

## 西安大气细颗粒( $\text{PM}_{10}$ )化学组成 及其对能见度的影响

王浥尘<sup>1,2</sup>, 曹军骥<sup>1,3</sup>, 张宁宁<sup>1,2</sup>, 肖舜<sup>4</sup>, 王启元<sup>3</sup>, 陈阳<sup>1</sup>

(1. 中国科学院地球环境研究所 气溶胶科学与技术重点实验室, 陕西 西安 710075; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 西安交通大学 能源与动力工程学院, 陕西 西安 710049; 4. 陕西省气象局, 陕西 西安 710014)

**摘要:**在2012年秋季选取天气状况相对稳定的12 d,运用细颗粒化学组分在线观测仪(ACSM),观测西安大气颗粒物变化;利用正矩阵因子分析法(PMF)对大气细颗粒物中的有机物进行源解析,探讨其对能见度的影响;最后,结合IMPROVE公式中吸湿增长因子和多元线性回归统计方法重建散光系数。结果表明:在观测时段, $\text{PM}_{10}$ (不包括黑碳和矿尘等难熔组分)和 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度时间序列的相关性较好(判定系数为0.67), $\text{PM}_{10}$ 约占 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的60%,有机物约占 $\text{PM}_{10}$ 质量浓度的58%,其他组分(包括 $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ 和 $\text{Cl}^-$ )约占42%;高相对湿度(大于85%)伴随着一次组分质量分数的增加,雨水对一次组分的湿沉降作用也更加明显;利用正矩阵因子分析法对有机物进行源解析,分解出烃类有机气溶胶(HOA)和氧化性有机气溶胶(OOA)两种组分;OOA约占有机物质量浓度的54%,HOA约占46%,并且在下午时段,HOA发生挥发,经过光化学反应快速转化为OOA;硝酸盐对光的散射贡献最大。

**关键词:**大气细颗粒; $\text{PM}_{10}$ ; $\text{PM}_{2.5}$ ;能见度;有机气溶胶;散光系数;西安

**中图分类号:**X131.1;P427.2 **文献标志码:**A

## Chemical Composition of Atmospheric Fine Particle ( $\text{PM}_{10}$ ) and Its Effect on Visibility in Xi'an

WANG Yi-chen<sup>1,2</sup>, CAO Jun-ji<sup>1,3</sup>, ZHANG Ning-ning<sup>1,2</sup>, XIAO Shun<sup>4</sup>,  
WANG Qi-yuan<sup>3</sup>, CHEN Yang<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710075, Shaanxi, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, Shaanxi, China; 4. Shaanxi Provincial Meteorological Bureau, Xi'an 710014, Shaanxi, China)

**Abstract:** 12 days with relative steady weather conditions in autumn of 2012 were selected, and the variation of atmospheric fine particle in Xi'an was measured by aerodyne aerosol chemical speciation monitor (ACSM); source apportionment of organics from atmospheric fine particle was analyzed by the means of positive matrix factorization (PMF), and the effect of atmospheric fine particle on visibility was discussed; finally, the scattering coefficient was reconstructed by the means of hygroscopic growth factors from IMPROVE equation and multi-linear regression statistical method. The results show that the correlation between time series of mass concentrations of

收稿日期:2014-03-10

基金项目:国家自然科学基金重点项目(41230641)

作者简介:王浥尘(1988-),男,陕西渭南人,中国科学院大学理学博士研究生,E-mail:wangych@ieecas.cn。

non-refractory PM<sub>1</sub> (except for black carbon and mineral dust) and PM<sub>2.5</sub> is significant with a determination coefficient of 0.67 at the observation session; the mass concentration of non-refractory PM<sub>1</sub> is about 60% of PM<sub>2.5</sub>, and the mass concentration of organic is about 58% of PM<sub>1</sub>, other components (including SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and Cl<sup>-</sup>) is about 42%; higher relative humidity increases the mass fraction of primary component, and rainfall significantly improves the wet deposition of primary component; hydrocarbon-like organic aerosol (HOA) and oxygenated organic aerosol (OOA) are resolved from organics by the means of PMF; mass concentration of OOA is about 54% of organics, and that of HOA is about 46%; HOA volatilizes and translates to OOA after a photochemical reaction in the afternoon; nitrate contributes most to light scattering coefficient.

**Key words:** atmospheric fine particle; PM<sub>1</sub>; PM<sub>2.5</sub>; visibility; organic aerosol; scattering coefficient; Xi'an

## 0 引言

大气污染监测是污染控制必不可少的一环。传统膜采样方法所利用的采样器为配有相应粒径切割头的便携式低流量采样器<sup>[1-2]</sup>。这种方法无法以高时间分辨率得到细颗粒组分的质量浓度,阻碍了对事件(如大气重污染事件、降水事件)的研究。近年来,气溶胶质谱仪(AMS)在全世界范围内逐渐得到应用<sup>[3-7]</sup>。它可以检测大气细颗粒(PM<sub>1</sub>)中非难溶性化学组成的质量浓度和粒径分布。相比气溶胶质谱仪,细颗粒化学组分在线观测仪(ACSM)具有相似的构造和原理<sup>[8-9]</sup>,但ACSM仪器无法观测颗粒物的粒径分布,这也使其构造简单,便于携带,可长时间连续观测。

