

邵平, 辛金元, 安俊琳, 等. 2017. 长三角工业区夏季近地层臭氧和颗粒物污染相互关系研究 [J]. 大气科学, 41 (3): 618–628. Shao Ping, Xin Jinyuan, An Junlin, et al. 2017. An analysis on the relationship between ground-level ozone and particulate matter in an industrial area in the Yangtze River delta during summertime [J]. Chinese Journal of Atmospheric Sciences (in Chinese), 41 (3): 618–628, doi:10.3878/j.issn.1006-9895.1609.16173.

长三角工业区夏季近地层臭氧和颗粒物 污染相互关系研究

邵平^{1,2} 辛金元^{1,2} 安俊琳¹ 王俊秀¹ 吴方堃² 吉东生² 王跃思^{1,2}

1 南京信息工程大学气象灾害教育部重点实验室/气候与环境变化国际合作联合实验室/气象灾害预报预警与评估协同创新中心/中国气象局气溶胶与云降水重点开放实验室, 南京 210044

2 中国科学院大气物理研究所大气边界层物理和大气化学国家重点实验室, 北京 100029

摘 要 利用 2013 年 5 月 15 日到 8 月 31 日南京江北工业区 (长三角典型工业区) 同步的观测资料分析了近地层臭氧 (O₃) 和细颗粒物 (PM_{2.5})、气溶胶光学厚度 (AOD) 的变化特征及相互间的关系, 并结合光化学箱模式分析了 AOD 对近地层 O₃ 生成的影响。结果表明, 观测期间 PM_{2.5} 平均质量浓度为 56.2±20.1 μg m⁻³; AOD (500 nm) 均值为 1.4±0.9; 波长指数 α (440~870 nm) 均值为 1.0±0.3。PM_{2.5} 质量浓度 24 h 均值超国家二级标准 20.2%, 超标时 AOD 均值增加 14.7%, α 平均值增加 23.9%, O₃ 体积分数均值减少 12.3%。O₃ 超国家二级标准 10.1%, 超标时段 AOD 增加 34.9%, α 变化不显著。高温低湿条件下, O₃ 日变化峰值 (y) 和 PM_{2.5} 质量浓度 (x) 存在较高的线性相关。相对湿度 < 60% 时, 两者拟合曲线为 $y=0.97x+43.96$ (拟合度 $R^2=0.60$), 温度 > 32°C 时, 两者拟合方程为 $y=1.24x+30.61$ ($R^2=0.64$)。夏季长三角工业区呈现高浓度 O₃ 与高浓度 PM_{2.5} 叠加的大气复合污染。O₃ 日变化峰值和 AOD 变化呈显著负相关。模拟结果显示, O₃ 日变化峰值 (y) 和 AOD (x) 呈现极高的负相关 [$y=-34.28x+181.62$, $R^2=0.93$ 或 $y=220.62\cdot\exp(-x/3.17)-19.50$, $R^2=0.99$]。

关键词 长三角工业区 臭氧 PM_{2.5} 气溶胶光学厚度 大气复合污染 臭氧光化学生成

文章编号 1006-9895(2017)03-0618-11

中图分类号 P421.2

文献标识码 A

doi:10.3878/j.issn.1006-9895.1609.16173

An Analysis on the Relationship between Ground-Level Ozone and Particulate Matter in an Industrial Area in the Yangtze River Delta during Summer Time

SHAO Ping^{1,2}, XIN Jinyuan^{1,2}, AN Junlin¹, WANG Junxiu¹, WU Fangkun², and WANG Yuesi^{1,2}

1 Key Laboratory of Meteorological Disaster, Ministry of Education, Joint International Research Laboratory of Climate and Environment Change, Collaborative Innovation Center on Forecast and Evaluation of Meteorological Disasters, Key Laboratory for Aerosol-Cloud-Precipitation of China Meteorological Administration, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044

2 State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029

收稿日期 2016-05-10; 网络预出版日期 2016-09-27

作者简介 邵平, 男, 1986 年出生, 博士研究生, 主要从事大气环境和大气化学研究。E-mail: sp@dq.cern.ac.cn

通讯作者 辛金元, E-mail: xjy@mail.iap.ac.cn

资助项目 国家重点研发计划项目 2016YFC0202001、2014CB441202, 国家自然科学基金项目 41375036、41305135, 中国科学院战略先导科技专项 (B 类) XDB05020103, 江苏省普通高校学术学位研究生科研创新计划项目 KYLX_0838

Founded by National Key Research and Development Plan Program of China (Grants 2016YFC0202001, 2014CB441202), National Natural Science Foundation of China (Grants 41375036, 41305135), the Chinese Academy of Sciences Strategic Priority Research Program (Grant XDB05020103), and the Jiangsu Province Graduate Cultivation Innovative Project (Grant KYLX_0838)

Abstract Based on the data collected from May 15th to August 31st 2013 in an industrial area of Nanjing (a representative industrial area in the Yangtze River delta), characteristics of ozone (O_3), $PM_{2.5}$ and aerosol optical depth (AOD), and the relationships between O_3 and $PM_{2.5}$ and between O_3 and AOD were analyzed. The effect of AOD on ozone formation was evaluated by the application of a detailed chemical mechanism model (NCAR MM). The average concentration of $PM_{2.5}$ was $56.2 \pm 20.1 \mu\text{g m}^{-3}$, and the average AOD (500 nm) and Angstrom exponent α (440–870 nm) were 1.4 ± 0.9 and 1.0 ± 0.3 , respectively. $PM_{2.5}$ and O_3 exceeded NAAQS-II (the National Ambient Air Quality Standard II) by 20.2% and 10.1%, respectively. When $PM_{2.5}$ exceeded the NAAQS-II, the average AOD (500 nm) and α (440–870 nm) increased by 14.7% and 23.91%, respectively, and O_3 fell by 12.3%. When O_3 exceeded the NAAQS-II, the average AOD (500 nm) increased by 34.9%, and the average α (440–870 nm) did not vary significantly. There existed a significant linear correlation between daily ozone maximum concentration (y) and $PM_{2.5}$ concentration (x) under the condition of high temperature and low relative humidity. When the relative humidity was less than 60%, the linear regression function was $y=0.97x+43.96$ [$R^2=0.60$ (R^2 denotes the degree of fitting)]. When the temperature was over 32°C , the linear regression function was $y=1.24x+30.61$ ($R^2=0.64$). There existed a negative correlation between daily ozone maximum concentration (y) and ground-observed AOD (x) in general. There existed a good negative correlation between simulated daily ozone maximum concentration (y) and ground-observed AOD (x), and the regression functions could be written as $y=-34.28x+181.62$ ($R^2=0.93$) and/or $y=220.62 \cdot \exp(-x/3.17)-19.50$ ($R^2=0.99$).

Keywords Industrial area, Ozone, $PM_{2.5}$, Aerosol optical depth (AOD), Complex air pollution, Ozone photochemical formation

1 引言

近年来随着中国工业化和城市化进程的不断推进,人们生产生活中排放的多种污染物(如氮氧化物、挥发性有机物以及颗粒物等)相互交织,中国许多地区大气污染由单一污染向复合型污染转变。大气中的氮氧化物(NO_x)和挥发性有机物(VOCs),在太阳紫外线的照射下并结合适当的气象条件,经过一系列复杂的反应生成近地层臭氧(O_3) (Sillman, 1995)。除了气态污染物,大气中悬浮粒子也频繁地成为中国城市地区首要的大气污染物。悬浮粒子也称为气溶胶粒子,它们的尺度分布范围为 $10^{-3} \sim 10 \mu\text{m}$, 它们对太阳辐射的散射和吸收作用直接影响着地球大气的辐射平衡,进而影响气候(IPCC, 2013)。目前近地层臭氧和悬浮颗粒物已成为主要的大气污染物,它们恶化空气质量、危害人体健康、损害农作物和植被以及影响气候,因而受到人们的广泛关注(Pope et al., 1995; Gryparis et al., 2004; Burney and Ramanathan, 2014; Zhang and Cao, 2015)。

很多研究已经指出,气溶胶复杂的理化特性会对近地层臭氧的生成和损耗过程产生影响。气溶胶粒子对近地层臭氧的影响,一般表现为:气溶胶粒子能改变大气非均相反应过程,进而影响臭氧的生成;气溶胶粒子对辐射的吸收和散射作用能影响臭氧前体物的光解过程,进而影响了臭氧的生成。Li et al. (2014) 以及 Lou et al. (2014) 的研究指出,非

