterization of Atmospheric Particulate Matter in China; A Review. *Atmospheric Environment*, 158: 270 — 304. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.02.027>
- Li, W.J., Shao, L.Y., 2009a. Transmission Electron Microscopy Study of Aerosol Particles from the Brown Hazes in Northern China. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 114: D09302. <https://doi.org/10.1029/2008JD011285>
- Li, W.J., Shao, L.Y., 2009b. Observation of Nitrate Coatings on Atmospheric Mineral Dust Particles. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(6): 1863 — 1871. <https://doi.org/10.5194/acp-9-1863-2009>
- Liu, H.J., Zhao, C.S., Nekat, B., et al., 2014a. Aerosol Hygroscopicity Derived from Size-Segregated Chemical Composition and Its Parameterization in the North China Plain. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14 (5): 2525 — 2539. <https://doi.org/10.5194/acp-14-2525-2014>
- Liu, J., Li, J., Zhang, Y., et al., 2014b. Source Apportionment Using Radiocarbon and Organic Tracers for PM<sub>2.5</sub> Carbonaceous Aerosols in Guangzhou, South China; Contrasting Local- and Regional-Scale Haze Events. *Environmental Science & Technology*, 48 (20): 12002 — 12011. <https://doi.org/10.1021/es503102w>
- Liu, J., Chen, G., Ke, Z.Y., et al., 2017. Pollution Characteristics and Source Apportionment of Heavy Metals in Atmosphere Surrounding a Coal-Fired Power Plant. *Environmental Monitoring in China*, 33(3): 94 — 98 (in Chinese with English abstract).
- Liu, L., Wang, Y.L., Du, S.Y., et al., 2016. Single Particle Analysis during Heavy Air Pollution Episodes in January 2014 in Beijing. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 36 (2): 630 — 637 (in Chinese with English abstract).
- Liu, T.Y., 2015. Secondary Organic Aerosol Formation from Gasoline Vehicle Exhaust in a Smog Chamber (Dissertation). Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou (in Chinese with English abstract).
- Liu, X.F., Zou, C.R., Liu, Z.W., et al., 2016. Micronucleus Test of PM<sub>2.5</sub> in Weifang City to Mice Peripheral Blood Lymphocytes. *Journal of Environment and Health*, 33 (4): 325 — 328 (in Chinese with English abstract).
- Liu, Z., Xie, Y., Hu, B., et al., 2017. Size-Resolved Aerosol Water-Soluble Ions during the Summer and Winter Seasons in Beijing: Formation Mechanisms of Secondary Inorganic Aerosols. *Chemosphere*, 183: 119 — 131. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.095>
- Liu, Z.L., Li, J., Yang, Y.Q., et al., 2013. Research and Application of Microwave Assisted Digestion Procedure for the Determination of 23 Elements in Sediments by ICP-AES/ICP-MS. *Environmental Chemistry*, 32 (12): 2370 — 2377 (in Chinese with English abstract).
- Lu, J., Qu, L., Wang, Y.M., et al., 2015. Mutagenicity of Organic Extracts from PM<sub>10</sub> during Heating Period in Baotou. *Journal of Environmental Hygiene*, 5 (5): 431 — 434 (in Chinese with English abstract).
- Luo, Y.F., Zhou, X.J., Li, W.L., 1998. Advances in the Study of Atmospheric Aerosol Radiative Forcing and Climate Change. *Advance in Earth Sciences*, 13 (6): 572 — 581 (in Chinese with English abstract).