风速和风向会影响污染物迁移和散布。为了研究当地源对颗粒物组成和能见度的影响,Cao等对西安能见度和细颗粒化学组成之间的关系进行了研究<sup>[10]</sup>,但都是基于传统膜采样方法。笔者在高时间分辨率的情况下对西安大气颗粒物化学组分及其对能见度的影响进行了研究,利用正矩阵因子分析法(PMF)对有机物进行源解析,认识西安大气颗粒物变化、来源及其对能见度的影响,为西安治污减霾工作提供科学依据。

## 1 试验与方法

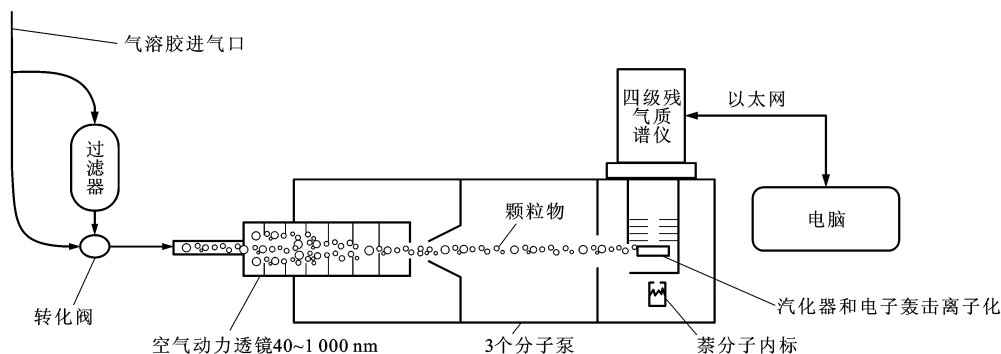
西安北临渭河、南依秦岭,秦岭山地与渭河平原界线分明,构成西安的地貌主体。西安是中国西北最大的城市,人口超过800万。在工业结构中,能源重化工所占比例极高,煤炭占全部能源消费总量的70%以上。本观测点位于西安高新区中国科学院地球环境研究所综合大楼二楼楼顶,是一个住宅和商

务混合区。观测时间为2012年9月1日至9月6日以及9月26日至10月1日(共12 d),天气状况相对稳定,日平均风速为0.27 m·s<sup>-1</sup>。Aerodyne公司的ACSM仪器可以长期实时观测颗粒物非难溶性化学组分的质量浓度(有机物、硫酸盐、硝酸盐、铵盐和Cl<sup>-</sup>)。ACSM仪器和AMS仪器的基本原理类似。相比AMS仪器,ACSM仪器的时间分辨率和灵敏度都较低,但无法测量颗粒物化学组分的粒径分布,这使其构造相对简单,便于携带,可以进行长时间连续观测。本研究中,ACSM仪器所测得颗粒物化学组分的时间分辨率约为15 min。

ACSM仪器的基本原理为(图1):颗粒物在3 L·min<sup>-1</sup>采样泵作用下通过URG公司的PM<sub>2.5</sub>切割头进入仪器腔体,经过空气动力学透镜的颗粒物聚焦成粒子束(粒径范围为40~1 000 nm)并撞击在600 °C的汽化器上,非难溶性组分(有机物、硫酸盐、硝酸盐、铵盐和氯离子)在汽化器上挥发。为了得到仪器的背景值(如N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>等信号值),ACSM仪器在实际大气和无颗粒气体之间转换,两者质谱信号差值可去除仪器背景值的影响,得到颗粒物的真实质谱图。不同组分对应不同的质荷比,根据质荷比的信号强弱可计算不同组分的质量浓度。本研究中设置扫描频率为500 ms·amu<sup>-1</sup>,质荷比扫描范围为10~150,时间分辨率约为15 min。

球形颗粒的转化率、颗粒的非球形态以及颗粒碰撞加热器的效率影响颗粒物的收集效率(CE, Collection Efficiency)<sup>[3]</sup>。被干燥后的颗粒物进入仪器内部,多项研究表明收集效率的合理取值为0.5<sup>[11-14]</sup>,因此,本研究中的收集效率也为0.5。

气溶胶声光消光仪(PAX)实时观测颗粒物的散光系统和吸光系数,并换算出颗粒物的消光系数、



图片源自 Aerodyne 公司内部资料,有所修改

图 1 细颗粒化学组分在线观测仪结构示意图

Fig. 1 Structure Diagram of Aerodyne Aerosol Chemical Speciation Monitor

单次散射反照率和黑碳(BC)的质量浓度。在内置泵和外接泵(速度为  $5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ )的作用下,颗粒物进入到仪器内部并被分为两束,分别进入到浊度仪和声光共鸣器中,在  $1 \text{ min}$  的时间分辨率下测量颗粒物的散光系数(波长  $532 \text{ nm}$ )和吸光系数(波长  $870 \text{ nm}$ )。笔者运用散光系数和黑碳的质量浓度,探讨了  $\text{PM}_{10}$  化学组分对能见度的影响,论证了烃类有机气溶胶(HOA)解析结果的合理性。

$\text{PM}_{2.5}$  在线数据来源于 EBAM 仪器,运用气体分析仪(Thermo Scientific)测量气体( $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$  和  $\text{O}_3$ )数据,通过观测点的移动气象站获得气象数据。

PMF 方法是受体模型分析方法,不需要被解析因子的源清单和时间序列<sup>[15-17]</sup>。PMF 方法基于质量平衡,在气溶胶质谱领域主要用于解析有机气溶胶(OA)的来源<sup>[8]</sup>。质荷比  $120 \sim 150$  受转化效率(TE, Transmission Efficiency)影响,信号值存在较大不确定性,且质荷比  $120 \sim 150$  对总信号的贡献小,因此,PMF 方法只限于质荷比  $12 \sim 120$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{PM}_{10}$ 质量浓度变化特征