均相反应过程中,大气中丰富的 OH 自由基有利于气溶胶粒子能吸附 NO_3 和 NO_2 , 进而引起近地层臭氧浓度的变化。Xu et al. (2012) 利用 CMAQ (Community Multi-scale Air Quality Model) 模型(水平分辨率 4 km)研究了北京地区夏季臭氧与气溶胶的关系后发现非均相过程对臭氧生成的影响与 NO_x/VOC 的值(浓度之比)密切相关。局地臭氧生成处在 VOC 控制区的,非均相过程会使得正午臭氧生成量增加 $4 \times 10^{-9} \sim 20 \times 10^{-9}$ (体积分数)。关于气溶胶对太阳辐射的影响,许多学者(Geng et al., 2007; Ran et al., 2009; Pozzoli et al., 2011) 研究发现,太阳辐射强烈的时候,近地层臭氧生成对气溶胶光学厚度(AOD)的变化相当敏感。Li et al. (2011) 的研究指出,当夏季 AOD 处在高值的时候,1 km 以下的 $J(O^1D; O_3 \rightarrow O)$ 的光解速率)显著减缓,降低 5%~20%。

南京是我国重要的“油—化—纤—肥”结合的大型重工业基地,是长江三角洲地区重要的区域中心城市和交通枢纽。南京地区工业分布以江北集中度最高。随着 2015 年 6 月国务院发文正式批复同意设立南京江北新区,当地的区位优势日益凸显。目前已有的关于颗粒物和近地层臭氧的研究大多偏重于城市地区(邓雪娇等, 2006; Tie et al., 2006; Ran et al., 2009), 针对城郊工业区的相关研究偏少。另外,现有的针对颗粒物和近地层臭氧相互关系的研究多以模式模拟或卫星资料为主(Ran et al., 2009; 蔡彦枫等, 2013), 缺乏地面观测数据的验证和支

撑。面对复合型大气污染的现状, 现有的研究显然不足以全面和深入地揭示城郊工业区臭氧和气溶胶的相互关系。因此, 本研究主要利用南京江北工业地区详实的观测资料, 如臭氧、臭氧前体物[VOCs、CO (一氧化碳) 和 NO_x]、地面气溶胶光学厚度以及气象资料等, 并结合光化学箱模式, 分析了夏季臭氧和颗粒物之间的相互关系, 特别是气溶胶光学厚度对臭氧光化学生成的影响。以期为当地及类似地区的有关部门在治理颗粒物污染的同时, 注意防范和控制光化学污染提供参考和指导。

2 资料与方法

2.1 观测站点和观测资料

观测站点设置在位于南京江北工业地区的南京信息工程大学气象楼楼顶 (32.2°N, 118.7°E; 海拔 62 m), 四周无高大建筑物遮挡。观测站点与南京高新技术产业开发区和南京化学工业园园区相邻 (相距 5~15 km)。化工园区内重工产业聚集,

主要包括石化、精细化工、钢铁以及电力等。站点往南距离南京市市区约 20 km, 距离人口密集的浦口老城区大约 10 km。站点周边还有若干交通主干道环绕 (见图 1)。站点的选位和设置符合中国气象局发布的《大气成分站选址要求》(中国气象局, 2013)。观测资料有较高的代表性, 能够反映南京江北 (城郊) 工业地区大气污染特点。因此本研究选取 2013 年夏季加强观测期 (5 月 15 日至 8 月 31 日) 的资料, 包括同步的 VOCs、CO、 O_3 、 NO_x 浓度数据以及气象参数。其中常规气象数据来源于中国气象局综合观测培训实习基地 (观测点往西约 1.5 km)。

2.2 气态污染物监测仪器

本研究所涉及的气态污染物包括 O_3 、 NO_x 、CO 以及 VOCs。 O_3 、 NO_x 和 CO 的观测均采用美国赛默飞世尔环境设备公司出品的大气污染物环境监测分析仪。仪器参数及标定方法见表 1。为保证观测数据的有效性和可靠性, 观测期间每周对

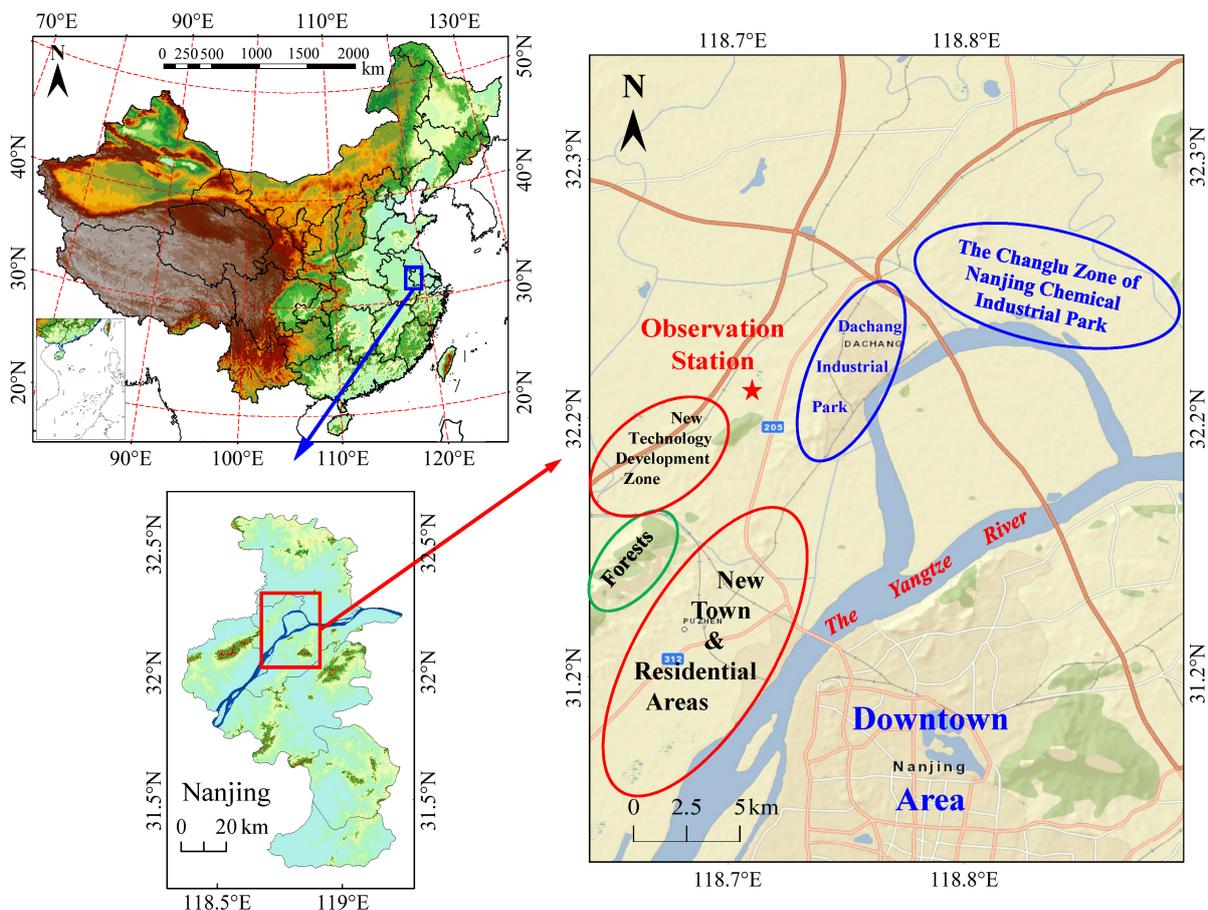


图 1 观测站点地理位置及周边环境

Fig. 1 Geographical location and surrounding environment of the observation station