- Ma, N., Zhao, C., Tao, J., et al., 2016. Variation of CCN Activity during New Particle Formation Events in the North China Plain. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(13): 8593 — 8607. <https://doi.org/10.5194/acp-16-8593-2016>
- Ma, Q., Wu, Y., Zhang, D., et al., 2017a. Roles of Regional Transport and Heterogeneous Reactions in the PM<sub>2.5</sub> Increase during Winter Haze Episodes in Beijing. *Science of the Total Environment*, 599 — 600: 246 — 253. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.193>
- Ma, Y., Wang, Z., Tan, Y., et al., 2017b. Composition of Inorganic Chemical Compositions of Atmospheric TSP, PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> in Northern Chinese Coastal Cities. *Journal of Environmental Sciences*, 55(5): 339 — 353. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.05.045>
- McGee, D., DeMenocal, P.B., Winckler, G., et al., 2013. The Magnitude, Timing and Abruptness of Changes in North African Dust Deposition over the Last 20 000 yr. *Earth and Planetary Science Letters*, 371 — 372 (2): 163 — 176. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.03.054>
- Mohsenibandpi, A., Eslami, A., Shahsavani, A., et al., 2017. Physicochemical Characterization of Ambient PM<sub>2.5</sub> in Tehran Air and Its Potential Cytotoxicity in Human



- Lung Epithelial Cells (A549). *Science of the Total Environment*, 593 – 594: 182 – 190. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.150>
- Morales, B. R., Nenes, A., 2014. Droplet Activation Parameterization: The Population-Splitting Concept Revisited. *Geoscientific Model Development*, 7 (5): 2345 – 2357. <https://doi.org/10.5194/gmd-7-2345-2014>
- Moser, K., Wagenbach, D., Münnich, K. O., 1990. Nitrate in Coastal Antarctic Shallow Firn Cores: Comparison of Seasonal Pattern and Total Flux. *Annals of Glaciology*, 14: 349 – 349. <https://doi.org/10.1017/S0260305500009186>
- Peng, J., Hu, M., Guo, S., et al., 2016. Markedly Enhanced Absorption and Direct Radiative Forcing of Black Carbon under Polluted Urban Environments. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(16): 4266 – 4271. <https://doi.org/10.1073/pnas.1602310113>
- Petters, M. D., Kreidenweis, S. M., 2007. A Single Parameter Representation of Hygroscopic Growth and Cloud Condensation Nucleus Activity. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7 (8): 1961 – 1971. <https://doi.org/10.5194/acp-7-1961-2007>
- Ramanathan, V., Carmichael, G., 2008. Global and Regional Climate Changes due to Black Carbon. *Nature Geoscience*, 1(4): 221 – 227. <https://doi.org/10.1038/ngeo156>
- Shao, L., Hu, Y., Fan, J., et al., 2017a. Physicochemical Characteristics of Aerosol Particles in the Tibetan Plateau: Insights from TEM-EDX Analysis. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 17 (9): 6899 – 6908. <https://doi.org/10.1166/jnn.2017.14472>
- Shao, L., Hu, Y., Shen, R., et al., 2017b. Seasonal Variation of Particle-Induced Oxidative Potential of Airborne Particulate Matter in Beijing. *Science of the Total Environment*, 579: 1152 – 1160. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.094>
- Shao, L., Li, W., Xiao, Z., et al., 2008. The Mineralogy and Possible Sources of Spring Dust Particles over Beijing. *Advances in Atmospheric Sciences*, 25 (3): 395 – 403. <https://doi.org/10.1007/s00376-008-0395-8>
- Shao, L. Y., Shi, Z. B., 2003. Microscopic Characteristics and Size Distribution of Summer PM<sub>10</sub> in the Air of a Northwestern Urban Site and a Clean Air Site in Beijing. *Environmental Science*, 24(5): 11 – 16 (in Chinese with English abstract).
- Shao, L. Y., Yang, S. S., Li, W. J., et al., 2005. Individual Atmospheric Particle Analysis: An Overview. *Journal of Palaeogeography*, 7 (4): 535 – 548 (in Chinese with English abstract).