由图 2 可知,在所研究时段风速很小,平均风速为  $0.27 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。低风速有利于颗粒物的积累,也适合研究本地源造成的大气污染。 $\text{NH}_4^+$  和  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  的相关性较好(判定系数  $R^2$  分别为  $0.82$  和  $0.86$ ),说明  $\text{PM}_{10}$  (ACSM 仪器所测量的 5 种组分)中  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  主要与  $\text{NH}_4^+$  结合。 $\text{NH}_4^+$  和  $\text{Cl}^-$  的相关性很差( $R^2$  为  $0.14$ ),说明  $\text{Cl}^-$  主要和非  $\text{NH}_4^+$  的组分进行结合。其中,有机物为  $\text{PM}_{10}$  的主要组分,约占  $\text{PM}_{10}$  的  $58\%$ ,其他组分约占  $42\%$ 。

$\text{PM}_{2.5}$  的时间序列变化和  $\text{PM}_{10}$  是一致的( $R^2$  为

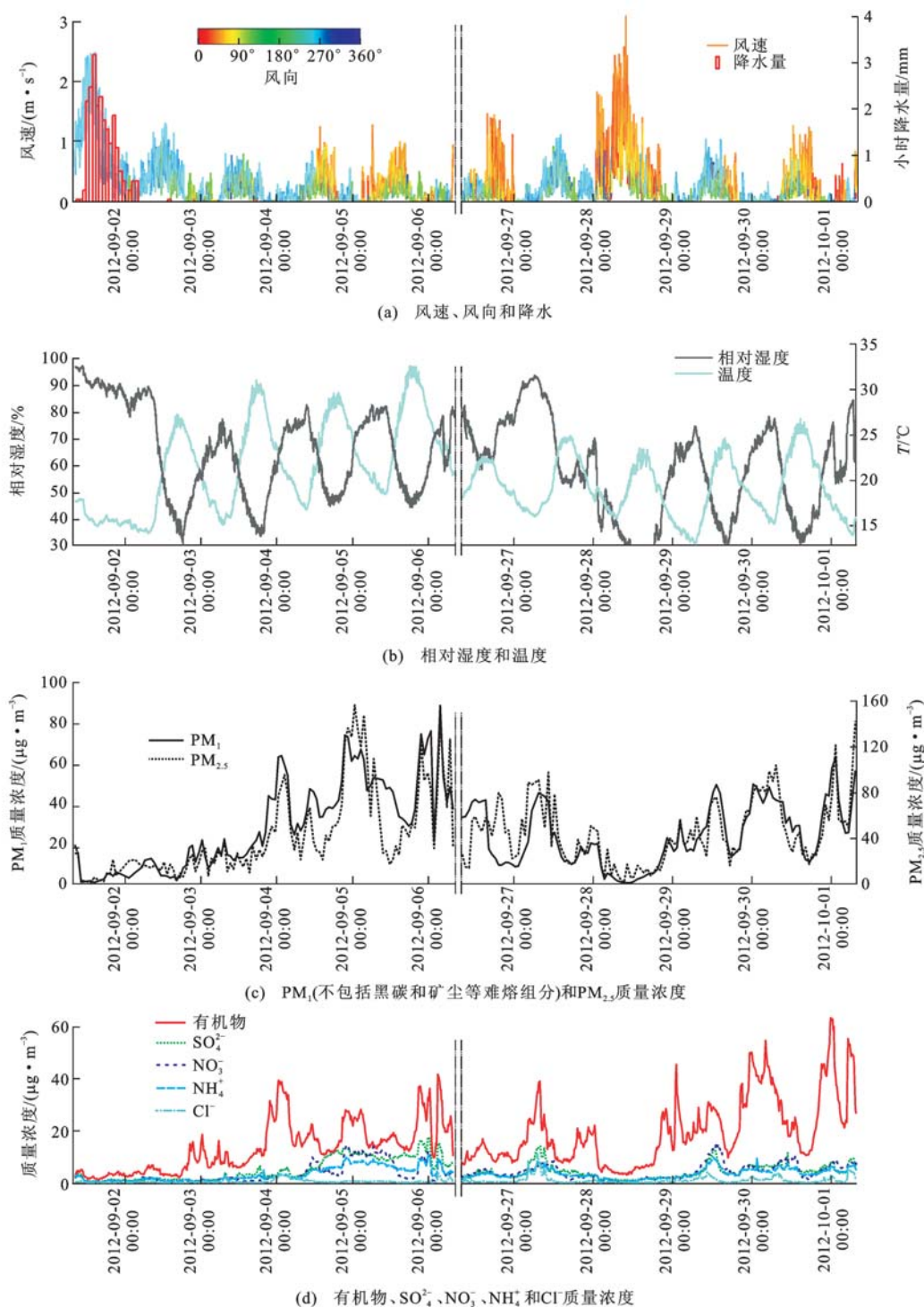
$0.67$ )。从图 3 可知,如果设置截距为  $0$ ,斜率便为  $0.58$ 。这是因为 ACSM 仪器仅能测量  $\text{PM}_{10}$  的组分且无法测量黑碳和矿尘组分。