表 1 观测仪器基本参数及标定方法

Table 1 Basic parameters and calibration methods of monitoring instruments

	NO-NO ₂ -NO _x 分析仪	CO 分析仪	O ₃ 分析仪
检测限	0.5×10 ⁻⁹ min	0.04×10 ⁻⁶ min	1.0×10 ⁻⁹ min
零漂	<0.5×10 ⁻⁹ (24 h) ⁻¹	<0.1×10 ⁻⁶ (24 h) ⁻¹	<1.0×10 ⁻⁹ (24 h) ⁻¹
跨漂 (满度值)	±1% (24 h) ⁻¹	±1% (24 h) ⁻¹	±1% (24 h) ⁻¹ , ±2% (7 d) ⁻¹
标定仪器	动态气体校准器 (Thermo 146i) 零空气发生器 (Thermo model 111)	动态气体校准器 (Thermo146i) 零空气发生器 (Thermo model 111)	49iPS 臭氧标定位 零空气发生器 (Thermo model 111)
标准气体	中国国家标准物质中心制作 (体积分数 56.8×10 ⁻⁶ , 有效期至 2016 年 12 月)	中国国家标准物质中心制作 (体积分数 56.8×10 ⁻⁶ , 有效期至 2016 年 12 月)	—

NO-NO₂-NO_x 分析仪、O₃ 分析仪和 CO 分析仪进行一次校准 (零点和若干跨点)。

VOCs 的监测使用的是德国 AMA 公司生产的 GC5000 自动在线气相色谱氢火焰离子 (Gas Chromatography-Flame Ionization Detector, 简称 GC-FID)。GC5000 是一台集自动采样、富集和分析功能于一体的色谱仪, 包括 GC5000-VOC (双级富集) 和 GC5000-BTX (单级富集) 两套独立的分析色谱仪, 分别测量 C₂-C₆ (2~6 个碳原子的 VOCs, 下同) 的低沸点 VOCs 物种和 C₄-C₁₂ 的高沸点 VOCs 物种。DIM200 稀释模块, 主要用于校准配气; 其他辅助气源包括用做零气和载气的高纯氮气, 及高纯氢气。测量原理: 环境空气样品经过干燥管后分为两路进入分析系统, 小分子 (C₂-C₄) 样品进到先进到吸附管中, 在低温条件下富集, 然后加热解析小分子化合物, 再进入毛细柱细分; BTEX (苯、甲苯和乙基苯) 及其 C₆ 以上的物质则由 Tenax 吸附管吸附, 然后由 FID 检测有机物含量, 测定的峰面积与校准的峰面积进行比较得到环境 VOCs 浓度。仪器检测共计 56 种 VOCs 物种, 其中包括 29 种烷烃、10 种烯烃、16 种芳香烃和 1 种炔烃 (乙炔)。为保证观测数据的有效性和可靠性, 观测期间利用 DIM200 校准模块 (稀释 100 倍) 每 3 周进行一次校准, 采用美国环境保护署认可的 Linde Gas American LLC (美国林德气体公司) 混合标准气体进行 5 点校准, 校准时相关系数均在 0.995 以上。采集样品前先对采样管路进行清洗, 一般使用样品空气冲洗样品管路, 确保用于分析的样品器未经采样管粘附。冲洗完毕, 让一定量的空气通过质量流量计, 进入到富集管。采样结束后, 富集管开始加热, 将已经吸附的有机物脱附并转移到聚焦管, 聚焦管中有机物进行二次吸附, 之后聚焦管加热, 脱附有机物进入毛细管柱, 样品在毛细管柱中分离,

分离的物质由 FID 检测, 在下次采样前, 富集管温度都会冷却到 50°C 以下。此外, 还定期对仪器作单点校准和峰窗漂移校准。

2.3 气溶胶光学厚度观测仪

地基气溶胶光学厚度 (AOD) 的观测使用的是便携式 MICROTOPS-II 太阳分光光度计 (<http://www.solarlight.com> [2013-07-01])。该光度计有 5 个通道, 波段中心波长分别为 440、500、675、870 和 936 nm, 每个通道滤波片波长精度为 ±1.5 nm, 半波宽度为 10 nm, 通道的视场为 2.5° 圆形视场。该仪器采用以太阳为光源的被动遥感手段, 自大气上界入射到地气系统的太阳辐射受到大气中气体分子以及大气气溶胶粒子的散射和吸收, 在地面接收到的太阳辐射包含了大气中气溶胶信息, 通过测量接收到的太阳辐射, 利用 Beer-Lambert-Bouguer (比尔-朗伯) 定律反演 AOD。观测时段为 10:00~14:00 (北京时, 下同) 进行观测, 半小时观测 1 次, 每次 3 组数据, 每天至少观测 15~20 组数据 (天空总云量超过 8 成时可不进行观测), 同步记录天气状况和云况。南京地区的 AOD 观测属于中国地区太阳分光观测网 (CARE-China Sunphotometer Network) 的一部分。关于该观测网的详细介绍可参考辛金元等 (2006) 以及 Xin et al. (2007, 2015) 的研究结果。气溶胶波长指数 Angstrom Exponent (α) 采用对数线性回归的方法 (Morys et al., 2001; Ichoku et al., 2002; Xin et al., 2015), 采用 440、500、675 和 870 nm 四个通道 AOD 观测值求出, 表示为 α (440~870 nm)。

3 结果与讨论

3.1 臭氧、臭氧前体物、细颗粒物浓度和气溶胶光学特性变化特征

图 2 和表 2 给出了观测期间各观测要素的时间

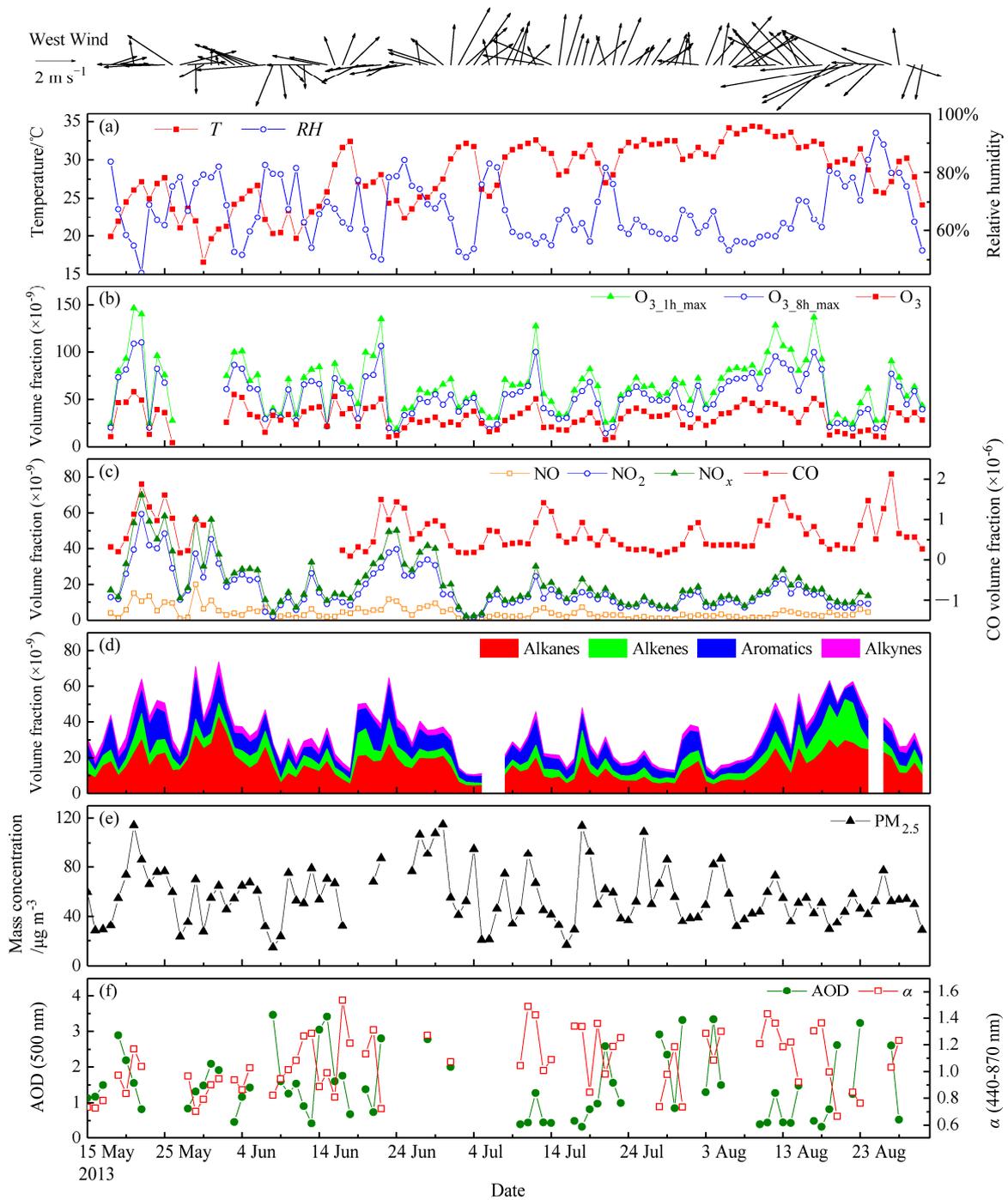


图2 观测期间各气象要素、污染物浓度、气溶胶光学厚度 (AOD) 以及波长指数 (α) 的时间序列

Fig. 2 Time series of meteorological elements, air pollutant concentrations, aerosol optical depth (AOD), and Angstrom exponent (α) during the observational period

