

南京北郊雾天 PM_{10} 中多环芳烃粒径分布特征

樊曙先^{1,2}, 黄红丽³, 樊韬⁴, 汤莉莉³, 杨雪贞³, 李红双³

(1. 南京信息工程大学气象灾害省部共建教育部重点实验室, 南京 210044; 2. 南京信息工程大学中国气象局大气物理与大气环境重点开放实验室, 南京 210044; 3. 南京信息工程大学环境科学与工程学院, 南京 210044; 4. 宁夏环境监测中心站, 银川 750021)

摘要: 为研究雾天 PM_{10} 中多环芳烃粒径分布特征, 2007-11-15 ~ 2007-12-30 在南京北郊进行了 PM_{10} 分 8 级粒径多环芳烃 (PAHs) 成分连续样品采集, 由同步气象观测资料选出雾天与晴天样本作为对比, 用 GC-MS 分析其中 16 种 PAHs 含量。雾天夜间 $PM_{2.1}$ 和 $PM_{9.0}$ 平均质量浓度为 $120.34 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $215.92 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 接近白天 $PM_{2.1}$ ($126.76 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 和 $PM_{9.0}$ ($213.41 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 昼、夜基本没有变化; 晴天夜间 $PM_{2.1}$ 和 $PM_{9.0}$ 平均质量浓度为 $71.45 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $114.33 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 高于白天 $PM_{2.1}$ ($41.02 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 和 $PM_{9.0}$ ($74.38 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 昼、夜变化很明显; 雾天 $PM_{2.1} \geq 16\text{PAHs}$ 为 $49.97 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 是晴天 ($33.30 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$) 1.50 倍, $PM_{9.0} \geq 16\text{PAHs}$ 为 $59.45 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 是晴天 ($40.80 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$) 1.46 倍; $PM_{2.1}$ 和 $PM_{9.0}$ 中 PAHs 单体平均浓度均为荧蒽最高, 且雾天 ($PM_{2.1}$ 为 $7.98 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, $PM_{9.0}$ 为 $9.99 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$) 高于晴天 ($PM_{2.1}$ 为 $5.23 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, $PM_{9.0}$ 为 $6.77 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$); 雾天 $PM_{2.1}$ 和 $PM_{9.0}$ 中苯并[a]芘的浓度为 $1.77 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $1.99 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 高于晴天 ($PM_{2.1}$ 为 $1.46 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, $PM_{9.0}$ 为 $1.84 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$)。结果表明, 雾过程加重了近地面大气 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 的污染; 雾天与晴天 $PM_{10} \geq 16\text{PAHs}$ 粒径分布的昼夜特征与 PM_{10} 在 2 种天气系统下粒径分布的昼夜特征基本一致, 均为双峰型分布, 分别位于积聚模态和粗模态粒子。白天雾过程对 PM_{10} 及 $PM_{10} \geq 16\text{PAHs}$ 的粒径分布影响比较大, 夜间雾过程则对其没有太大影响。

关键词: 雾; PM_{10} ; 多环芳烃; 粒径分布

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)09-2707-08

Size Distribution Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons of PM_{10} in Foggy Days in the North Suburb of Nanjing

FAN Shu-xian^{1,2}, HUANG Hong-li³, FAN Tao⁴, TANG Li-li³, YANG Xue-zhen³, LI Hong-shuang³

(1. Key Laboratory of Meteorological Disaster of Ministry of Education, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China; 2. Key Laboratory for Atmospheric Physics and Environment of China Meteorological Administration, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China; 3. College of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China; 4. Ningxia Environmental Monitoring Center, Yinchuan 750021, China)

Abstract: Based on meteorological data and aerosol samples from Nov. 15 to Dec. 30, 2007 in the north suburb of Nanjing, size distribution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in PM_{10} in foggy and sunny days were studied, and the concentrations of 16 PAHs were analyzed by gas chromatography with mass selective detection (GC-MS). The average concentrations of aerosols in the night ($PM_{2.1}$: $120.34 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; $PM_{9.0}$: $215.92 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) are close to those in the daytime ($PM_{2.1}$: $126.76 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; $PM_{9.0}$: $213.41 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) in foggy days. The average concentrations of aerosols are higher in the night ($PM_{2.1}$: $71.45 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; $PM_{9.0}$: $114.33 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) than those in the daytime ($PM_{2.1}$: $41.02 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; $PM_{9.0}$: $74.38 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) in fine days. And we also find that the total concentrations of 16 PAHs in $PM_{2.1}$ ($49.97 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$) and $PM_{9.0}$ ($59.45 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$) in foggy days are 1.50 and 1.46 times of those ($PM_{2.1}$: $33.30 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$; $PM_{9.0}$: $40.80 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$) in fine days separately. The average maximum concentrations of individual PAHs are fluoranthene, which are higher ($PM_{2.1}$: $7.98 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$; $PM_{9.0}$: $9.99 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$) in foggy days than those ($PM_{2.1}$: $5.23 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$; $PM_{9.0}$: $6.77 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$) in fine days, and the average concentrations of benzo-a-pyrene are higher in fog days ($PM_{2.1}$: $1.77 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$; $PM_{9.0}$: $1.99 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$) than those in fine days ($PM_{2.1}$: $1.46 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$; $PM_{9.0}$: $1.84 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$). Those results indicate that the fog processing could aggravate the pollution of $PM_{2.5}$ and PM_{10} near the ground layer. Diurnal size distribution of total PAHs in PM_{10} is consistent with that of PM_{10} in foggy and sunny days, and size distribution investigated was bi-modal with a peak in accumulation particle mode and another peak in coarse particle mode aerosol. Size distributions of PM_{10} and total PAHs in PM_{10} are affected greatly by the day fog in daytime, while those are affected little by the night fog in night.

Key words: fog; PM_{10} ; polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); size distribution

收稿日期: 2008-10-08; 修订日期: 2009-03-16

基金项目: 气象灾害省部共建教育部重点实验室项目 (KLME060208); 江苏省高校自然科学重大基础研究项目 (08KJA170002); 国家自然科学基金项目 (40775012); 公益性行业 (气象) 科研专项 (GYHY200706026); 江苏省“青蓝工程”项目

作者简介: 樊曙先 (1963 ~), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为气溶胶化学及其环境特征, E-mail: shuxianf@nuist.edu.cn

雾是发生在近地层大气中的一种灾害性天气. 随着我国城市化进程加快, 城市雾出现频率、物理化学特征发生了明显变化. 雾过程可增加气溶胶中 SO_4^{2-} 等可溶性离子含量, 增加大气中苯、甲苯、二甲苯、乙苯含量, 对二次有机气溶胶形成有重要贡献^[1~5]; 雾中活跃的大气非均相反应极大改变了大气颗粒物的形貌、化学组成、粒度分布等特性, 雾过程大气中 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上颗粒物的数浓度较非雾天低污染期间高 $5\sim 8$ 倍, 雾天中矿物颗粒的数量、粒度分布峰值出现在 $0.1\sim 0.3\text{ }\mu\text{m}$ 和 $1.0\sim 2.5\text{ }\mu\text{m}$ 之间, 雾天二次矿物颗粒的数量高于正常天气条件^[6,7]; 雾前和雾后气溶胶粒子中 NH_4^+ 浓度均在粒径 $1.15\sim 2.06\text{ }\mu\text{m}$ 间最大^[8]; 雾发生时粗粒子中可溶性离子比细粒子中可溶性离子更容易被有效去除^[9].