相对湿度在晚上出现峰值,在下午出现谷值,而温度和臭氧含量(体积分数)在下午出现峰值(图 4)。 $\text{SO}_4^{2-}$  质量浓度的日变化比较稳定,说明区域源是  $\text{SO}_4^{2-}$  的主要来源。 $\text{NO}_3^-$  在下午快速下降,这是由于较高的温度和混合层高度导致  $\text{NO}_3^-$  的挥发和稀释。无机离子( $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$  和  $\text{Cl}^-$ ) 在早上上班高峰期( $7:00 \sim 8:00$ )出现峰值,HOA(一次有机气溶胶)在上班高峰期后开始大幅度下降,氧化性有机气溶胶(OOA,二次有机气溶胶)在下午处于相对稳定状态,这除了和混合层高度不断增加有关外,还和光化学反应导致 HOA 转化为 OOA 有关。

高相对湿度时段(相对湿度大于  $80\%$ )发生在 2012 年 9 月 27 日  $2:00 \sim 10:00$ ,因此,其他时段也设置为每天  $2:00 \sim 10:00$ (除去 9 月 1 日和 9 月 27 日)。从图 5 可知,降水时段(9 月 1 日  $8:00$  至 9 月 2 日  $2:00$ ) $\text{PM}_{10}$  质量浓度( $4.96 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ )远小于高相对湿度时段( $42.9 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ )和其他时段( $29.1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ )。一次组分的质量分数在高相对湿度时段最大,达到  $43\%$ ,在其他时段和降水时段分别为  $37\%$  和  $20\%$ ,这说明相对湿度较高时段伴随着一次组分的增加,降水对一次组分的去除作用更有效。

### 2.2 有机物的来源解析

采用 PMF 方法解析出两种类型的有机物,分别是 HOA 和 OOA。HOA 主要来自汽车尾气、生物质燃烧和燃煤;OOA 是一次有机物的氧化产物,一般情况下 OOA 在夏季会成为有机物的主要组分。HOA 质谱图和 Ng 等解析出的 HOA 质谱图<sup>[18]</sup>有很好的相关性( $R^2$  为  $0.81$ ),均在  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$  和



$\text{PM}_{2.5}$  指大气总悬浮颗粒物中空气动力学直径小于等于  $2.5 \mu\text{m}$  的粒子;  $\text{PM}_{10}$  指大气总悬浮颗粒物中空气动力学直径小于等于  $10 \mu\text{m}$  的粒子

图2 气象条件以及  $\text{PM}_{10}$ 、 $\text{PM}_{2.5}$ 、有机物、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$  和  $\text{Cl}^-$  质量浓度的时间序列

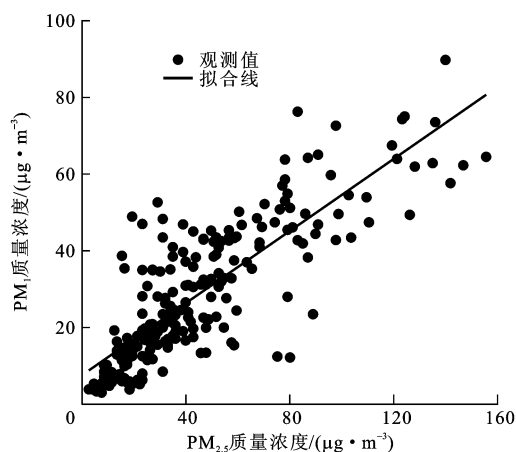
Fig. 2 Time Series of Meteorological Conditions and Mass Concentrations of  $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{PM}_{2.5}$ , Organics,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{Cl}^-$

$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  等碳氢化合物序列上有相对显著的信号。其中,  $n$  为正整数。OOA 质谱图和 Ng 等解析出的 OOA 质谱图<sup>[18]</sup> 有很好的相关性 ( $R^2$  为 0.95), 均在质荷比 44 ( $\text{CO}_2^+$ ) 处有显著的信号 (图 6)。

OOA 和颗粒物二次无机组分 ( $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$ )

质量浓度的相关性很好 ( $R^2$  为 0.72), 说明 OOA 的二次源特征。HOA 和黑碳的判定系数  $R^2$  为 0.81, 说明 HOA 的一次源特征。本研究中, OOA 约占有有机物质量浓度的 54%, HOA 约占有有机物质量浓度的 46%。HOA 和有机物时间序列的相关性很好





PM<sub>1</sub> 不包括黑碳和矿尘等难熔组分

图3 PM<sub>1</sub>与PM<sub>2.5</sub>质量浓度的关系

Fig. 3 Relationship Between Mass Concentrations of PM<sub>1</sub> and PM<sub>2.5</sub>

( $R^2$  为 0.90)(图 7), OOA 和有机物质量浓度时间序列的相关性很差( $R^2$  为 0.26), 这是由于相比二次有机气溶胶, 一次有机气溶胶变化频率和幅度更大, 所以对有机物时间序列变化的影响也比较大。

HOA 质谱图中, 质荷比 55 和质荷比 57 的质谱信号比值为 1.19, 远小于北京大气类似研究的比

值。Sun 等认为, 当质荷比 55 和质荷比 57 的质谱信号比值大于 2 时, HOA 含有大量由烹饪产生的气溶胶(COA, Cooking Organic Aerosol)<sup>[9]</sup>, 但本文得到的结果和内燃机排放的 HOA 中质荷比 55 和质荷比 57 的质谱信号比值(0.98)类似。结合 HOA 的日变化, HOA 主要受汽车尾气排放的影响, 而不受烹饪排放的影响。