序列及统计描述。观测期间明显以西南风和偏东风为主(比重约为 80%), 风速主要集中在 2~4 m s⁻¹, 平均风速为 2.4±1.4 m s⁻¹。观测期间, 平均气温和平均相对湿度分别是 28.0±4.2°C 和 66.8%±10.4%。NO、NO₂、NO_x 和 CO 等的平均体积分数分别为 (4.4±3.3) ×10⁻⁹、(17.1±11.2) ×10⁻⁹、

(21.5±14.0) ×10⁻⁹ 和 (0.7±0.4) ×10⁻⁶; O₃ 平均体积分数为 (32.1±15.2) ×10⁻⁹; TVOCs (总挥发性有机物) 平均体积分数约为 (33.2±25.2) ×10⁻⁹, 最大可达 326.7×10⁻⁹。烷烃、烯烃和芳香烃的体积分数为 (15.0±12.7) ×10⁻⁹、(7.4±5.9) ×10⁻⁹ 和 (9.1±6.6) ×10⁻⁹, 分别占到 TVOCs 的

43.6%、21.4%和 26.3%。乙炔的平均体积分数为 $(3.1 \pm 2.1) \times 10^{-9}$, 占 TVOCs 的 8.6%。观测期间细颗粒物(PM_{2.5})平均质量浓度为 $56.2 \pm 20.1 \mu\text{g m}^{-3}$; AOD(本研究如未作特殊说明, AOD 均是指 500 nm 波长的)平均值为 1.4 ± 0.9 ; 波长指数 α (本研究如未作特殊说明, α 值均是由 440~870 nm 四个通道 AOD 观测值求解得出的)平均值为 1.0 ± 0.3 。根据我国目前执行的《环境空气质量标准》(中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局和中国国家标准化委员会, 2012), O₃ 的 1 h 平均值限值表示成体积分数为 102.0×10^{-9} 。若某日中 O₃ 体积分数小时均值最大值 (O_{3_1h_max}) 大于 102.0×10^{-9} , 定义该日为 O₃ 超标日, 则 99 个有效观测日内超标 10 d, 超标率为 10.1%。新标准增设了日最大 8 h 平均值, 体积分数为 81.6×10^{-9} 。按此标准 99 个有效观测日内超标 14 d, 超标率为 14.1%。PM_{2.5} 质量浓度 24 h 平均值限值为 $75 \mu\text{g m}^{-3}$, 99 个有效观测日内超标 20 d, 超标率为 20.2%。PM_{2.5} 超标时段 AOD 平均值为 1.6 ± 1.1 ; 波长指数 α 平均值为 1.1 ± 0.2 ; O₃ 平均体积分数为 $(34.7 \pm 10.7) \times 10^{-9}$ 。PM_{2.5} 未超标时段 AOD 平均值为 1.4 ± 1.1 , 高于南京市夏季均值 1.0 ± 0.4 (Zhuang et al., 2014); 波长指数 α 平均值为 0.9 ± 0.2 ; O₃ 平均体积分数为 $(30.4 \pm 12.2) \times 10^{-9}$ 。对比 PM_{2.5} 不超标时段, 超标时段 AOD 均值增加 14.7%; 波长指数 α 平均值增加 23.9%; O₃ 体积分数均值减少 12.3%。可见, PM_{2.5} 超标时段细粒径的颗粒物明显增加。PM_{2.5} 不超标时段 O₃ 体积分数减少可能与气象条件有关, 不超标时段平均气温 28.1°C, 平均相对湿度 67.1%,

而超标时段平均气温 29.3°C, 平均相对湿度 60.5%, 相比之下超标时段的气象条件更有利于 O₃ 的生成。O₃ 浓度超标时段 AOD 平均值为 1.1 ± 0.7 ; 波长指数 α 平均值为 1.0 ± 0.2 。O₃ 浓度不超标时段 AOD 平均值为 1.4 ± 0.9 , 较 O₃ 超标时段增加 34.9%; 波长指数 α 平均值为 1.0 ± 0.4 , O₃ 超标与否, 变化不大, 显示出气溶胶粒子主控模态较为稳定。Shi et al. (2015) 研究了 2013 年夏季上海地区的近地层臭氧和颗粒物的关系, 发现与本研究不同的是, 臭氧污染时段的 AOD 均值 (约 0.78) 是非污染时段均值 (约 0.32) 的 2.4 倍。

3.2 细颗粒物、气溶胶光学厚度和臭氧污染间的关系

观测期间, 地面 AOD 的监测是在 10:00~14:00 进行的。为了方便对比, 本研究选取臭氧日变化峰值 (体积分数最大小时均值, 下文表示为 O_{3_1h_max}, 一般出现在 14:00 左右) 以及 PM_{2.5} 质量浓度 10:00~14:00 内的均值。图 3a 给出了观测期间不同相对湿度条件下 O_{3_1h_max} 和 PM_{2.5} 质量浓度散点分布。相对湿度小于 60% 时, O_{3_1h_max} (y) 和 PM_{2.5} 质量浓度 (x) 散点拟合曲线为 $y=0.97x+43.96$ (拟合度 $R^2=0.60$; 见拟合直线 1)。相对湿度介于 60%~70% 时, O_{3_1h_max} (y) 和 PM_{2.5} 质量浓度 (x) 散点拟合曲线为 $y=0.63x+45.87$ ($R^2=0.32$; 见拟合直线 2); 相对湿度大于 70% 时, O_{3_1h_max} (y) 和 PM_{2.5} 质量浓度 (x) 散点拟合曲线为 $y=0.21x+27.74$ ($R^2=0.20$; 见拟合直线 3)。不同的相对湿度条件下, O_{3_1h_max} 和 PM_{2.5} 质量浓度总体上呈正相关关系。PM_{2.5} 质量浓度保持不变时, 相对湿度降低, O_{3_1h_max} 能达到

表 2 各污染物浓度、气溶胶光学厚度、波长指数 (α) 及气象参数统计描述

Table 2 Summary statistics of air pollutants concentrations, AOD, Angstrom exponent (α), and meteorological elements during the observational period

	NO ($\times 10^{-9}$)	NO ₂ ($\times 10^{-9}$)	NO _x ($\times 10^{-9}$)	CO ($\times 10^{-6}$)	TVOCs ($\times 10^{-9}$)	O ₃ ($\times 10^{-9}$)	O _{3_1h_max} ($\times 10^{-9}$)
平均值±标准偏差	4.4±3.3	17.1±11.2	21.5±14.0	0.7±0.44	33.2±25.2	32.1±15.2	64.8±28.9
最大值	19.8	59.4	69.9	2.1	326.7	89.9	146.4
最小值	0.6	2.1	3.1	0.1	5.1	4.2	18.7
国家二级标准阈值	—	106.0	—	3.5	—	—	102.0
超标天数(有效天数)	—	0	—	0	—	—	10 (99)
超标率	—	0	—	0	—	—	10.1%
	O _{3_8h_max} ($\times 10^{-9}$)	PM _{2.5} /μg m ⁻³	AOD	α	温度/°C	相对湿度	风速/m s ⁻¹
平均值±标准偏差	—	56.2±20.0	1.4±0.9	1.0±0.3	28.0±4.2	66.8%±10.4%	2.4±1.4
最大值	110.3	114.9	4.3	1.7	34.4	93.4%	7.8
最小值	14.1	14.4	0.3	0.3	16.6	45.5%	0.6
国家二级标准阈值	81.6	75	—	—	—	—	—
超标天数(有效天数)	14 (99)	20 (99)	—	—	—	—	—
超标率	14.1%	20.2%	—	—	—	—	—