南京位处长江三角洲地区, S、As、Pb、Zn 4 种污染元素在南京市大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中出现显著富集^[10]. 南京也是多雾地区, 雾(年)出现天数平均为 20d 左右, 持续性大雾可持续 $2\sim 3\text{ d}$ 甚至更长时间^[11]. 雾形成主要是地面的辐射冷却, 低层稳定大气中热量、动量及水汽输送的湍流混合对雾发展过程的作用不可忽视^[12]. 因此, 污染物在雾过程中大气环境特征及其积累、转化机制研究, 越来越引起重视. PAHs 是一类具有致癌和致畸活性的持久性有机物, 广泛存在于环境中, 直接危害人体健康^[13,14]. 国内对正常天气条件下气溶胶 PAHs 环境特征有不少研究, 但对雾天气溶胶 PAHs 的研究较少涉足. 本研究在南京雾多发期间, 进行了 PM_{10} 分 8 级粒径 PAHs 成分的连续样品采集, 并根据同步气象观测资料选出典型雾天与晴天样本作为比较, 主要目标是阐明南京北郊雾天不同粒径 PM_{10} 中 16 种 PAHs 的含量及其粒径分

布的昼夜特征与组成特征. 了解在城市化和经济高速发展过程中南京市城乡结合区域雾过程 PM_{10} 中 PAHs 的环境特征, 以期为城市雾化学研究及认识有机污染物在雾天气系统下大气环境特征提供依据.

1 材料与方法

1.1 样品采集

采样点位于南京北郊南京信息工程大学中苑体育场, 采样仪器设置在主席台, 距地面约 5 m. 采样仪器为 FA-3 型气溶胶粒度分布采样器(辽阳市康洁仪器研究所), 切割直径分别为: < 0.65 、 $0.65\sim 1.1$ 、 $1.1\sim 2.1$ 、 $2.1\sim 3.3$ 、 $3.3\sim 4.7$ 、 $4.7\sim 5.8$ 、 $5.8\sim 9.0$ 、 $> 9.0\text{ }\mu\text{m}$, 流速 28.3 L/min . 滤膜采用玻璃纤维滤膜(上海兴亚净化材料厂, $\phi = 80\text{ mm}$, 孔径 $= 0.22\text{ }\mu\text{m}$), 采样前将滤膜置于马弗炉中 450°C 焙烧 4 h, 以消除可能的有机物, 冷却后置于干燥器中平衡 24 h, 用十万分之一的电子天平称重, 采样后的滤膜用铝箔封装后带回实验室, 干燥器中平衡 24 h, 用十万分之一的电子天平称重后, 放入冰箱低温(-20°C)保存至分析. 采样是在 2007-11-15~2007-12-30 秋冬季雾过程综合观测期间, 每天分白天、夜间采集气溶胶 8 级粒径样品, 采集时间为 08:00~20:00(白天), 20:00~次日 08:00(夜间), 同时记录温度、湿度、风速、风向、能见度等各种气象数据. 采样期间观测点的天气, 昼夜持续不低于 18 h 的雾天(能见度 $< 1\,000\text{ m}$, 相对湿度 $> 90\%$)有 5 d(12 月 14 日持续 14.5 h), 晴天有 6 d. 作为本研究的典型雾天和晴天, 共计 176 个膜样本. 样品信息及记录气象要素见表 1.

1.2 样品前处理

表 1 样品采集期间的气象条件

Table 1 Meteorological parameters during collecting samples														
日期/ 月-日	风速/ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$		气温/ $^\circ\text{C}$		相对湿度/%		风向		气压/kPa		能见度/m		天气	
	白天	夜间	白天	夜间	白天	夜间	白天	夜间	白天	夜间	白天	夜间		
11-28	0.8	0.1	8.1	1.7	47	84	WSW	SE	1 021	1 022	18 255	3 747	晴天	
11-29	0.9	0.2	9.3	3.6	54	90	S	SSW	1 026	1 027	5 739	2 196	晴天	
11-30	1.1	1.6	10.8	8.4	67	86	E	E	1 027	1 024	5 365	2 925	晴天	
12-03	0.8	0.3	7.0	3.3	84	98	WSW	S	1 029	1 031	1 104	536	雾天	
12-04	1.4	1.1	7.8	4.2	78	83	E	ESE	1 034	1 034	6 955	12 036	晴天	
12-08	1.7	2.1	8.4	6.2	53	79	E	E	1 025	1 023	13 003	1 412	晴天	
12-14	0.7	0.3	5.1	1.8	87	99	SW	S	1 019	1 020	1 014	547	雾天	
12-18	0.5	0.5	6.6	2.5	95	100	SSW	SW	1 024	1 021	801	495	雾天	
12-19	2.1	1.9	6.4	3.6	99	100	S	SSE	1 019	1 018	759	100	雾天	
12-20	1.1	0.6	6.1	7.4	100	100	SE	SSW	1 019	1 019	433	189	雾天	
12-23	1.5	1.5	9.7	6.4	88	91	ENE	E	1 025	1 025	2 585	1 744	晴天	

将样品滤膜剪碎,加 90 mL 二氯甲烷索氏提取(55℃,18 h);提取液经 K-D 浓缩器浓缩至约 5 mL,经氮吹浓缩到 1 mL 转入样品瓶,冷冻保存,待 GC-MS 分析。

1.3 分析条件

利用 GC-MS (Agilent, 6890/5975B)测定 1979 年美国环保局公布的优先监测污染物中的 16 种 PAHs,升温程序:柱初温 70℃,保持 1 min,以 10℃·min⁻¹升至 230℃,以 0.5℃·min⁻¹升至 240℃,以 10℃·min⁻¹升至 270℃,以 3℃·min⁻¹升至 290℃,保持 5 min。载气:氦气;进样方式:无分流进样;进样量:1 μL;质谱离子源:电子轰击源(EI);谱调谐标准物:全氟三丁基胺 PFTDA;电子倍增器的电压(EMV)为1 400 eV;采用 SIM 模式,外标法。16 种优控 PAHs 及缩写如下:萘(Nap, 2-rings)、二氢苊(Ace, 2-rings)、苊(Acy, 2-rings)、芴(Flu, 2-rings)、菲(Phe, 3-rings)、蒽(Ant, 3-rings)、荧蒽(Fla, 4-rings)、芘(Pyr, 4-rings)、苯并[a]蒽(BaA, 4-rings)、蒾(Chr, 4-rings)、苯并[b]荧蒽(BbF, 5-rings)、苯并[k]荧蒽(BkF, 5-rings)、苯并

[a]芘(BaP, 5-rings)、茚(1, 2, 3-cd)并芘(IcdP, 6-rings)、二苯并[a, h]蒽(DahA, 5-rings)以及苯并(ghi)花(BghiP, 6-rings)。

1.4 质量保证与质量控制

用方法空白、加标空白、基质加标、基质加标平行样和样品平行样等进行质量控制。用指示物回收率来检测样品的制备和分离结果,指示物的平均回收率为:萘-D₈ 66.6%,二氢苊-D₁₀ 86.2%,菲-D₁₀ 86.3%,蒾-D₁₂ 77.6%,芘-D₁₂ 107.1%。目标化合物的定量未经回收率指示物的校正。方法检测限为 0.10 pg(Phe)~3.55 pg(BaP)。