质荷比 44 和质荷比 43 被用来研究有机物的老化<sup>[18]</sup>。图 8 显示了  $f_{44}$ (质荷比 44 和有机物总信号的比值)和  $f_{43}$ (质荷比 43 和有机物总信号的比值)的日变化。 $f_{44}$  的日变化和温度、臭氧含量的日变化相似, 在下午臭氧含量达到峰值时,  $f_{44}$  也达到峰值, 但  $f_{43}$  达到谷值, 这说明光化学反应将大量的 HOA 转化为 OOA, 这也解释了在混合层高度达到最高的情况下, OOA 质量浓度降低幅度小, 而 HOA 质量浓度降低幅度大的现象(图 4)。臭氧含量日变化的最大值和  $f_{44}$  的峰值是对应的, 这说明光化学反应速率很快。Robinson 等认为 HOA 是可以挥发的<sup>[19]</sup>。在下午时段, 较高的温度造成 HOA 挥发, 这也是造成 HOA 经过光化学反应快速转化为 OOA 的原因。

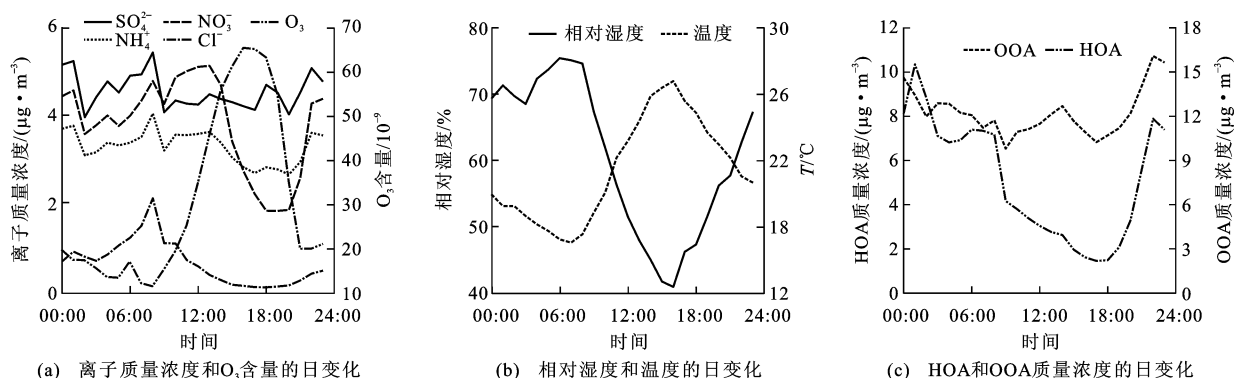


图4 PM<sub>1</sub>质量浓度、相对湿度、温度和臭氧含量的日变化

Fig. 4 Daily Variation of Mass Concentrations of PM<sub>1</sub>, Relative Humidity, Temperature and Content of Ozone

### 2.3 PM<sub>1</sub>化学组分对能见度的影响

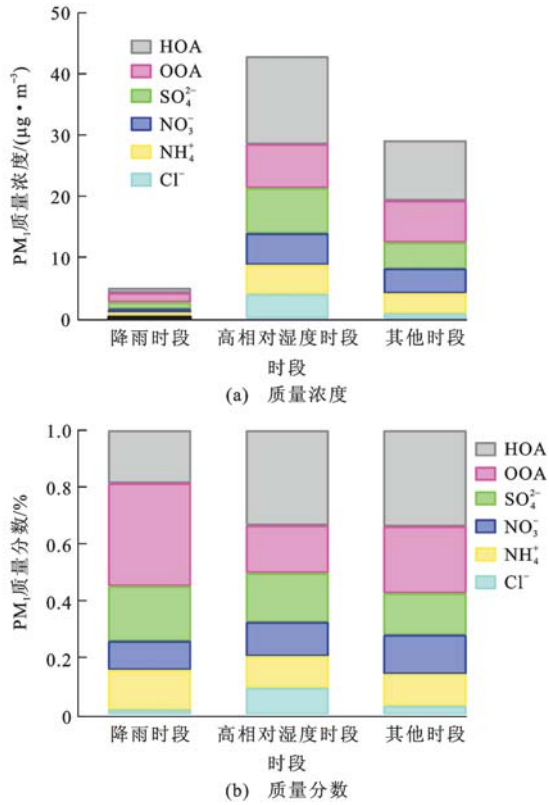
Cao 等在西安已经成功运用 IMPROVE 公式建立 PM<sub>2.5</sub> 化学组分和能见度的关系<sup>[10]</sup>。IMPROVE 公式的运用详见文献<sup>[10]</sup>和<sup>[20]</sup>。IMPROVE 公式针对的是 PM<sub>2.5</sub> 和消光系数的关系<sup>[21-22]</sup>, 而 ACSM 仪器只能测量 PM<sub>1</sub> 的化学组分, 且无法测量 PM<sub>1</sub> 中的黑碳组分, 因此, 在本研究中 IMPROVE 并不合适。假设 PM<sub>1</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 组分的时间序列变化是一致的, 运用 IMPROVE 公式中的吸湿增长因子  $f_{RH}$ <sup>[23-24]</sup>, 结合多元线性回归统计方法, 建立散光系数( $I$ )和 PM<sub>1</sub> 化学组分质量浓度的