注: “—”表示没有针对该项目的数值; 表头给出的单位是指“平均值±标准偏差”、“最大值”、“最小值”和“国家二级标准阈值”所在行数值的单位。

高值。并且随着相对湿度的降低, $O_3_{1h_max}$ 和 $PM_{2.5}$ 质量浓度表现出越来越明显的正相关关系。表明当地夏季臭氧和细粒子叠加交互, 复合型大气污染特征明显。而低湿的条件下, O_3 和 $PM_{2.5}$ 能同时达到较高的浓度, 臭氧细粒子叠加污染的态势更加严重。

图 3b 给出了观测期间不同温度条件下臭氧日变化峰值 $O_3_{1h_max}$ 和 $PM_{2.5}$ 质量浓度散点分布。32~36°C 温度区间的 $O_3_{1h_max}(y)$ 和 $PM_{2.5}$ 质量浓度(x) 散点拟合方程为 $y=1.24x+30.61$ ($R^2=0.64$; 见拟合直线 1); 28~32°C 温度区间的 $O_3_{1h_max}(y)$ 和 $PM_{2.5}$ 质量浓度(x) 散点拟合方程为 $y=0.94x+32.01$ ($R^2=0.43$; 见拟合直线 2); 24~28°C 温度区间的 $O_3_{1h_max}(y)$ 和 $PM_{2.5}$ 质量浓度(x) 散点拟合方程为 $y=0.76x+26.89$ ($R^2=0.36$; 见拟合直线 3); 16~24°C 温度区间的 $O_3_{1h_max}(y)$ 和 $PM_{2.5}$ 质量浓度(x) 散点拟合方程为 $y=0.49x+33.63$ ($R^2=0.17$) (见拟合直线 4)。不同的温度条件下, $O_3_{1h_max}$ 和 $PM_{2.5}$ 质量浓度总体上呈正相关关系。特别是高温条件下, $O_3_{1h_max}$ 和 $PM_{2.5}$ 质量浓度存在很好的相关性, 两者能同时达到高值。高温有利于当地臭氧和细颗粒物叠加形成复合污染。上述结果与 Shi et al. (2015) 上海地区研究结果类似。本地臭氧生成处 VOC 控制区(李用宇等, 2013; An et al., 2015), 颗粒物对 NO_x 吸附作用可引起臭氧的增加(Xu et al., 2012); 而散射型气溶胶粒子又一定程度上能促进边界层内臭氧的光化学生成(He and Carmichael, 1999)。

图 4a 给出了观测期间不同相对湿度条件下臭氧日变化峰值 $O_3_{1h_max}$ 和地面实测 AOD 散点分布。相对湿度小于 55% 时, $O_3_{1h_max}(y)$ 和 AOD(x) 散点拟合方程为 $y=14.84x+101.40$ ($R^2=0.23$) (见拟合直线 1); 相对湿度介于 55%~60% 之间时, $O_3_{1h_max}(y)$ 和 AOD(x) 散点拟合方程为 $y=-7.11x+87.04$ ($R^2=0.28$) (见拟合直线 2); 相对湿度介于 60%~75% 之间时, $O_3_{1h_max}(y)$ 和 AOD(x) 散点拟合方程为 $y=-6.64x+77.06$ ($R^2=0.31$) (见拟合直线 3); 相对湿度大于 75% 时, $O_3_{1h_max}(y)$ 和 AOD(x) 散点拟合方程为 $y=-7.90x+56.97$ ($R^2=0.54$) (见拟合直线 4)。相对湿度大于 55% 时, $O_3_{1h_max}$ 和 AOD 存在负相关关系, 且随着相对湿度增加, 两者间的负相关关系越明显。随着 AOD 的降低, $O_3_{1h_max}$ 容易达到高值, 进而 O_3 平均浓度达

到高值。同时, 较低的相对湿度有利于 $O_3_{1h_max}$ 和 AOD 同时达到高值。

图 4b 给出了观测期间不同相对湿度条件下臭氧日变化峰值 $O_3_{1h_max}$ 和地面实测 AOD 散点分布。温度小于 30°C 时, $O_3_{1h_max}(y)$ 和 AOD(x) 散点拟合方程为 $y=-14.80x+103.24$ ($R^2=0.25$; 见拟合直线 1); 温度大于 30°C 时, $O_3_{1h_max}(y)$ 和 AOD(x) 散点拟合方程为 $y=-10.47x+83.94$ ($R^2=0.38$; 见拟合直线 2)。 $O_3_{1h_max}$ 和 AOD 之间的负相关关系说明气溶胶消光作用增强的情况下(表现为较高的 AOD) 臭氧的光化学生成受到抑制。

图 5 给出了观测期间不同相对湿度和温度条件下臭氧日变化峰值 $O_3_{1h_max}$ 和波长指数(α) 的散点分布。 α 值反映气溶胶粒子粒径的大小, α 值越大表示粒子粒径越小。比较明显的是, 高湿条件下(见图 5a), $O_3_{1h_max}$ 偏低且集中在 α 低值部分(颗粒物粒径较大)。高湿条件下, 辐射本身就比较弱也不利于臭氧的光化学生成。同时, 高湿条件下, 小粒子容易吸湿长大形成粒径较大的粒子。因此高湿条件下, 臭氧日变化峰值偏低且颗粒物粒径偏大。 α 高值部分对应着较高的 $O_3_{1h_max}$, 且相对湿度也不大。高温条件下($\geq 30^\circ\text{C}$; 见图 5b), $O_3_{1h_max}(y)$ 和 $\alpha(x)$ 存在相对清晰的线性关系, 拟合方程为 $y=57.04x+8.04$ ($R^2=0.38$)。高温低湿条件下, 高浓度的 O_3 和细粒径的颗粒叠加共存, 表明细粒径颗粒物可能和 O_3 有相同的来源, 也是通过二次反应生成的。从另一个方面说明, 发生高浓度 O_3 污染时, 伴随高浓度二次粒子的生成。

观测期间, 臭氧浓度与细颗粒物浓度呈现正相关, 而与 AOD 呈现负相关(相对湿度 $> 55\%$)。表明近地面颗粒物浓度与表征整层大气消光效应的 AOD 存在较大的差异。夏季充足的水汽(较高的相对湿度)有利于新粒子生成和二次气溶胶(硫酸盐气溶胶和有机气溶胶)的生成(Sun et al., 2013), 也有利于气溶胶粒子的吸湿增长(Qu et al., 2015)。这些过程都有利于增强大气的消光能力, 从而使得 AOD 偏高。另一方面, 夏季有较高的混合层高度, 有利于颗粒物扩散和混合, 近地层颗粒物浓度偏低。工业区夏季大气氧化性强, 二次粒子与 O_3 同时生成从而导致 $PM_{2.5}$ 与 O_3 浓度呈现正相关; 然而, 高浓度的 $PM_{2.5}$ 能够削弱太阳辐射, 对 O_3 的生成产生一定抑制作用。当 AOD 较小时, 工业区表现出更强的 O_3 生成能力, O_3 污染更严重。

3.3 模拟分析气溶胶消光效应对臭氧生成的影响

颗粒物和臭氧复合叠加, 必然存在相互影响。气溶胶粒子对辐射的吸收和散射作用, 势必影响大气中的光化学进程。站点所在地方的区位特点, 污染物局地排放量大, 特别是颗粒物浓度处在较高的浓度水平。鉴于此种现状, 本研究选用了美国国家大气研究中心 (National Center for Atmospheric Research, 简称 NCAR) 开发的 Master Mechanism (NCAR MM) 光化学箱模式, 并结合实测的 VOCs、NO_x、CO、地面实测 AOD 和气象参数来模拟研究近地层臭氧的光化学生成。本研究利用 NCAR MM 模式主要是进行臭氧的日变化过程的模拟, 考察臭氧峰值的变化。已有的关于当地臭氧和 VOCs 的研究 (李用宇等, 2013; An et al., 2015)

指出, 当地臭氧生成处在 VOCs 控制区, 且 VOCs 各组分对臭氧生成的贡献从大到小依次为: 烯烃 > 芳香烃 > 烷烃 > 炔烃。同时 Shao et al. (2016) 的研究也指出, 选取晴天条件下, 风速小于 4 m s⁻¹, 无降水时段的实测资料作为 NCAR MM 模式的输入量可以最大限度地降低传输作用、湿沉降以及云层对辐射的削弱等引起的误差 (最终臭氧日变化峰值模拟值较实测值高 7%)。本研究在选取输入资料时也按照了上述设定, 有关 NCAR MM 模式详细介绍及模式设置可参考 Madronich and Calvert (1990) 以及 Tie et al. (2003) 的研究结果。另外, 本研究在选取实测值作为模式输入量时, 对 VOCs 特别是烯烃、芳香烃等活性较大的物种进行了严格筛选, 这样在利用光化学箱模式模拟由于气溶胶对