- Shen, X. J., Sun, J. Y., Zhang, Y. M., et al., 2011. First Long-Term Study of Particle Number Size Distributions and New Particle Formation Events of Regional Aerosol in the North China Plain. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11 (4): 1565 – 1580. <https://doi.org/10.5194/acp-11-1565-2011>
- Shi, Z., Li, J., Huang, L., et al., 2017. Source Apportionment of Fine Particulate Matter in China in 2013 Using a Source-Oriented Chemical Transport Model. *Science of the Total Environment*, 601 – 602: 1476 – 1487. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.019>
- Shi, Z., Shao, L., Jones, T. P., et al., 2005. Microscopy and Mineralogy of Airborne Particles Collected during Severe Dust Storm Episodes in Beijing, China. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 110: D01303. <https://doi.org/10.1029/2004JD005073>
- Slade, J. H., Shiraiwa, M., Arangio, A., et al., 2017. Cloud Droplet Activation through Oxidation of Organic Aerosol Influenced by Temperature and Particle Phase State. *Geophysical Research Letters*, 44 (3): 1583 – 1591. <https://doi.org/10.1002/2016GL072424>
- Song, C., Wu, L., Xie, Y., et al., 2017. Air Pollution in China: Status and Spatiotemporal Variations. *Environmental Pollution*, 227: 334 – 347. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.04.075>
- Song, Y., Xie, S., Zhang, Y., et al., 2006. Source Apportionment of PM<sub>2.5</sub> in Beijing Using Principal Component Analysis/Absolute Principal Component Scores and UNMIX. *Science of the Total Environment*, 372(1): 278 – 286. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.08.041>
- Sun, X. S., Hu, M., Guo, S., et al., 2016. Application Naturally Occurred Radiocarbon (<sup>14</sup>C) in Source Apportionment of Atmospheric Particulate Matter. *Proceedings of the CSEE*, 36(16): 4436 – 4442 (in Chinese with English abstract).
- Sun, Y., Du, W., Fu, P., et al., 2016. Primary and Secondary Aerosols in Beijing in Winter: Sources, Variations and Processes. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16 (13): 8309 – 8329. <https://doi.org/10.5194/acp-16-8309-2016>
- Sun, Y., Wang, Z., Fu, P., et al., 2013. The Impact of Relative Humidity on Aerosol Composition and Evolution Processes during Wintertime in Beijing, China. *Atmospheric Environment*, 77: 927 – 934. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.06.019>
- Tan, J., Liu, Q. Y., Jiang, J. T., et al., 2014. Research Progress of Chemical Composition Analysis Technology for Atmospheric Particulates. *Journal of Jiangnan University (Natural Science Edition)*, 42 (6): 9 – 14 (in Chinese with English abstract).
- Tan, M. G., Wu, Y. F., Shao, S. S., et al., 2002. Determination of the TSP in Dapu Tunnel of Shanghai and Study on Its Chro-

- mosome Aberration Effect for Human Peripheral Blood Lymphocytes, *Studies of Trace Elements and Health*, 19 (2): 51—54 (in Chinese with English abstract).
- Tang, M. J., Whitehead, J., Davidson, N. M., et al., 2015. Cloud Condensation Nucleation Activities of Calcium Carbonate and Its Atmospheric Aging Products, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17 (48): 32194—32203. <https://doi.org/10.1039/C5CP03795F>
- Tian, P., Wang, G., Zhang, R., et al., 2015. Impacts of Aerosol Chemical Compositions on Optical Properties in Urban Beijing, China, *Particuology*, 18 (1): 155—164. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2014.03.014>
- Tiitta, P., Leskinen, A., Hao, L., et al., 2016. Transformation of Logwood Combustion Emissions in a Smog Chamber: Formation of Secondary Organic Aerosol and Changes in the Primary Organic Aerosol upon Daytime and Nighttime Aging, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16 (20): 13251—13269. <https://doi.org/10.5194/acp-16-13251-2016>
- Tobo, Y., Zhang, D., Matsuki, A., et al., 2010. Asian Dust Particles Converted into Aqueous Droplets under Remote Marine Atmospheric Conditions, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107 (42): 17905—17910. <https://doi.org/10.1073/pnas.1008235107>
- Tsai, Y. I., 2005. Atmospheric Visibility Trends in an Urban Area in Taiwan 1961—2003, *Atmospheric Environment*, 39 (30): 5555—5567. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.06.012>
- Wang, D. D., Zhu, B., Jiang, Z. H., et al., 2014. Direct Effect of Sulfate Aerosols on the Process of the East Asian Subtropical Monsoon, *Chinese Journal of Atmospheric Sciences*, 38 (5): 897—908 (in Chinese with English abstract).