2 结果与分析

2.1 雾天与晴天 PM₁₀ 的粒径分布

南京北郊冬季近地面气溶胶 PM₁₀ 中 8 级粒径颗粒物在白天和夜间的质量浓度见表 2。本研究以空气动力学直径 2.1 μm 为粗、细粒子分界,并对应着以 PM_{2.1}(粒径<2.1 μm)和 PM_{9.0}(粒径<9.0 μm)参

表 2 PM₁₀ 中不同粒径颗粒物的质量浓度/μg·m⁻³
Table 2 Mass concentrations of PM₁₀/μg·m⁻³

粒径/μm	雾天		晴天	
	白天	夜间	白天	夜间
< 0.65	28.34 ± 4.07	20.21 ± 3.37	13.84 ± 3.42	27.82 ± 2.13
0.65 ~ 1.1	38.18 ± 9.08	35.60 ± 5.99	14.54 ± 5.66	16.66 ± 2.71
1.1 ~ 2.1	60.24 ± 9.70	64.53 ± 8.60	12.64 ± 6.14	26.97 ± 6.68
2.1 ~ 3.3	29.80 ± 8.55	22.19 ± 9.50	7.35 ± 2.03	13.46 ± 4.24
3.3 ~ 4.7	18.31 ± 4.43	23.17 ± 6.57	8.45 ± 4.46	14.33 ± 4.04
4.7 ~ 5.8	15.56 ± 5.64	28.99 ± 5.92	5.29 ± 2.96	9.57 ± 3.12
5.8 ~ 9.0	22.98 ± 7.76	21.23 ± 3.91	12.26 ± 6.58	5.52 ± 2.57
> 9.0	16.37 ± 6.30	28.04 ± 5.77	11.87 ± 4.43	23.79 ± 9.57
PM _{2.1}	126.76 ± 21.19	120.34 ± 25.92	41.02 ± 16.04	71.45 ± 18.80
PM _{9.0}	213.41 ± 29.05	215.92 ± 27.07	74.38 ± 18.28	114.33 ± 20.73

照反映 PM_{2.5} 与 PM₁₀ 的环境特征。

由表 2,雾天 PM_{2.1} 和 PM_{9.0} 白天平均质量浓度为 126.76 μg·m⁻³ 和 213.41 μg·m⁻³,夜间平均质量浓度为 120.34 μg·m⁻³ 和 215.92 μg·m⁻³, PM_{2.1} 和 PM_{9.0} 昼、夜的浓度很接近基本没有变化。晴天 PM_{2.1} 和 PM_{9.0} 白天平均质量浓度分别为 41.02 μg·m⁻³ 和 74.38 μg·m⁻³,夜间平均质量浓度为 71.45 μg·m⁻³ 和 114.33 μg·m⁻³, PM_{2.1} 和 PM_{9.0} 夜间的浓度均高于白天,昼、夜变化很明显。2007 年北京春节期间大气颗粒物中 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 夜间的平均质量浓度都是高于白天,结论与本研究晴天相符^[15]。表 2 表明,雾天与晴天相比较,雾天 PM_{2.1} 和 PM_{9.0} 日平均质量浓度

都较高,均远远高于晴天,其中,雾天 PM_{2.1} 的昼、夜浓度相应是晴天的 3.09 倍和 1.68 倍,而雾天 PM_{9.0} 的昼、夜浓度相应是晴天的 2.87 倍和 1.89 倍。2006 年南京大雾期间 PM₁₀ 观测也有相近结果^[16],说明雾过程加重了近地面大气中 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 的污染。

一般来说,大气污染物的弥散过程受多种因素影响,大气湍流起了重要作用。晴朗天气时陆面边界层由于快速的湍流输送和下垫面的相互加热与冷却过程,其温度的日变化很大;夜间,边界层通常由近地面稳定浅层结构构成,其上为中性层称为剩余层,排放到稳定边界层中的污染物会在薄气层中作缓慢的水平扩散,呈扇形散开,污染物输送过程主要受一些小尺度间歇性湍流的扩散,相对于中性层结和不稳

定层结来说,污染物扩散程度较低,垂直扩散范围更小;日出后,地面加热近地面空气,产生浅的热泡,上升产生强混合,形成混合层,过程中消耗了夜间逆温并快速上升穿越剩余层^[17].这种边界层结构具有显著的日变化以响应下垫面的加热和冷却过程,可能是晴天 $PM_{2.1}$ 和 $PM_{9.0}$ 的夜间浓度高于白天,有明显昼、夜变化的原因.有研究表明,雾形成前近地层存在较强逆温层,不利于污染物扩散,雾形成后雾层内的近中性层结特征改变了污染物扩散的条件,相对有利于污染物在雾区内散布,而雾顶更强的逆温层会使污染物更难以向上层大气扩散,造成整个雾区内污染物浓度加重^[18].因此,雾发生时,雾区内污染物浓度相对来说比较高.而雾天 $PM_{2.1}$ 和 $PM_{9.0}$ 夜间、白天浓度没有出现明显的变化,可能反映了雾过程在垂直发展阶段改变了晴空无云边界层的日变化的影响.

表 2 表明,雾天里,粒径 $1.1 \sim 2.1 \mu m$ 颗粒物的浓度在白天和夜间均最高,分别为 $60.24 \mu g \cdot m^{-3}$ 和 $64.53 \mu g \cdot m^{-3}$,无明显的昼、夜变化;粒径 $4.7 \sim 5.8 \mu m$ 与 $> 9.0 \mu m$ 颗粒物白天的浓度最低,分别为 $15.56 \mu g \cdot m^{-3}$ 和 $16.37 \mu g \cdot m^{-3}$,但这两类粒径的颗粒物在雾天表现出较明显的昼、夜浓度变化,二者夜间浓度分别为 $28.99 \mu g \cdot m^{-3}$ 和 $28.04 \mu g \cdot m^{-3}$,是白天浓度的 1.86 倍和 1.71 倍.这与雾过程能有效去除大粒子气溶胶的结论有相近之处^[19,20].

图 1 给出了雾天与晴天 PM_{10} 中质量浓度的粒径分布.一般认为气溶胶粒子可分为 3 种模态:粒径 $< 0.05 \mu m$ 的粒子为核模态,主要由燃烧的直接排放通过均质成核作用形成;介于 $0.05 \mu m$ 和 $2 \mu m$ 之间的粒子为积聚模态,主要来源于生物或矿物燃料的燃烧排放和大气化学反应的二次污染物;而 $> 2 \mu m$ 的粒子为粗模态,主要来源于风沙扬尘等机械过程^[21].由图 1 可见,雾天与晴天 PM_{10} 中 8 级粒径颗粒物昼夜均为双峰型分布,分别位于积聚模态和粗模态粒子范围内,这与已有的研究^[22,23]报道一致.其中雾天昼、夜双峰位置均分别为 $1.1 \sim 2.1 \mu m$ 和 $4.7 \sim 5.8 \mu m$;晴天白天峰位置分别为 $0.65 \sim 1.1 \mu m$ 和 $5.8 \sim 9.0 \mu m$,晴天夜间双峰的位置跟雾天相同,仍为 $1.1 \sim 2.1 \mu m$ 和 $4.7 \sim 5.8 \mu m$.白天雾过程对 PM_{10} 的粒径分布影响比较大,使积聚模态的粒径分布偏向大粒径,粗模态的粒径分布偏向小粒径;夜间雾过程对 PM_{10} 的粒径分布没有太大影响.雾天 PM_{10} 的昼、夜双峰的峰位置相同,而晴天 PM_{10} 昼、夜粒径分

布明显不同.