关系式((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 和有机物是影响能见度的主要化学组分, 图 9)。其关系式为

$$I = 6.6 f_{RH} \rho((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) + 11.0 f_{RH} \cdot \rho(\text{NH}_4\text{NO}_3) + 4.72 \rho_{\text{organic}} \quad (1)$$

式中:  $\rho(\cdot)$  为离子或化合物质量浓度;  $\rho_{\text{organic}}$  为有机物质量浓度。

假设 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的主要结合形式是 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (图 10), 所得到的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 和实际的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 散点图斜率为 1.013, 截距为 -0.211 8, 判定系数  $R^2$  为 0.98, 这说明假设是成立的, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的主要结合形式是 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。



PM<sub>1</sub> 不包括黑碳和矿尘等难熔组分

图5 不同天气条件下PM<sub>1</sub>质量浓度和质量分数柱状图

Fig. 5 Histograms of Mass Fractions and Concentrations of PM<sub>1</sub> Under Different Weather Conditions

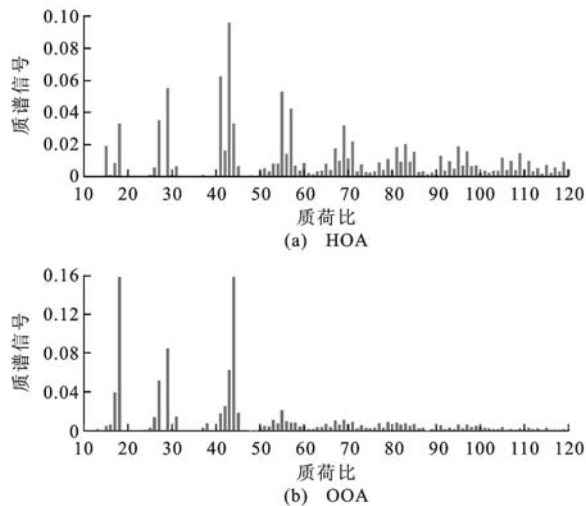
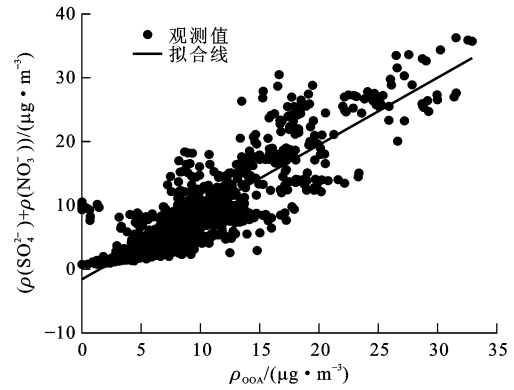


图6 HOA和OOA的质谱

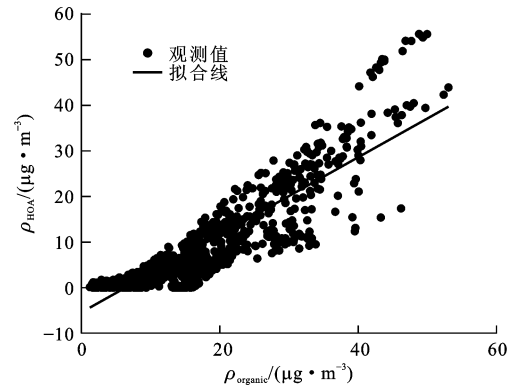
Fig. 6 Mass Spectra of HOA and OOA

从图11可以看出,预计和实测的散光系数高度相关。如果设置截距为0,斜率为0.995,判定系数 $R^2$ 为0.92,说明多元线性回归统计方法是有效的。预测和实测的散光系数分别在晚上和下午达到峰值和谷值。其中,来自 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 的散光系数在下午降到最低,这和 $\text{NO}_3^-$ 在下午的变化是一致的。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 和有机物对散光系数的贡献

分别是33.0%,41.8%和25.2%。



(a) OOA质量浓度和 $\rho(\text{SO}_4^{2-}) + \rho(\text{NO}_3^-)$ 的关系

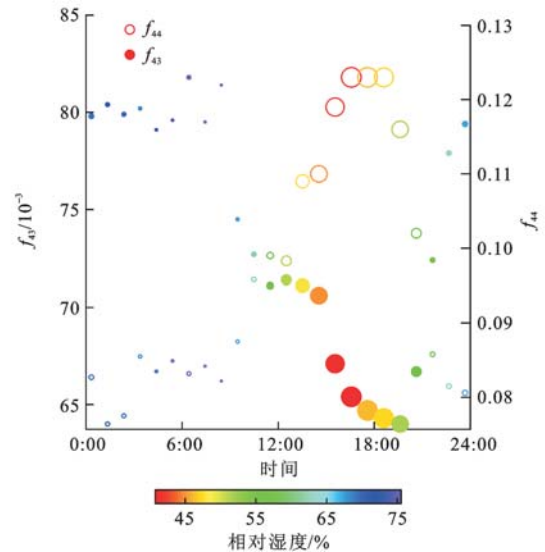


(b) 有机物和HOA质量浓度的关系

$\rho_{\text{OOA}}$ 是OOA的质量浓度; $\rho_{\text{HOA}}$ 是HOA的质量浓度

图7 OOA质量浓度和 $\rho(\text{SO}_4^{2-}) + \rho(\text{NO}_3^-)$ 以及有机物和HOA质量浓度的关系

Fig. 7 Relationships Between Mass Concentration of OOA and  $\rho(\text{SO}_4^{2-}) + \rho(\text{NO}_3^-)$ , and Between Mass Concentrations of Organics and HOA