- Wang, G., Zhang, R., Gomez, M. E., et al., 2016. Persistent Sulfate Formation from London Fog to Chinese Haze, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113 (48): 13630—13635. <https://doi.org/10.1073/pnas.1616540113>
- Wang, W. H., Shao, L. Y., Li, Z. X., et al., 2015. Morphologies and Sulfation Characteristics of Individual Aerosol Particles in the Haze Episode over the Beijing-Tianjin-Tangshan Area in January 2013, *Acta Petrologica et Mineralogica*, 34 (6): 914—924 (in Chinese with English abstract).
- Wang, Y., Wu, Z. J., Hu, M., 2017. Hygroscopicity of Atmospheric Sub-Micrometer Particles in Various Environments in China, *China Environmental Science*, 37 (5): 1601—1609 (in Chinese with English abstract).
- Wang, Y. J., Tu, Z. Q., Zhou, L., et al., 2015. Research Progress in Analytical Technology for Heavy Metals in Atmospheric Particles, *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 35 (4): 1030—1032 (in Chinese with English abstract).
- Wang, Y. S., Yao, L., Wang, L. L., et al., 2014. Mechanism for the Formation of the January 2013 Heavy Haze Pollution Episode over Central and Eastern China, *Science China Earth Sciences*, 57: 14—25. <https://doi.org/10.1007/s11430-013-4773-4>
- Wang, Z. S., Fu, X., Wang, Z. S., et al., 2013. Research Progress of the Hygroscopicity of Atmospheric Particles, *Research of Environmental Sciences*, 26 (4): 341—349 (in Chinese with English abstract).
- Wei, Y., Guo, Z. B., Ge, X., et al., 2015. Tracing Sources of Sulfate Aerosol in Nanjing Northern Suburb Using Sulfur and Oxygen Isotopes, *Environmental Science*, 36 (4): 1182—1186 (in Chinese with English abstract).
- Wu, Z., Hu, M., Lin, P., et al., 2008. Particle Number Size Distribution in the Urban Atmosphere of Beijing, China, *Atmospheric Environment*, 42 (34): 7967—7980. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.06.022>
- Wu, Z., Zheng, J., Wang, Y., et al., 2017. Chemical and Physical Properties of Biomass Burning Aerosols and Their CCN Activity: A Case Study in Beijing, China, *Science of the Total Environment*, 579: 1260—1268. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.112>
- Wu, Z. J., Zheng, J., Shang, D. J., et al., 2016. Particle Hygroscopicity and Its Link to Chemical Composition in the Urban Atmosphere of Beijing, China, during Summer-time, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16 (2): 1123—1138. <https://doi.org/10.5194/acp-16-1123-2016>
- Xiao, S., Wang, Q. Y., Cao, J. J., et al., 2014. Long-Term Trends in Visibility and Impacts of Aerosol Composition on Visibility Impairment in Baoji, China, *Atmospheric Research*, 149: 88—95. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2014.06.006>
- Xie, S. Y., Wang, X. Y., Wu, Y. M., et al., 2013. Study of the Comparison and Application of PM<sub>2.5</sub> Automatic Monitoring Methods, *Environmental Monitoring in China*, 29 (2): 150—155 (in Chinese with English abstract).
- Xing, J., Shao, L., Zheng, R., et al., 2017. Individual Particles Emitted from Gasoline Engines: Impact of Engine Types, Engine Loads and Fuel Components, *Journal of Cleaner Production*, 149: 461—471. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.02.056>
- Xing, J. P., Shao, L. Y., Zhang, W. B., et al., 2016. Individual Particles Types and Characteristics of PM<sub>2.5</sub> from Gasoline Vehicle Emission, *Proceedings of the CSEE*, 36 (16): 4459—4465 (in Chinese with English abstract).
- Xu, L., Duan, F., He, K., et al., 2017. Characteristics of the Secondary Water-Soluble Ions in a Typical Autumn

- Haze in Beijing. *Environmental Pollution*, 227: 296 — 305. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.04.076>
- Xue, R., Zeng, L. M., Wu, Y. S., et al., 2017. Development and Application of an On-Line Carbonaceous Aerosol Analyzer. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 37(1): 95 — 103 (in Chinese with English abstract).