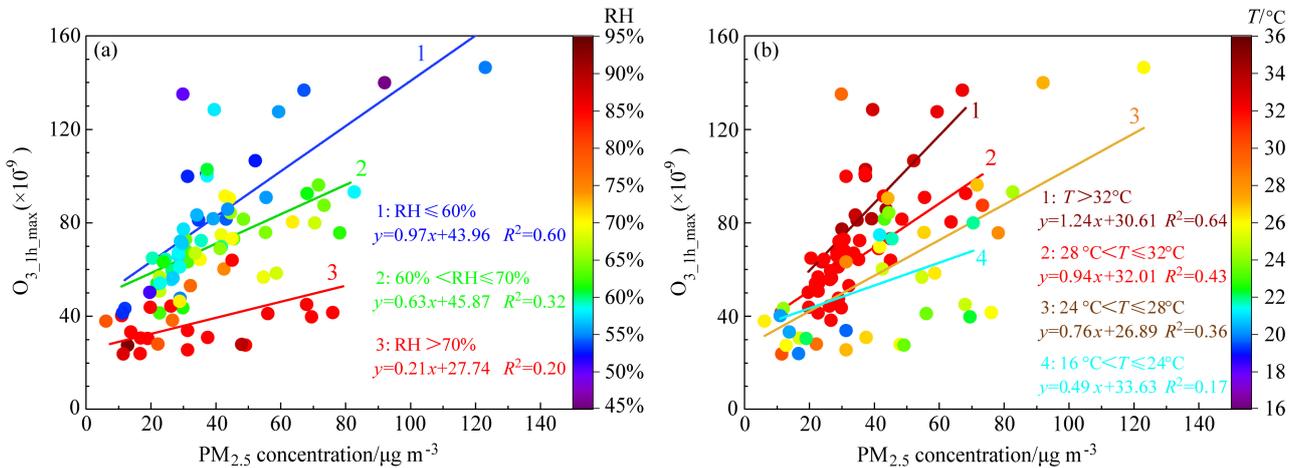


图3 不同相对湿度 (RH) 及温度 (T) 条件下 $PM_{2.5}$ 质量浓度和臭氧日变化峰值 ($O_{3_1h_max}$) 散点及拟合关系 (R^2 表示拟合度)

Fig. 3 Scatterplots and relationships of $PM_{2.5}$ concentrations and daily ozone maximum concentrations ($O_{3_1h_max}$) under different relative humidity (RH) and temperature (T) conditions (R^2 denotes the degree of fitting)

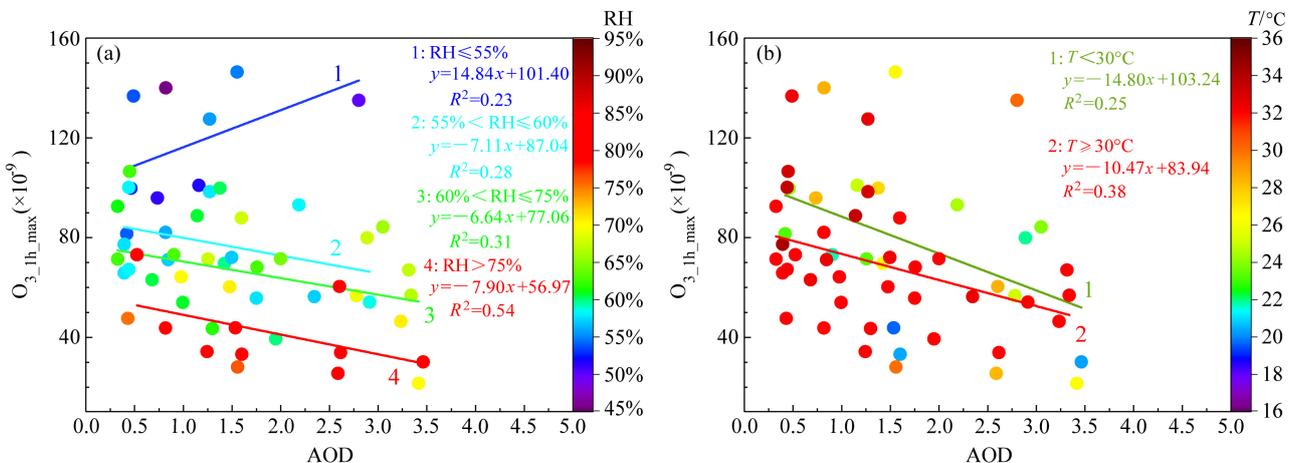


图4 不同相对湿度 (RH) 及温度 (T) 条件下地面 AOD 和臭氧日变化峰值 ($O_{3_1h_max}$) 散点及拟合关系 (R^2 表示拟合度)

Fig. 4 Scatterplots and relationships of ground-based AOD and daily maximum ozone concentrations ($O_{3_1h_max}$) under different relative humidity (RH) and temperature (T) conditions (R^2 denotes the degree of fitting)

辐射造成的削弱进而引起的臭氧浓度的变化时,以便把 VOCs 对臭氧浓度的扰动降到最低。环境参量选用实测值,其中 CO 体积分数为 0.8×10^{-6} , CH_4 为 2×10^{-6} , NO_x 为 21.5×10^{-9} , 烷烃为 19.0×10^{-9} , 烯烃为 7.4×10^{-9} , 芳香烃为 11.1×10^{-9} 以及炔烃为 4.4×10^{-9} 。其他环境参量,比如源排放和扩散系数,本研究参考 Geng et al. (2007, 2008) 在上海的研究结果。参考 Ramanathan et al. (2001) 的结果,气溶胶单次散射反照率 (Single Scattering Albedo, 简称 SSA) 设置为 0.9。500 nm 气溶胶光学厚度的值分别从 0 设置到 5, 代入模式运行, 得出结果。

图 6 显示了模拟的气溶胶光学厚度对臭氧日变化峰值的影响 (红色圆圈表示模拟值, 蓝色圆点表示实测值)。臭氧日变化峰值随气溶胶光学厚度的下降而增加。在气溶胶光学厚度的低值区间, 臭氧

日变化峰值随气溶胶光学厚度变化比较迅速。对散点进行拟合后可以发现, 两者间的变化规律呈现很好的负线性关系 ($y = -34.26x + 181.62$, $R^2 = 0.93$; 图 6a) 或呈负指数函数的形式 [$y = 220.62 \cdot \exp(-x/3.17) - 19.50$, $R^2 = 0.99$; 图 6b]。模式结果显示, 随着气溶胶光学厚度的下降, 臭氧浓度快速上升, 且上升量相当可观。本地区较重的颗粒物污染一定程度上抑制了近地层臭氧的光化学生成。可以预见的是, 随着大气污染控制措施的持续进行, 单方面地控制或削减颗粒物浓度, 减小气溶胶光学厚度 (即降低气溶胶的消光效应), 而臭氧前体物尚未有效控制下, 将会引发夏季高浓度臭氧污染。因此, 近地层臭氧污染的治理是个复杂的过程, 需要综合考虑前体物因素。