点的大小和臭氧含量呈正比;点的颜色对应不同的相对湿度

图8  $f_{44}$ 和 $f_{43}$ 的日变化

Fig. 8 Daily Variation of  $f_{44}$  and  $f_{43}$

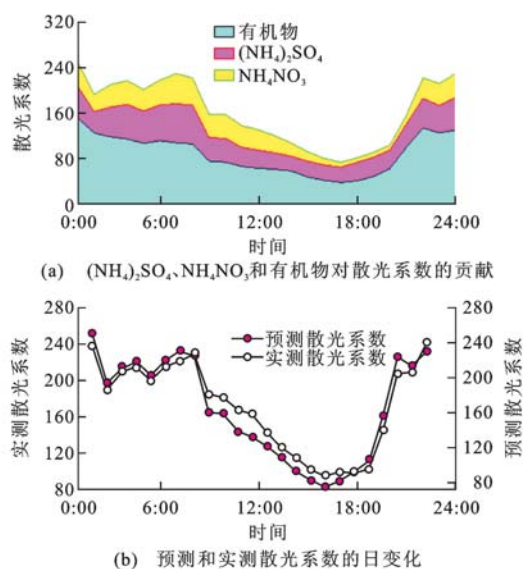


图9 散光系数的源解析和日变化

Fig. 9 Source Apportionment and Daily Variation of Scattering Coefficient

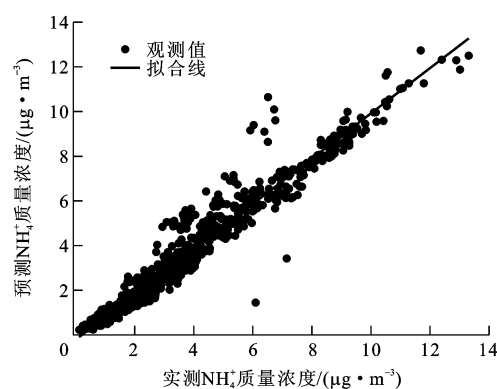
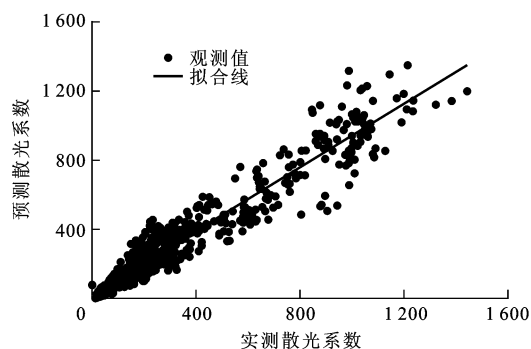
图10 预测和实测  $\text{NH}_4^+$  质量浓度的关系Fig. 10 Relationship Between Forecasted and Measured Mass Concentrations of  $\text{NH}_4^+$ 

图11 预测和实测散光系数的关系

Fig. 11 Relationship Between Forecasted and Measured Scattering Coefficients

### 3 结语

(1) 西安大气细颗粒( $\text{PM}_{10}$ )中,有机物对  $\text{PM}_{10}$

的贡献最多(约 58%),其他组分贡献约 42%;硝酸盐的质量浓度在下午快速降低,无机离子( $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{Cl}^-$ )在早上上班高峰期出现峰值;相对湿度较高时段伴随着一次组分的增加,降水对一次组分的去除作用更有效。

(2) 采用 PMF 方法解析出两种类型的有机物: 烃类有机气溶胶和氧化性有机气溶胶。氧化性有机气溶胶约占有机物质量浓度的 54%, 烃类有机气溶胶约占有机物质量浓度的 46%。烃类有机气溶胶主要受汽车尾气而非烹饪源的影响。下午烃类有机气溶胶发生挥发, 经过光化学反应快速转化为氧化性有机气溶胶。

(3) 利用多元线性回归统计方法重建了  $\text{PM}_{10}$  化学组分和散光系数的关系, 散光系数在下午出现谷值, 在晚上出现峰值。在所研究时段,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  对散光系数的贡献最大。

(4) 由于资源所限, 本次工作观测时限有限, 今后工作中可根据本文的方法积累更多的观测记录, 以便更准确地认识西安细颗粒变化规律及其对能见度的影响。

### 参考文献:

### References:

- [1] CAO J J, WU F, CHOW J C, et al. Characterization and Source Apportionment of Atmospheric Organic and Elemental Carbon During Fall and Winter of 2003 in Xi'an, China[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2005, 5(11): 3127-3137.
- [2] CAO J J, ZHU C S, CHOW J C, et al. Black Carbon Relationships with Emissions and Meteorology in Xi'an, China[J]. Atmospheric Research, 2009, 94(2): 194-202.
- [3] MIDDLEBROOK A M, BAHREINI R, JIMENEZ J L, et al. Evaluation of Composition-dependent Collection Efficiencies for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer Using Field Data[J]. Aerosol Science and Technology, 2012, 46(3): 258-271.
- [4] HUANG X F, XUE L, TIAN X D, et al. Highly Time-resolved Carbonaceous Aerosol Characterization in Yangtze River Delta of China: Composition, Mixing State and Secondary Formation[J]. Atmospheric Environment, 2013, 64: 200-207.
- [5] SUN Y L, ZHANG Q, ANASTASIO C, et al. Insights into Secondary Organic Aerosol Formed via Aqueous-phase Reactions of Phenolic Compounds Based on High Resolution Mass Spectrometry[J]. Atmospheric