- Yang, H., Chen, J., Wen, J., et al., 2016. Composition and Sources of PM<sub>2.5</sub> around the Heating Periods of 2013 and 2014 in Beijing: Implications for Efficient Mitigation Measures. *Atmospheric Environment*, 124: 378 — 386. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.05.015>
- Yang, J., Ma, S., Gao, B., et al., 2017a. Single Particle Mass Spectral Signatures from Vehicle Exhaust Particles and the Source Apportionment of On-Line PM<sub>2.5</sub> by Single Particle Aerosol Mass Spectrometry. *Science of the Total Environment*, 593—594: 310 — 318. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.099>
- Yang, Y., Zhou, R., Yu, Y., et al., 2017b. Size-Resolved Aerosol Water-Soluble Ions at a Regional Background Station of Beijing, Tianjin, and Hebei, North China. *Journal of Environmental Sciences*, 55: 146 — 156. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.07.012>
- Yang, Y., Zhou, R., Wu, J., et al., 2015. Seasonal Variations and Size Distributions of Water-Soluble Ions in Atmospheric Aerosols in Beijing, 2012. *Journal of Environmental Sciences*, 34: 197 — 205. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.01.025>
- You, Y., Bai, Z. P., 2012. Research Advances in Exposure to Ambient Particulate Matter and Health Effects. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 7(2): 123 — 132 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, R., Jing, J., Tao, J., et al., 2013. Chemical Characterization and Source Apportionment of PM<sub>2.5</sub> in Beijing: Seasonal Perspective. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(14): 7053 — 7074. <https://doi.org/10.5194/acp-13-7053-2013>
- Zhang, Y., Cai, J., Wang, S., et al., 2017. Review of Receptor-Based Source Apportionment Research of Fine Particulate Matter and Its Challenges in China. *Science of the Total Environment*, 586: 917 — 929. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.071>
- Zhang, Y. L., Liu, J. W., Salazar, G. A., et al., 2014. Micro-Scale ( $\mu\text{g}$ ) Radiocarbon Analysis of Water-Soluble Organic Carbon in Aerosol Samples. *Atmospheric Environment*, 97: 1 — 5. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.07.059>
- Zhang, Z., Li, H., Liu, H., et al., 2016. A Preliminary Analysis of the Surface Chemistry of Atmospheric Aerosol Particles in a Typical Urban Area of Beijing. *Journal of Environmental Sciences*, 47: 71 — 81. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.01.025>
- Zhang, Z. W., Qu, J. B., Ikeda, M., 1998. Lead and Cadmium Levels in the Atmosphere in Mainland China: A Review. *Journal of Occupational Health*, 40(4): 257 — 263. <https://doi.org/10.1539/joh.40.257>
- Zhao, C. M., Shao, L. Y., Hou, C., et al., 2015. Physicochemical Characteristics of Individual Particle in PM<sub>2.5</sub> of Beijing during the Lantern Festival. *China Environmental Science*, 35(4): 1004 — 1012 (in Chinese with English abstract).
- Zhao, P., Dong, F., Yang, Y., et al., 2013a. Characteristics of Carbonaceous Aerosol in the Region of Beijing, Tianjin, and Hebei, China. *Atmospheric Environment*, 71: 389 — 398. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.02.010>
- Zhao, P. S., Dong, F., He, D., et al., 2013b. Characteristics of Concentrations and Chemical Compositions for PM<sub>2.5</sub> in the Region of Beijing, Tianjin, and Hebei, China. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(9): 4631 — 4644. <https://doi.org/10.5194/acp-13-4631-2013>
- Zhao, Y., Saleh, R., Saliba, G., et al., 2017. Reducing Secondary Organic Aerosol Formation from Gasoline Vehicle Exhaust. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 114(27): 6984 — 6989. <https://doi.org/10.1073/pnas.1620911114>
- Zhou, J., Xiong, Y., Xing, Z., et al., 2017. Characterizing and Sourcing Ambient PM<sub>2.5</sub> over Key Emission Regions in China II: Organic Molecular Markers and CMB Modeling. *Atmospheric Environment*, 163: 57 — 64. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.05.033>
- Zhou, S. Z., 2014. Study on Carbonaceous Aerosols and Mixing State of Individual Particles in Typical Urban and Mountain Areas in China (Dissertation). Shandong University, Jinan (in Chinese with English abstract).