另外, 本研究严格挑选了 7 个观测日的实测数据与模拟结果进行比对验证。表 3 给出了筛选出的

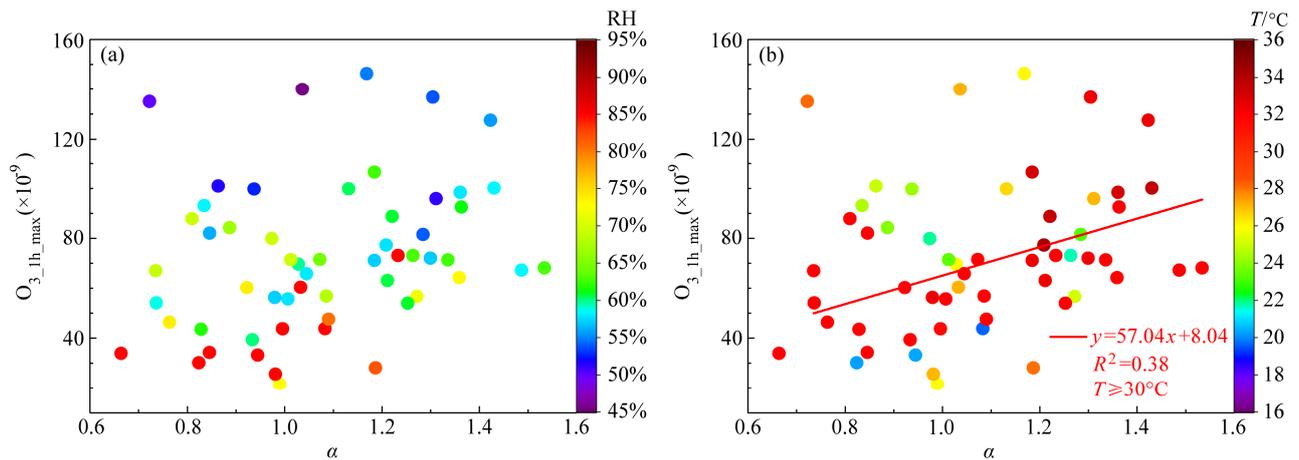


图 5 不同相对湿度 (RH) 及温度 (T) 条件下波数指数 (α) 和臭氧日变化峰值 ($\text{O}_3_{1h_max}$) 散点及拟合关系 (R^2 表示拟合度)

Fig. 5 Scatterplots and relationships of Angstrom exponent (α) and daily maximum ozone concentrations ($\text{O}_3_{1h_max}$) under different relative humidity (RH) and temperature (T) conditions (R^2 denotes the degree of fitting)

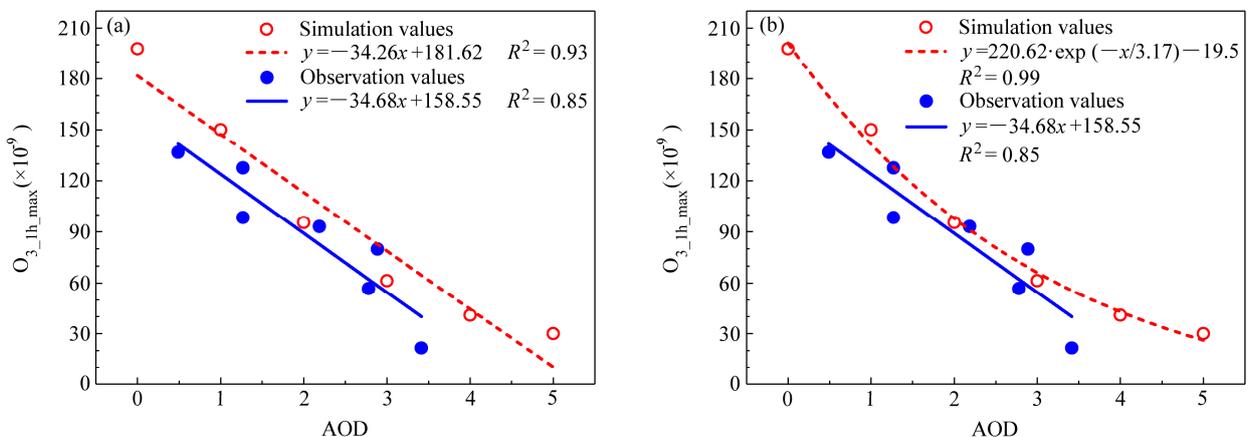


图 6 观测值和模拟值对比: 气溶胶光学厚度对臭氧日变化峰值的影响 (R^2 表示拟合度)

Fig. 6 Observation and simulation results for effect of aerosol optical depth on daily maximum ozone concentration (R^2 denotes the degree of fitting)

表 3 所选的 7 个观测日的环境参量统计描述

Table 3 Summary statistics of the environmental parameters in the selected days

	AOD	O ₃ _{1h,max} (×10 ⁻⁹)	温度 /°C	相对湿度	风速 /m s ⁻¹	各物种浓度					
						烷烃 (×10 ⁻⁹)	烯烃 (×10 ⁻⁹)	芳香烃 (×10 ⁻⁹)	炔烃 (×10 ⁻⁹)	CO (×10 ⁻⁶)	NO _x (×10 ⁻⁹)
5 月 19 日	2.9	72.9	24.9	62.5%	1.6	19.7	6.7	10.1	3.6	0.9	17.9
5 月 20 日	2.2	93.1	24.5	58.4%	1.2	18.8	6.6	12.9	5.3	0.7	21.4
6 月 15 日	3.4	50.0	25.8	61.9%	2.2	17.7	7.2	10.9	3.7	0.9	20.7
6 月 28 日	2.8	56.7	27.2	62.8%	2.0	20.2	7.6	11.6	3.4	0.7	19.4
7 月 12 日	1.3	127.5	28.6	57.5%	1.2	19.5	7.4	14.1	4.5	0.9	22.0
8 月 12 日	1.3	125.4	29.0	58.0%	2.5	24.8	6.6	12.4	3.6	1.2	23.6
8 月 17 日	0.8	139.8	30.3	63.8%	2.4	19.5	7.0	12.5	3.5	0.8	16.9

7 个观测日的环境参量（主要是气象参数和臭氧前体物浓度）统计描述。可以发现的是，7 个观测日的环境参量与模式设置的环境参量十分接近，因此可以推断的是，在上述环境条件下气溶胶光学厚度对臭氧峰值变化起了主要作用，气溶胶光学厚度对臭氧日变化峰值的影响得到凸显。拟合结果显示（见图 6a），实测值有较高的线性关系($y = -34.68x + 158.55$, $R^2 = 0.85$)。

4 结论

目前长三角工业区夏季大气污染呈现明显的复合型污染的特征，即高浓度臭氧和高浓度细颗粒物叠加并存。观测期间，PM_{2.5} 平均质量浓度为 56.2 μg m⁻³，24 h 均值超标率（国家二级标准）为 20.2%；O₃ 每日小时浓度最大值平均为 64.8 ± 28.9 × 10⁻⁹（体积分数），最大 8 h 滑动平均值超标率（国家二级标准）为 14.1%。观测结果表明，工业区 PM_{2.5} 与 O₃ 污染存在显著的正相关。高温低湿条件有利于臭氧和二次颗粒物的快速生成，从而导致大气中高浓度臭氧和细颗粒物污染复合叠加。同时，观测显示工业区夏季 AOD 均值达 1.4，高于南京市区和上海市区的夏季均值，当地大气能见度较差。在相似的前体物浓度和气象条件下，模拟和实测结果均显示 O₃ 日变化峰值和 AOD 存在极高的线性负相关，气溶胶的消光效应很大程度直接影响着 O₃ 的光化学生成；随着气溶胶消光效应的减小，即随着 AOD 的减少，O₃ 浓度将快速线性增加。本研究表明，在未对工业区氮氧化物和 VOCs 进行有效调控下，单方面的颗粒物减排控制措施将加重区域 O₃ 污染。

参考文献 (References)

An J L, Zou J N, Wang J X, et al. 2015. Differences in ozone photochemical

characteristics between the megacity Nanjing and its suburban surroundings, Yangtze River Delta, China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 22 (24): 19607–19617, doi:10.1007/s11356-015-5177-0.

Burney J, Ramanathan V. 2014. Recent climate and air pollution impacts on Indian agriculture [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 111 (46): 16319–16324, doi:10.1073/pnas.1317275111.

蔡彦枫, 王体健, 谢旻, 等. 2013. 南京地区大气颗粒物影响近地面臭氧的个例研究 [J]. *气候与环境研究*, 18 (2): 251–260. Cai Yanfeng, Wang Tijian, Xie Min, et al. 2013. Impacts of atmospheric particles on surface ozone in Nanjing [J]. *Climatic and Environmental Research (in Chinese)*, 18 (2): 251–260, doi:10.3878/j.issn.1006-9585.2012.11111.

邓雪娇, 铁学熙, 吴兑, 等. 2006. 大城市气溶胶对光化辐射通量及臭氧的影响研究 (II)——数值试验分析 [J]. *广东气象*, (4): 5–11. Deng Xuejiao, Tie Xuexi, Wu Dui, et al. 2006. Study on the effect of atmospheric aerosol on actinic flux and ozone in large city. Part II: Numerical test analyses [J]. *Guangdong Meteorology (in Chinese)*, (4): 5–11, doi:10.3969/j.issn.1007-6190.2006.04.002.