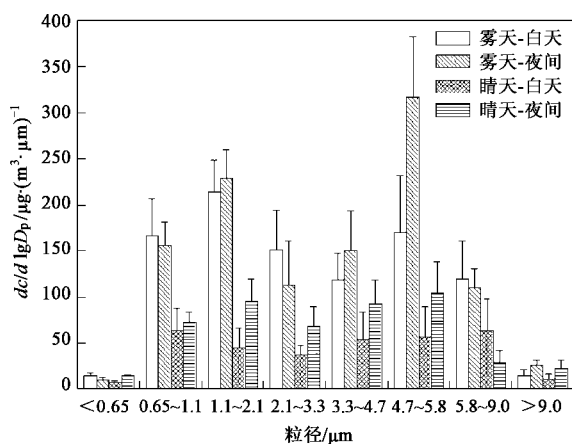


图 1 雾天与晴天 PM_{10} 中质量浓度的粒径分布

Fig.1 Size distributions of PM_{10}

2.2 雾天与晴天 PM_{10} 中 PAHs 的粒径分布

2.2.1 雾天与晴天不同粒径 PM_{10} 中 PAHs 的浓度

表 3 为雾天不同粒径 PM_{10} 中 16 种单体 PAHs 浓度,表 4 为晴天不同粒径 PM_{10} 中 16 种单体 PAHs 浓度.从中看出,无论雾天与晴天, PM_{10} 中 PAHs 均主要分布在细颗粒物中, $\Sigma 16PAHs$ (16 种 PAHs 平均浓度之和) $PM_{2.1}$ 占 $PM_{9.0}$ 的比例分别为 84.05% (雾天) 和 81.63% (晴天),与牛红云等^[24]的结论一致.雾天与晴天相比较,雾天 $PM_{2.1}$ $\Sigma 16PAHs$ 为 $49.97 ng \cdot m^{-3}$,是晴天 ($33.30 ng \cdot m^{-3}$) 1.50 倍, $PM_{9.0}$ $\Sigma 16PAHs$ 为 $59.45 ng \cdot m^{-3}$,则是晴天 ($40.80 ng \cdot m^{-3}$) 1.46 倍,其中粒径 $1.1 \sim 2.1 \mu m$ 粒子 $\Sigma 16PAHs$ 是晴天 2.68 倍,其次为粒径 $2.1 \sim 3.3 \mu m$ 粒子,为 1.48 倍.雾天 $1.1 \sim 2.1 \mu m$ 粒子 $\Sigma 16PAHs$ 最高,为 $22.21 ng \cdot m^{-3}$;粒径 $5.8 \sim 9.0 \mu m$ 和粒径 $4.7 \sim 5.8 \mu m$ 粒子 $\Sigma 16PAHs$ 最低,分别为 $1.64 ng \cdot m^{-3}$ 和 $1.63 ng \cdot m^{-3}$.而晴天 $< 0.65 \mu m$ 粒子 $\Sigma 16PAHs$ 最高,为 $15.49 ng \cdot m^{-3}$;粒径 $4.7 \sim 5.8 \mu m$ 粒子 $\Sigma 16PAHs$ 最低,为 $1.21 ng \cdot m^{-3}$.

由表 3、表 4 可见,雾天与晴天的 $PM_{2.1}$ 和 $PM_{9.0}$ 中 PAHs 单体平均浓度均为荧蒽 (Fla) 最高,且雾天 ($PM_{2.1}$ 为 $7.98 ng \cdot m^{-3}$, $PM_{9.0}$ 为 $9.99 ng \cdot m^{-3}$) 高于晴天 ($PM_{2.1}$ 为 $5.23 ng \cdot m^{-3}$, $PM_{9.0}$ 为 $6.77 ng \cdot m^{-3}$),分别是 1.53 倍和 1.48 倍.雾天 $PM_{2.1}$ 和 $PM_{9.0}$ 中苯并[a]芘 (BaP) 的浓度为 $1.77 ng \cdot m^{-3}$ 和 $1.99 ng \cdot m^{-3}$,高于晴天 ($PM_{2.1}$ 为 $1.46 ng \cdot m^{-3}$, $PM_{9.0}$ 为 $1.84 ng \cdot m^{-3}$),分别为 1.21 倍和 1.08 倍.南京市 PAHs 单体浓度为苯并[b]荧蒽 (BbF) 最高^[25],市区与郊区污染源不同可能是造成郊区与市区差异的主要原因.以上分析

表明,雾过程不同程度增加了不同粒径 PM₁₀ 中 PAHs 的污染.其可能的原因是,雾天光强较弱,芳香族化合物的气相氧化作用会减弱,采样期间雾天的气温相对较低,湿度较大,这种低温高湿的气象条件有利于 PAHs 气-粒转化的进行^[26];且雾顶部会出现梯度很强的逆温层,大气扩散能力较弱,污染物难以扩散.

表 3 雾天不同粒径 PM₁₀ 中 16 种 PAHs 的浓度/ng·m⁻³
Table 3 Concentrations of 16 PAHs in PM₁₀ in foggy days/ng·m⁻³