- Chemistry and Physics, 2010, 10(2): 2915-2943.
- [6] 宫照恒, 薛 莲, 孙天乐, 等. 基于高分辨质谱在线观测的2011深圳大运会前后PM<sub>1</sub>化学组成与粒径分布[J]. 中国科学: 化学, 2013, 43(3): 363-372.
- GONG Zhao-heng, XUE Lian, SUN Tian-le, et al. On-line Measurement of PM<sub>1</sub> Chemical Composition and Size Distribution Using a High-resolution Aerosol Mass Spectrometer During 2011 Shenzhen Universiade[J]. Science China: Chemistry, 2013, 43(3): 363-372.
- [7] 刘 全, 孙 扬, 胡 波, 等. 北京冬季PM<sub>1</sub>中有机气溶胶的高分辨率气溶胶质谱观测[J]. 科学通报, 2012, 57(5): 366-373.
- LIU Quan, SUN Yang, HU Bo, et al. In Situ Measurement of PM<sub>1</sub> Organic Aerosol in Beijing Winter Using a High-resolution Aerosol Mass Spectrometer[J]. Chinese Science Bulletin, 2012, 57(5): 366-373.
- [8] NG N L, HERNDON S C, TRIMBORN A, et al. An Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) for Routine Monitoring of the Composition and Mass Concentrations of Ambient Aerosol[J]. Aerosol Science and Technology, 2011, 45(7): 780-794.
- [9] SUN Y L, WANG Z F, DONG H B, et al. Characterization of Summer Organic and Inorganic Aerosols in Beijing, China with an Aerosol Chemical Speciation Monitor[J]. Atmospheric Environment, 2012, 51: 250-259.
- [10] CAO J J, WANG Q Y, CHOW J C, et al. Impacts of Aerosol Compositions on Visibility Impairment in Xi'an, China[J]. Atmospheric Environment, 2012, 59: 559-566.
- [11] TAKEGAWA N, MIYAKAWA T, KUWATA M, et al. Variability of Submicron Aerosol Observed at a Rural Site in Beijing in the Summer of 2006[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2009, 114(D2): D00G05.
- [12] SALCEDO D, ONASCH T B, DZEPINA K, et al. Characterization of Ambient Aerosols in Mexico City During the MCMA-2003 Campaign with Aerosol Mass Spectrometry: Results from the CENICA Super-site[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2006, 6(4): 925-946.
- [13] AIKEN A C, SALCEDO D, CUBISON M J, et al. Mexico City Aerosol Analysis During MILAGRO Using High Resolution Aerosol Mass Spectrometry at the Urban Supersite(T0) Part 1: Fine Particle Composition and Organic Source Apportionment[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2009, 9(17): 6633-6653.
- [14] TIMONEN H, AURELA M, CARBONE S, et al. High Time-resolution Chemical Characterization of the Water-soluble Fraction of Ambient Aerosols with PILS-TOC-IC and AMS[J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2010, 3(4): 1063-1074.
- [15] SUN Y L, WANG Z F, FU P Q, et al. Aerosol Composition, Sources and Processes During Wintertime in Beijing, China[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013, 13(9): 4577-4592.
- [16] ULBRICH I M, CANAGARATNA M R, ZHANG Q, et al. Interpretation of Organic Components from Positive Matrix Factorization of Aerosol Mass Spectrometric Data[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2009, 9(9): 2891-2918.
- [17] PAATERO P, TAPPER U. Positive Matrix Factorization: A Non-negative Factor Model with Optimal Utilization of Error Estimates of Data Values[J]. Environmetrics, 1994, 5(2): 111-126.
- [18] NG N L, CANAGARATNA M R, ZHANG Q, et al. Organic Aerosol Components Observed in Northern Hemispheric Datasets from Aerosol Mass Spectrometry[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2010, 10(10): 4625-4641.
- [19] ROBINSON A L, DONAHUE N M, SHRIVASTAVA M K, et al. Rethinking Organic Aerosols: Semivolatile Emissions and Photochemical Aging[J]. Science, 2007, 315: 1259-1262.
- [20] WANG Q Y, CAO J J, TAO J, et al. Long-term Trends in Visibility and at Chengdu, China[J]. PLOS ONE, 2013, 8(7): e68894.
- [21] WATSON J G. Visibility: Science and Regulation[J]. Journal of the Air and Waste Management Association, 2002, 52(6): 628-713.
- [22] CHOW J C, BACHMANN J D, WIERMAN S S G, et al. Visibility: Science and Regulation[J]. Journal of the Air and Waste Management Association, 2002, 52(9): 973-999.
- [23] PITCHFORD M, MAIM W, SCHICHTEL B, et al. Revised Algorithm for Estimating Light Extinction from IMPROVE Particle Speciation Data[J]. Journal of the Air and Waste Management Association, 2007, 57(11): 1326-1336.
- [24] 张芷言, 王宝民, 邓雪娇, 等. 广州地区PM<sub>1</sub>质量浓度对能见度的影响以及气溶胶吸湿增长因子[J]. 中国科学院大学学报, 2014, 31(3): 397-402.
- ZHANG Zhi-yan, WANG Bao-min, DENG Xue-jiao, et al. Impact of PM<sub>1</sub> Concentration on Visibility and the Aerosol Hygroscopic Growth Factor in Guangzhou[J]. Journal of University of Chinese Academy of Sciences, 2014, 31(3): 397-402.