Geng F H, Zhao C S, Tang X, et al. 2007. Analysis of ozone and VOCs measured in Shanghai: A case study [J]. *Atmos. Environ.*, 41 (5): 989–1001, doi:10.1016/j.atmosenv.2006.09.023.

Geng F H, Tie X X, Xu J M, et al. 2008. Characterizations of ozone, NO_x, and VOCs measured in Shanghai, China [J]. *Atmos. Environ.*, 42 (29): 6873–6883, doi:10.1016/j.atmosenv.2008.05.045.

Gryparis A, Forsberg B, Katsouyanni K, et al. 2004. Acute effects of ozone on mortality from the “Air pollution and health: A European approach” project [J]. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 170 (10): 1080–1087, doi:10.1164/rccm.200403-333OC.

He S, Carmichael G R. 1999. Sensitivity of photolysis rates and ozone production in the troposphere to aerosol properties [J]. *J. Geophys. Res.*, 104 (D21): 26307–26324, doi:10.1029/1999JD900789.

Ichoku C, Levy R, Kaufman Y J, et al. 2002. Analysis of the performance characteristics of the five-channel Microtops II Sun photometer for measuring aerosol optical thickness and precipitable water vapor [J]. *J. Geophys. Res.*, 107 (D13), doi:10.1029/2001JD001302.

IPCC. 2013. *Climate Change 2013: The Physical Science Basis* [M]: Stocker T F, Qin D, Plattner G K, et al., Eds. Cambridge, UK and New York, USA: Cambridge University Press, 595pp.

- Li J, Wang Z, Wang X, et al. 2011. Impacts of aerosols on summertime tropospheric photolysis frequencies and photochemistry over central eastern China [J]. *Atmos. Environ.*, 45 (10): 1817–1829, doi:10.1016/j.atmosenv.2011.01.016.
- Li J W, Han Z W, Zhang R J. 2014. Influence of aerosol hygroscopic growth parameterization on aerosol optical depth and direct radiative forcing over East Asia [J]. *Atmos. Res.*, 140–141: 14–27, doi:10.1016/j.atmosres.2014.01.013.
- 李用宇, 朱彬, 安俊琳, 等. 2013. 南京北郊秋季 VOCs 及其光化学特征观测研究 [J]. *环境科学*, 34 (8): 2933–2942. Li Yongyu, Zhu Bin, An Junlin, et al. 2013. Characteristics of VOCs and their photochemical reactivity in autumn in Nanjing northern suburb [J]. *Environmental Science (in Chinese)*, 34 (8): 2933–2942.
- Lou S J, Liao H, Zhu B. 2014. Impacts of aerosols on surface-layer ozone concentrations in China through heterogeneous reactions and changes in photolysis rates [J]. *Atmos. Environ.*, 85: 123–138, doi:10.1016/j.atmosenv.2013.12.004.
- Madronich S, Calvert J G. 1990. Permutation reactions of organic peroxy radicals in the troposphere [J]. *Journal of Geophysical Research*, 95 (D5): 5697–5715, doi:10.1029/JD095iD05p05697.
- Morys M, Mims III F M, Hagerup S, et al. 2001. Design, calibration, and performance of MICROTOPS II handheld ozone monitor and Sun photometer [J]. *J. Geophys. Res.*, 106 (D13): 14573–14582, doi:10.1029/2001JD900103.
- Pope C A, Dockery D W, Schwartz J. 1995. Review of epidemiological evidence of health effects of particulate air pollution [J]. *Inhalation Toxicology*, 7 (1): 1–18, doi:10.3109/08958379509014267.
- Pozzoli L, Janssens-Maenhout G, Diehl T, et al. 2011. Re-analysis of tropospheric sulfate aerosol and ozone for the period 1980–2005 using the aerosol–chemistry–climate model ECHAM5-HAMMOZ [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11 (18): 9563–9594, doi:10.5194/acp-11-9563-2011.
- Qu W J, Wang J, Zhang X Y, et al. 2015. Influence of relative humidity on aerosol composition: Impacts on light extinction and visibility impairment at two sites in coastal area of China [J]. *Atmos. Res.*, 153: 500–511, doi:10.1016/j.atmosres.2014.10.009.
- Ramanathan V, Crutzen P J, Kiehl J T, et al. 2001. Aerosols, climate, and the hydrological cycle [J]. *Science*, 294 (5549): 2119–2124, doi:10.1126/science.1064034.
- Ran L, Zhao C S, Geng, F H, et al. 2009. Ozone photochemical production in urban Shanghai, China: Analysis based on ground level observations [J]. *J. Geophys. Res.*, 114 (D15), doi:10.1029/2008JD010752.
- Shao P, An J L, Xin J Y, et al. 2016. Source apportionment of VOCs and the contribution to photochemical ozone formation during summer in the typical industrial area in the Yangtze River Delta, China [J]. *Atmos. Res.*, 176–177: 64–74, doi:10.1016/j.atmosres.2016.02.015.
- Shi C Z, Wang S S, Liu R, et al. 2015. A study of aerosol optical properties during ozone pollution episodes in 2013 over Shanghai, China [J]. *Atmos. Res.*, 153: 235–249, doi:10.1016/j.atmosres.2014.09.002.
- Sillman S. 1995. The use of NO_x, H₂O₂, and HNO₃ as indicators for ozone–NO_x–hydrocarbon sensitivity in urban locations [J]. *J. Geophys. Res.*, 100 (D7): 14175–14188, doi:10.1029/94JD02953.
- Sun Y L, Wang Z F, Fu P Q, et al. 2013. The impact of relative humidity on aerosol composition and evolution processes during wintertime in Beijing, China [J]. *Atmos. Environ.*, 77: 927–934, doi:10.1016/j.atmosenv.2013.06.019.
- Tie X, Brasseur G P, Zhao C S, et al. 2006. Chemical characterization of air pollution in eastern China and the eastern United States [J]. *Atmos. Environ.*, 40 (14): 2607–2625, doi:10.1016/j.atmosenv.2005.11.059.
- Tie X X, Madronich S, Walters S, et al. 2003. Effect of clouds on photolysis and oxidants in the troposphere [J]. *J. Geophys. Res.*, 108 (D20): 4642, doi:10.1029/2003JD003659.
- 辛金元, 王跃思, 李占清, 等. 2006. 中国地区太阳分光辐射观测网的建立与仪器标定 [J]. *环境科学*, 27 (9): 1697–1702. Xin Jinyuan, Wang Yuesi, Li Zhanqing, et al. 2006. Introduction and calibration of the Chinese Sun Hazemeter Network [J]. *Environmental Science (in Chinese)*, 27 (9): 1697–1702, doi:10.3321/j.issn:0250-3301.2006.09.001.
- Xin J Y, Wang Y S, Li Z Q, et al. 2007. Aerosol optical depth (AOD) and Ångström exponent of aerosols observed by the Chinese Sun Hazemeter Network from August 2004 to September 2005 [J]. *J. Geophys. Res.*, 112 (D5): D05203, doi:10.1029/2006JD007075.
- Xin J Y, Wang Y S, Pan Y P, et al. 2015. The campaign on atmospheric aerosol research network of China: CARE-China [J]. *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, 96 (7): 1137–1155, doi:10.1175/BAMS-D-14-00039.1.
- Xu J, Zhang Y H, Zheng S Q, et al. 2012. Aerosol effects on ozone concentrations in Beijing: A model sensitivity study [J]. *J. Environ. Sci.*, 24 (4): 645–656, doi:10.1016/S1001-0742(11)60811-5.
- Zhang Y L, Cao F. 2015. Fine particulate matter (PM_{2.5}) in China at a city level [J]. *Sci. Rep.*, 5: 14884, doi:10.1038/srep14884.
- 中国气象局. 2013. QX/T 174-2012 大气成分站选址要求 [S]. 北京: 气象出版社. China Meteorological Administration. 2013. QX/T 174-2012 Guideline for Site Selection of Atmospheric Composition Monitoring Station [S]. Beijing: China Meteorological Press.
- 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 2012. GB 3095-2012 环境空气质量标准 [S]. 北京: 中国环境科学出版社. General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. 2012. GB 3095-2012 Ambient Air Quality Standard [S]. Beijing: China Environmental Science Press.
- Zhuang B L, Wang T J, Li S, et al. 2014. Optical properties and radiative forcing of urban aerosols in Nanjing, China [J]. *Atmos. Environ.*, 83: 43–52, doi:10.1016/j.atmosenv.2013.10.052.