PAHs	<0.65 μm	0.65 ~ 1.1 μm	1.1 ~ 2.1 μm	2.1 ~ 3.3 μm	3.3 ~ 4.7 μm	4.7 ~ 5.8 μm	5.8 ~ 9.0 μm	>9.0 μm	PM _{2.1}	PM _{9.0}
Nap	0.09 ± 0.04	0.10 ± 0.05	0.12 ± 0.04	0.08 ± 0.02	0.05 ± 0.03	0.09 ± 0.07	0.09 ± 0.06	0.16 ± 0.13	0.31 ± 0.11	0.62 ± 0.15
Ace	0.03 ± 0.01	0.04 ± 0.02	0.06 ± 0.01	0.03 ± 0.00	n. d. ¹⁾	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.01	0.12 ± 0.03	0.16 ± 0.03
Acy	0.06 ± 0.03	0.03 ± 0.01	0.15 ± 0.07	0.02 ± 0.01	0.03 ± 0.02	0.03 ± 0.03	0.01 ± 0.01	0.10 ± 0.09	0.24 ± 0.07	0.33 ± 0.10
Flu	0.15 ± 0.09	0.13 ± 0.03	0.11 ± 0.09	0.05 ± 0.03	0.05 ± 0.03	0.03 ± 0.02	0.09 ± 0.06	0.28 ± 0.25	0.39 ± 0.08	0.61 ± 0.12
Phe	0.68 ± 0.35	0.89 ± 0.42	1.75 ± 0.48	0.41 ± 0.13	0.19 ± 0.13	0.20 ± 0.14	0.25 ± 0.17	0.47 ± 0.41	3.32 ± 1.12	4.37 ± 0.98
Ant	0.12 ± 0.04	0.12 ± 0.05	0.14 ± 0.02	0.05 ± 0.02	0.06 ± 0.04	0.03 ± 0.03	0.07 ± 0.05	0.16 ± 0.14	0.37 ± 0.09	0.57 ± 0.11
Fla	1.84 ± 0.88	2.15 ± 0.81	3.98 ± 0.87	0.88 ± 0.37	0.40 ± 0.30	0.40 ± 0.31	0.33 ± 0.22	0.51 ± 0.42	7.98 ± 2.13	9.99 ± 1.81
Pyr	1.43 ± 0.74	1.64 ± 0.65	2.67 ± 0.58	0.52 ± 0.24	0.24 ± 0.17	0.18 ± 0.13	0.18 ± 0.12	0.29 ± 0.23	5.74 ± 1.18	6.86 ± 1.44
BaA	1.18 ± 0.51	0.87 ± 0.14	1.14 ± 0.49	0.14 ± 0.07	0.04 ± 0.03	0.03 ± 0.02	0.11 ± 0.07	0.16 ± 0.15	3.19 ± 0.71	3.50 ± 0.83
Chr	2.04 ± 0.82	1.50 ± 0.28	2.91 ± 1.13	0.42 ± 0.28	0.18 ± 0.14	0.09 ± 0.07	0.21 ± 0.14	0.14 ± 0.11	6.45 ± 1.39	7.35 ± 1.73
BbF	1.68 ± 0.64	1.01 ± 0.45	3.25 ± 1.64	0.18 ± 0.11	0.06 ± 0.04	0.12 ± 0.06	0.07 ± 0.05	0.09 ± 0.06	5.95 ± 2.30	6.38 ± 2.47
BkF	0.71 ± 0.63	0.60 ± 0.76	0.60 ± 0.29	0.08 ± 0.04	0.02 ± 0.01	0.03 ± 0.02	0.03 ± 0.02	0.04 ± 0.03	1.91 ± 1.65	2.06 ± 1.61
BaP	0.48 ± 0.32	0.32 ± 0.76	0.97 ± 0.36	0.11 ± 0.06	0.02 ± 0.01	0.05 ± 0.04	0.03 ± 0.02	0.09 ± 0.08	1.77 ± 0.86	1.99 ± 0.88
DahA	1.73 ± 0.91	0.90 ± 0.13	1.64 ± 0.71	0.43 ± 0.61	0.04 ± 0.03	0.06 ± 0.04	0.04 ± 0.03	0.14 ± 0.13	4.27 ± 1.56	4.85 ± 2.13
IcdP	0.48 ± 0.28	0.91 ± 0.78	0.76 ± 0.16	0.40 ± 0.23	0.13 ± 0.08	0.11 ± 0.06	0.09 ± 0.06	0.27 ± 0.22	2.16 ± 0.74	2.90 ± 0.60
BghiP	2.37 ± 1.06	1.48 ± 1.02	1.94 ± 0.63	0.57 ± 0.23	0.35 ± 0.25	0.37 ± 0.25	0.02 ± 0.01	0.17 ± 0.15	5.79 ± 2.08	6.91 ± 2.12
∑16PAHs	15.07 ± 6.20	12.68 ± 3.95	22.21 ± 4.58	4.36 ± 1.18	1.85 ± 1.31	1.64 ± 1.04	1.63 ± 1.08	3.07 ± 2.58	49.97 ± 11.18	59.45 ± 11.48

1)表示未检出

表 4 晴天不同粒径 PM₁₀ 中 16 种 PAHs 的浓度/ng·m⁻³
Table 4 Concentrations of 16 PAHs in PM₁₀ in sunny days/ng·m⁻³

PAHs	<0.65 μm	0.65 ~ 1.1 μm	1.1 ~ 2.1 μm	2.1 ~ 3.3 μm	3.3 ~ 4.7 μm	4.7 ~ 5.8 μm	5.8 ~ 9.0 μm	>9.0 μm	PM _{2.1}	PM _{9.0}
Nap	0.07 ± 0.03	0.07 ± 0.03	0.07 ± 0.03	0.06 ± 0.06	0.08 ± 0.06	0.09 ± 0.10	0.09 ± 0.10	0.13 ± 0.19	0.22 ± 0.09	0.54 ± 0.14
Ace	0.03 ± 0.01	0.04 ± 0.03	0.03 ± 0.02	0.01 ± 0.01	0.00 ± 0.00	0.09 ± 0.20	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.01	0.09 ± 0.04	0.21 ± 0.18
Acy	0.06 ± 0.01	0.03 ± 0.02	0.05 ± 0.04	0.03 ± 0.03	0.17 ± 0.12	0.02 ± 0.02	0.04 ± 0.02	0.05 ± 0.09	0.13 ± 0.05	0.38 ± 0.32
Flu	0.11 ± 0.06	0.10 ± 0.06	0.08 ± 0.09	0.04 ± 0.04	0.04 ± 0.03	0.02 ± 0.02	0.05 ± 0.03	0.10 ± 0.19	0.29 ± 0.13	0.44 ± 0.15
Phe	0.74 ± 0.22	0.68 ± 0.35	0.78 ± 0.53	0.34 ± 0.32	0.19 ± 0.18	0.16 ± 0.13	0.19 ± 0.20	0.25 ± 0.17	2.20 ± 0.83	3.08 ± 0.93
Ant	0.21 ± 0.13	0.10 ± 0.07	0.07 ± 0.06	0.06 ± 0.05	0.03 ± 0.04	0.06 ± 0.04	0.05 ± 0.05	0.07 ± 0.07	0.38 ± 0.18	0.56 ± 0.32
Fla	2.14 ± 0.68	1.56 ± 0.86	3.05 ± 0.98	0.61 ± 0.56	0.33 ± 0.33	0.29 ± 0.32	0.31 ± 0.31	0.38 ± 0.46	5.23 ± 1.53	6.77 ± 3.22
Pyr	1.67 ± 0.48	1.24 ± 0.74	1.18 ± 0.84	0.38 ± 0.35	0.15 ± 0.16	0.10 ± 0.10	0.14 ± 0.07	0.27 ± 0.37	4.09 ± 1.42	4.86 ± 1.50
BaA	1.29 ± 0.48	0.61 ± 0.49	0.32 ± 0.26	0.05 ± 0.03	0.02 ± 0.01	0.02 ± 0.02	0.05 ± 0.05	0.04 ± 0.04	2.22 ± 0.64	2.36 ± 0.67
Chr	1.95 ± 0.66	0.87 ± 0.37	0.93 ± 0.56	0.31 ± 0.33	0.08 ± 0.05	0.03 ± 0.04	0.12 ± 0.12	0.14 ± 0.11	3.75 ± 1.71	4.29 ± 1.95
BbF	1.53 ± 0.62	0.59 ± 0.41	0.57 ± 0.43	0.15 ± 0.16	0.05 ± 0.03	0.04 ± 0.04	0.04 ± 0.03	0.20 ± 0.18	2.68 ± 1.33	2.93 ± 1.43
BkF	0.77 ± 0.52	0.64 ± 0.53	0.33 ± 0.23	0.07 ± 0.05	0.08 ± 0.05	0.02 ± 0.02	0.03 ± 0.03	0.03 ± 0.02	1.74 ± 1.12	1.90 ± 1.14
BaP	0.44 ± 0.33	0.65 ± 0.44	0.38 ± 0.28	0.20 ± 0.20	0.14 ± 0.13	0.05 ± 0.04	0.06 ± 0.07	0.06 ± 0.08	1.46 ± 1.22	1.84 ± 1.10
DahA	2.08 ± 0.56	0.49 ± 0.32	0.81 ± 0.64	0.17 ± 0.20	0.06 ± 0.04	0.09 ± 0.07	0.10 ± 0.13	0.06 ± 0.08	3.38 ± 1.09	3.80 ± 1.18
IcdP	0.31 ± 0.19	0.62 ± 0.32	0.26 ± 0.24	0.21 ± 0.17	0.16 ± 0.13	0.13 ± 0.08	0.13 ± 0.11	0.23 ± 0.36	1.18 ± 0.87	1.82 ± 0.99
BghiP	2.09 ± 0.29	1.25 ± 0.91	0.91 ± 0.62	0.27 ± 0.28	0.12 ± 0.14	0.04 ± 0.02	0.34 ± 0.45	0.10 ± 0.16	4.26 ± 1.52	5.03 ± 1.75
∑16PAHs	15.49 ± 1.79	9.52 ± 6.40	8.29 ± 5.17	2.95 ± 2.77	1.58 ± 1.47	1.21 ± 1.13	1.75 ± 1.84	2.12 ± 3.10	33.30 ± 11.14	40.80 ± 11.97