- Zieger, P., Väisänen, O., Corbin, J. C., et al., 2017. Revising the Hygroscopicity of Inorganic Sea Salt Particles. *Nature Communications*, 8: 15883. <https://doi.org/10.1038/ncomms15883>
- Zou, T. S., Kang, W. T., Zhang, J. L., et al., 2015. Concentrations and Distribution Characteristics of Atmospheric Heavy Metals in Urban Areas of China. *Research of Environmental Sciences*, 28(7): 1053 — 1061 (in Chinese with English abstract).

#### 附中文参考文献

- 包良满, 刘江峰, 雷前涛, 等, 2016. 碳质大气颗粒物的扫描质子微探针分析. *环境科学*, 37(1): 1—9.
- 蔡靖, 郑玫, 闫才青, 等, 2015. 单颗粒气溶胶飞行时间质谱仪在细颗粒物研究中的应用和进展. *分析化学*, 43(5):



- 765—774.
- 陈晨, 胡敏, 吴志军, 等, 2014. 四川乡村点新粒子生成特征及其对云凝结核数浓度的贡献. 中国环境科学, 34(11): 2764—2772.
- 丁净, 韩素芹, 张裕芬, 等, 2015. 天津市冬季颗粒物化学组成及其消光特征. 环境科学研究, 28(9): 1353—1361.
- 付怀于, 闫才青, 郑玫, 等, 2014. 在线单颗粒气溶胶质谱 SPAMS 对细颗粒物中主要组分提取方法的研究. 环境科学, 35(11): 4070—4077.
- 顾怡勤, 陈仁杰, 2017. 大气颗粒物与上海市闵行区居民心脑血管疾病死亡的病例交叉研究. 环境与职业医学, 34(3): 220—223.
- 郭松, 胡敏, 郭庆丰, 等, 2014. 二次有机气溶胶估算方法比较研究. 化学学报, 72(6): 658—666.
- 何稼祺, 于兴娜, 朱彬, 等, 2016. 南京冬季气溶胶消光特性及霾天气低能见度特征. 中国环境科学, 36(6): 1645—1653.
- 胡颖, 2016. 宣威肺癌地区室内大气颗粒物理化特征及其毒性研究(博士学位论文). 北京: 中国矿业大学.
- 江琪, 孙业乐, 王自发, 等, 2013. 应用颗粒物化学组分监测仪 (ACSM) 实时在线测定致霾细粒子无机和有机组分. 科学通报, 58(36): 3818—3828.
- 蓝先洪, 李日辉, 密蓓蓓, 等, 2016. 渤海东部和黄海北部表层沉积物稀土元素的分布特征与物源判别. 地球科学, 41(3): 463—474.
- 兰紫娟, 黄晓锋, 何凌燕, 等, 2011. 不同碳质气溶胶在线监测技术的实测比较研究. 北京大学学报(自然科学版), 47(1): 159—165.
- 李时政, 马嫣, 郑军, 等, 2015.  $\alpha$ -萘烯臭氧氧化反应中二次有机气溶胶理化特性与云凝结核活性. 环境化学, 34(9): 1633—1641.
- 刘军, 陈耿, 柯钊跃, 等, 2017. 燃煤电厂周边大气重金属污染特征及来源解析. 中国环境监测, 33(3): 94—98.
- 刘浪, 王燕丽, 杜世勇, 等, 2016. 2014 年 1 月北京市大气重污染过程单颗粒物特征分析. 环境科学学报, 36(2): 630—637.
- 刘腾宇, 2015. 汽油车尾气二次有机气溶胶生成的烟雾箱模拟(博士学位论文). 广州: 中国科学院广州地球化学研究所.
- 刘雪峰, 邹晨容, 刘宗伟, 等, 2016. 潍坊市城区大气  $PM_{2.5}$  致小鼠外周血淋巴细胞微核试验. 环境与健康杂志, 33(4): 325—328.