2.2.2 雾天与晴天 PM₁₀ 中 PAHs 粒径分布的昼夜特征

图 2 为雾天与晴天 PM₁₀ 中 ∑16PAHs 粒径分布的昼夜特征.从中可知,2 种天气系统下,昼、夜 ∑16PAHs 均呈双峰型分布,广州市^[27]和越南胡志明

市^[28]也曾得出类似的结论.其中雾天昼、夜双峰位于 1.1 ~ 2.1 μm 和 4.7 ~ 5.8 μm 处;晴天白天双峰位于 0.65 ~ 1.1 μm 和 5.8 ~ 9.0 μm 处,夜间双峰位于 1.1 ~ 2.1 μm 和 4.7 ~ 5.8 μm 处.白天雾过程使得 ∑16PAHs 积聚模态峰位置偏向大颗粒,粗模态峰位

置偏向小颗粒. 夜间雾过程对 $\Sigma 16\text{PAHs}$ 粒径分布影响不明显. 雾天 PM_{10} 中 $\Sigma 16\text{PAHs}$ 粒径分布的昼、夜变化不明显, 双峰位置均相同. 而晴天 $\Sigma 16\text{PAHs}$ 粒径分布的昼、夜变化有较大差异, 夜间 $\Sigma 16\text{PAHs}$ 积聚模态峰位置较白天向大粒径方向偏移, 粗模态峰位置向小粒径方向偏移. 这与 PM_{10} 在雾天和晴天 2 种天气系统下的粒径分布和昼夜分布基本一致(见 2.1). 其原因可能是, 雾发生后, 大气扩散能力更弱, 颗粒物陈化时间较长, 细小粒子容易相互碰撞粘结成较大粒径的粒子^[22], 同时雾过程中会有雾滴生成, 也会通过重力沉降到地面, 对大颗粒物起到有效清除的作用^[19, 20].

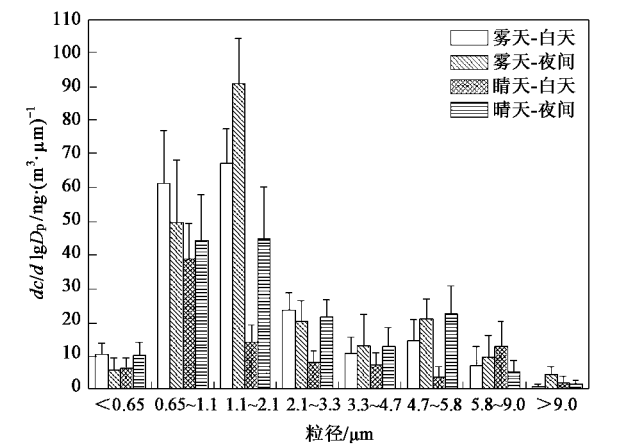


图 2 雾天与晴天 PM_{10} 中 $\Sigma 16\text{PAHs}$ 昼、夜粒径分布的对比
Fig. 2 Diurnal size distributions of total PAHs

2.3 雾天与晴天 PM_{10} 中 PAHs 粒径分布的组成特征

2.3.1 PM_{10} 不同环数 PAHs 的浓度特征

表 5 给出了雾天与晴天 $\text{PM}_{9.0}$ 中不同环数 PAHs 浓度. 从中可知, 雾天 $\Sigma 16\text{PAHs}$ 昼夜变化不大, 夜间比白天略低; 而晴天 $\Sigma 16\text{PAHs}$ 昼夜变化很大, 夜间高出白天 $20.40 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 是白天的 1.67 倍. 晴天 PAHs 浓度的昼夜变化与李杏茹等^[15] 的报道类似. 雾天白天不同环数 PAHs 浓度均高于晴天白天, 雾天夜间不同环数 PAHs 浓度略高于晴天夜间(2 环除外). 雾天白天和夜间 $\Sigma 16\text{PAHs}$ 均高于晴天白天和夜间, 分别是 1.99 倍和 1.16 倍. 说明雾发生在白天和夜间都会加重 PAHs 污染.

雾天和晴天昼夜 PAHs 组分均以 4~6 环 PAHs 为主, 4~6 环组分浓度总和均达到 PAHs 总浓度的 85% 以上, 其中 4 环含量最高, 可达 42% 以上, 这与张树才等^[29] 的研究结果相符合.

2.3.2 白天 PM_{10} 中不同环数 PAHs 粒径分布

白天雾过程对不同环数 PAHs 粒径分布影响见

PAHs	Table 5 Concentrations of different rings PAHs/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$			
	雾天		晴天	
	白天	夜间	白天	夜间
2 环	2.25 ± 0.46	1.21 ± 0.31	1.39 ± 0.64	1.74 ± 0.53
3 环	5.62 ± 0.94	4.26 ± 1.69	3.20 ± 1.51	4.09 ± 1.35
4 环	27.95 ± 5.80	27.45 ± 9.25	12.95 ± 6.71	23.59 ± 8.73
5 环	15.09 ± 2.75	15.46 ± 5.20	7.63 ± 4.01	13.30 ± 5.94
6 环	10.10 ± 3.25	9.51 ± 3.14	5.42 ± 4.02	8.28 ± 3.51
$\Sigma 16\text{PAHs}$	61.00 ± 11.00	57.89 ± 19.89	30.60 ± 10.43	51.00 ± 18.97

图 3. 从中可知, 雾天白天 2~5 环 PAHs 呈双峰型分布, 积聚模态和粗模态峰位置分别为 $1.1 \sim 2.1 \mu\text{m}$ 和 $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$; 6 环 PAHs 仅在积聚模态呈单峰型分布, 峰位置为 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$. 晴天 2 环 PAHs 呈 3 峰型分布, 积聚模态峰位置为 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$, 粗模态峰位置为 $3.3 \sim 4.7 \mu\text{m}$ 和 $5.8 \sim 9.0 \mu\text{m}$; 3~6 环 PAHs 积聚模态和粗模态峰位置分别为 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 和 $5.8 \sim 9.0 \mu\text{m}$.

白天雾过程使得 2~5 环 PAHs 积聚模态峰位置较晴天更偏向大颗粒; 6 环 PAHs 积聚模态粒径分布受雾过程影响比较小. 白天 2 环 PAHs 粗模态由于雾的发生在 $3.3 \sim 4.7 \mu\text{m}$ 没有明显峰出现; 雾天白天 3~5 环 PAHs 粗模态峰位置较晴天偏向小颗粒, 雾天 6 环 PAHs 粗模态没有明显的峰出现, 可能是由于粗颗粒段颗粒物沉降速度较快, 在雾过程中容易被去除, 而所采样品中的粗颗粒物可能主要来源于采样点附近地区, PAHs 气-固分配尚未平衡^[30].

2.3.3 夜间 PM_{10} 中不同环数 PAHs 粒径分布

夜间雾过程对不同环数 PAHs 粒径分布的影响见图 4. 从中可知, 雾天夜间 2 环 PAHs 基本呈 3 峰型分布, 粗模态的峰分别位于 $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$ 和 $>9.0 \mu\text{m}$, 而积聚模态峰不明显; 3~6 环 PAHs 均呈双峰型分布, 峰位置分别为 $1.1 \sim 2.1 \mu\text{m}$ 和 $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$. 晴天夜间 2~6 环 PAHs 均呈双峰型分布, 双峰分别位于积聚模态和粗模态, 与 To 等^[28] 对不同环数 PAHs 的研究结果类似. 晴天夜间 2~4 环 PAHs 积聚模态峰位置为 $1.1 \sim 2.1 \mu\text{m}$, 5~6 环 PAHs 积聚模态峰位置为 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$; 晴天夜间 2~6 环 PAHs 粗模态峰位置均为 $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$. 说明夜间雾过程对 3~4 环 PAHs 粒径分布影响不明显; 对 5~6 环 PAHs 积聚模态粒径分布影响较大, 使峰位置向大粒径偏移, 对 5~6 环 PAHs 粗模态粒径分布影响不大.

以上结果显示, 雾天与晴天不同环数 PAHs 粒径分布的昼夜变化有很大差别. 雾天 3~5 环 PAHs 粒径分布的昼夜特征相似; 6 环 PAHs 的积聚模态

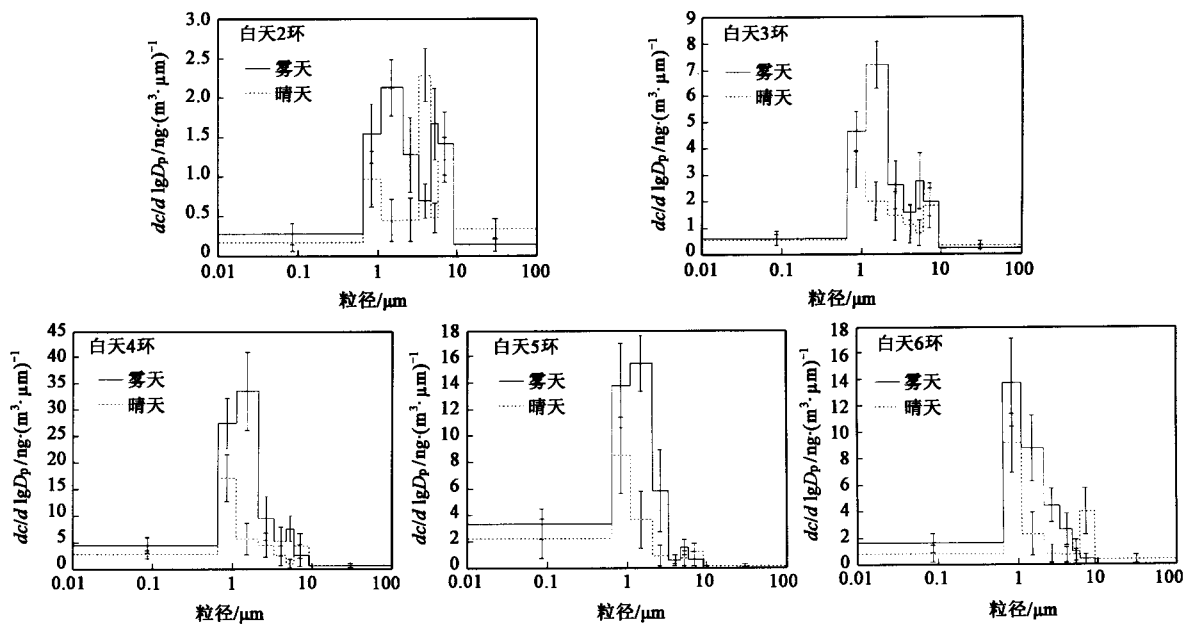


图 3 白天不同环数 PAHs 的粒径分布

Fig.3 Size distributions of different rings PAHs in the daytime

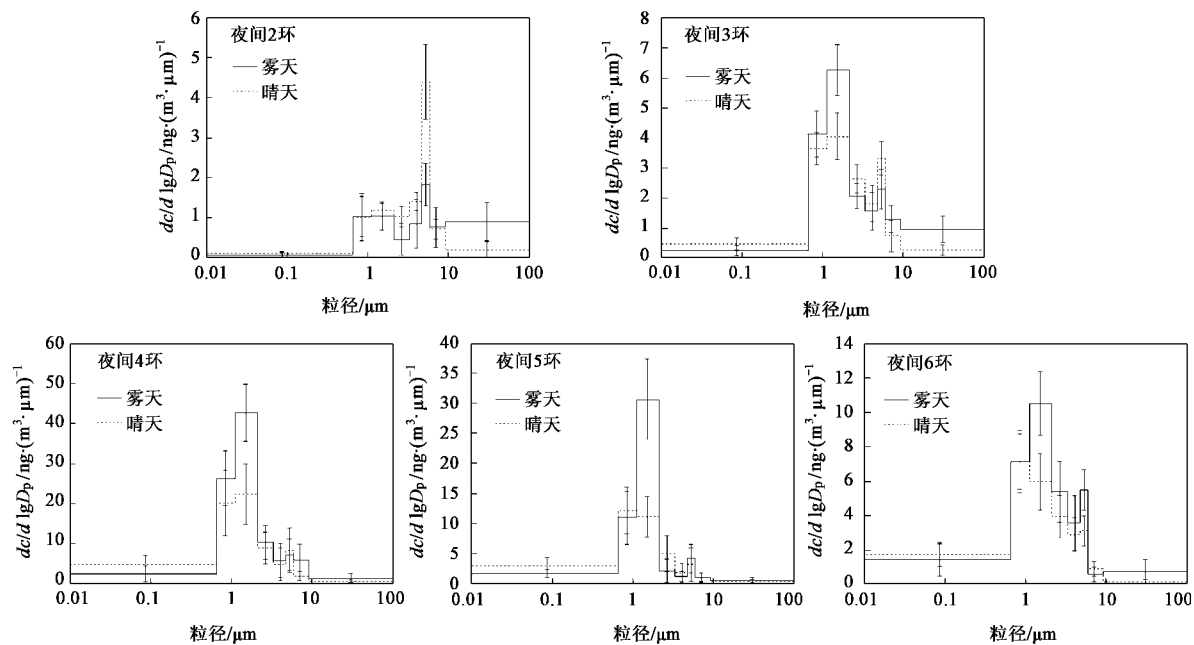


图 4 夜间不同环数 PAHs 的粒径分布

Fig.4 Size distributions of different rings PAHs in the night

PAHs 白天峰位置较夜间偏向小颗粒,且粗模态白天没有明显峰出现,夜间粗模态峰位置仍位于 4.7 ~ 5.8 μm.晴天 PAHs 粒径分布的昼夜变化很大.晴天积聚模态 2~4 环 PAHs 白天峰粒径较夜间偏向小颗粒,5~6 环 PAHs 积聚模态昼夜峰粒径相同;粗模态 2~6 环 PAHs 峰值粒径白天峰位置较夜间偏向大颗粒,且 2 环 PAHs 在 3.3~4.7 μm 有明显峰出现.