- 刘珠丽, 李洁, 杨永强, 等, 2013. 微波消解-ICP-AES/ICP-MS 测定沉积物中 23 种元素的方法研究及应用. 环境化学, 32(12): 2370—2377.
- 芦静, 曲琳, 王宇梅, 等, 2015. 包头市采暖期  $PM_{10}$  中有机提取物的致突变性研究. 环境卫生学杂志, 5(5): 431—434.
- 罗云峰, 周秀骥, 李维亮, 1998. 大气气溶胶辐射强迫及气候效应的研究现状. 地球科学进展, 13(6): 572—581.
- 邵龙义, 时宗波, 2003. 北京西北城区与清洁对照点夏季大气  $PM_{10}$  的微观特征及粒度分布. 环境科学, 24(5): 11—16.
- 邵龙义, 杨书申, 李卫军, 2005. 大气颗粒物单颗粒分析方法的应用现状及展望. 古地理学报, 7(4): 535—548.
- 孙雪松, 胡敏, 郭松, 等, 2016. 天然放射性碳同位素( $^{14}C$ )技术在大气颗粒物源解析中的应用. 中国电机工程学报, 36(16): 4436—4442.
- 谈静, 刘琼玉, 姜郡亭, 等, 2014. 大气颗粒物化学组分分析技术研究进展. 江汉大学学报(自然科学版), 42(6): 9—14.
- 谈明光, 吴元芳, 邵松生, 等, 2002. 上海市打浦路隧道内空气悬浮颗粒物的分析及其诱发的人体外周血淋巴细胞染色体畸变效应. 微量元素与健康研究, 19(2): 51—54.
- 王东东, 朱彬, 江志红, 等, 2014. 硫酸盐气溶胶直接辐射效应对东亚副热带季风进程的影响. 大气科学, 38(5): 897—908.
- 王文华, 邵龙义, 李泽熙, 等, 2015. 2013 年 1 月京津唐地区霾事件气溶胶单颗粒形貌及硫酸盐化特征. 岩石矿物学杂志, 34(6): 914—924.
- 王渝, 吴志军, 胡敏, 2017. 我国不同大气环境下亚微米颗粒物吸湿特性. 中国环境科学, 37(5): 1601—1609.
- 汪玉洁, 涂振权, 周理, 等, 2015. 大气颗粒物重金属元素分析技术研究进展. 光谱学与光谱分析, 35(4): 1030—1032.
- 王宗爽, 付晓, 王占山, 等, 2013. 大气颗粒物吸湿性研究. 环境科学研究, 26(4): 341—349.
- 魏英, 郭照冰, 葛鑫, 等, 2015. 硫氧同位素示踪南京北郊大气  $PM_{2.5}$  中硫酸盐来源. 环境科学, 36(4): 1182—1186.
- 解淑艳, 王晓彦, 吴迺名, 等, 2013. 环境空气中  $PM_{2.5}$  自动监测方法比较及应用. 中国环境监测, 29(2): 150—155.
- 幸娇萍, 邵龙义, 张文彬, 等, 2016. 汽油机动车排放  $PM_{2.5}$  的单颗粒类型及特征. 中国电机工程学报, 36(16): 4459—4465.
- 薛瑞, 曾立民, 吴宇声, 等, 2017. 大气气溶胶碳质组分在线分析仪的研制和应用. 环境科学学报, 37(1): 95—103.
- 游燕, 白志鹏, 2012. 大气颗粒物暴露与健康效应研究进展. 生态毒理学报, 7(2): 123—132.
- 赵承美, 邵龙义, 侯聪, 等, 2015. 元宵节期间北京  $PM_{2.5}$  单颗粒的物理化学特征. 中国环境科学, 35(4): 1004—1012.
- 周声圳, 2014. 我国典型城市和高山地区碳质气溶胶及单颗粒混合状态研究(博士学位论文). 济南: 山东大学.
- 邹天森, 康文婷, 张金良, 等, 2015. 我国主要城市大气重金属的污染水平及分布特征. 环境科学研究, 28(7): 1053—1061.