3 结论

- (1) 雾过程加重了近地面大气 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 的污染;雾天 PM_{2.5}、PM₁₀ 及 PM₁₀ ∑16PAHs 的浓度昼夜本没有变化,而晴天夜间 PM_{2.5}、PM₁₀ 及 PM₁₀ ∑16PAHs 的浓度均高于白天.
- (2) 雾天与晴天 PM₁₀ ∑16PAHs 粒径分布的昼

夜特征与 PM_{10} 在 2 种天气系统下粒径分布的昼夜特征基本一致,均为双峰型分布,分别位于积聚模态和粗模态粒子范围内.雾天 PM_{10} 及 $\text{PM}_{10} \geq 16\text{PAHs}$ 粒径分布的昼夜变化不明显,昼、夜双峰的峰位置相同,而晴天 PM_{10} 及 $\text{PM}_{10} \geq 16\text{PAHs}$ 昼夜粒径分布明显不同.

(3) 雾天与晴天不同环数 PAHs 粒径分布的昼夜特征有很大差别,而雾天 3~5 环 PAHs 粒径分布的昼夜特征相似.

参考文献:

- [1] 朱彬,马力,杨军.重庆冬季大气气溶胶的物理、化学特征[J].南京气象学院学报,2006,29(5):662-669.
- [2] Pandis S N, Pilinis C, Seinfeld J H. The smog-fog-smog cycle and acid deposition [J]. J Geophys Res, 1990,95D: 8489-8500.
- [3] Sun Y, Zhuang G, Tang A, *et al.* Chemical characteristics of $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} in haze-Fog episodes in Beijing [J]. Environ Sci Technol, 2006, 40: 3148-3155.
- [4] 王跃思,周立,王明星,等.北京大气中可形成气溶胶的有机物——现状及变化规律的初步研究[J].气候与环境研究,2000,5: 13-19.
- [5] Blando J D, Turpin B J. Secondary organic aerosol formation in cloud and fog droplets: a literature evaluation of plausibility [J]. Atmos Environ, 2000, 34: 1623-1632.
- [6] 时宗波,贺克斌,陈雁菊,等.雾过程对北京市大气颗粒物理化特征的影响[J].环境科学,2008,29(3):551-556.
- [7] 李卫军,邵龙义,时宗波,等.城市雾天单个矿物颗粒物理和化学特征[J].环境科学,2008,29(1):253-258.
- [8] Moore K F, Sherman D E, Reilly J E, *et al.* Drop size-dependent chemical composition of clouds and fogs. Part II: Relevance to interpreting the aerosol/trace gas/fog system [J]. Atmos Environ, 2004, 38: 1403-1415.
- [9] Aikawa M, Hiraki T, Suzuki M. Separate chemical characterizations of fog water, aerosol, and gas before, during, and after fog events near an industrialized area in Japan [J]. Atmos Environ, 2007, 41: 1950-1959.
- [10] 樊曙先,樊建凌,郑有飞,等.南京市市区与郊区大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中元素含量的对比分析[J].中国环境科学,2005,25(2):146-150.
- [11] 李子华.中国近 40 年来雾的研究[J].气象学报,2001,59(5):616-624.
- [12] 盛裴轩,毛节泰,李建国,等.大气物理学[M].北京:北京大学出版社,2003.291-295.
- [13] 王静,朱利中,沈学优.某焦化厂空气中 PAHs 的污染现状及健康风险评价[J].环境科学,2003,24(1):135-138.
- [14] 杨雪贞,樊曙先,汤莉莉,等.外秦淮河疏浚后表层底泥多环芳烃分布特征及其变化[J].环境科学研究,2008,21(4):114-118.
- [15] 李杏茹,郭雪清,刘欣然,等.2007 年春节期间北京大气颗粒物中多环芳烃的污染特征[J].环境科学,2008,29(8):2099-2104.
- [16] 汤莉莉,牛生杰,樊曙先,等.南京市郊区雾天大气污染及雾水中 Hg 的特征[J].环境化学,2008,27(1):105-109.
- [17] 蒋维楣,孙鉴泞,曹文俊,等.空气污染气象学[M].南京:南京大学出版社,2003.40-51.
- [18] 徐怀刚,邓北胜,周小刚,等.雾对城市边界层和城市环境的影响[J].应用气象学报,2002,13(特刊):171-177.
- [19] Hoag K J, Collett J J L, Pandis S N. The influence of drop size-dependent fog chemistry on aerosol processing by San Joaquin Valley fogs [J]. Atmos Environ, 1999, 33: 4817-4832.
- [20] Ishizaka Y, Qian G W. Mixtures of nitrate and sulfate in individual particles in acidic fogs [J]. Atmos Res, 1994, 31: 147-156.
- [21] 唐孝炎,张远航,邵敏.大气环境化学[M].北京:高等教育出版社,2006.274-288.
- [22] 谢鸣捷,王格慧,胡淑圆,等.南京夏秋季大气颗粒物和 PAHs 组成的粒径分布特征[J].中国环境科学,2008,28(10):867-871.
- [23] Park S U, Kim J W. Aerosol size distributions observed at the Seoul National University campus in Korea during the Asian dust and non-Asian dust periods [J]. Atmos Environ, 2006, 40(9):1722-1730.
- [24] 牛红云,王荟,王格慧,等.南京大气气溶胶中多环芳烃源识别及污染评价[J].中国环境科学,2005,25(5):544-548.
- [25] Wang G H, Kawamura K, Zhao X, *et al.* Identification, abundance and seasonal variation of anthropogenic organic aerosols from a mega-city in China [J]. Atmos Environ, 2007, 41: 407-416.
- [26] Vasilakos C, Levi N, Maggos T, *et al.* Gas-particle concentration and characterization of sources of PAHs in the atmosphere of a suburban area in Athens, Greece [J]. J Hazard Mater, 2007, 140(1-2):45-51.
- [27] 唐小玲,毕新慧,陈颖军,等.广州市空气颗粒物中烃类物质的粒径分布[J].地球化学,2004,34(5):45-51.
- [28] To T H, Le T T, Takayuki K, *et al.* Distribution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons with particles size in urban aerosols at the roadside in Ho Chi Minh City, Vietnam [J]. Atmos Environ, 2007, 41: 1575-1586.
- [29] 张树才,张巍,王开颜,等.北京东南郊大气 TSP 中多环芳烃浓度特征与影响因素[J].环境科学,2007,28(3):460-465.
- [30] 段菁春,毕新慧,谭吉华,等.广州秋季不同功能区大气颗粒物中 PAHs 粒径分布[J].环境科学,2006,27(4):624-630.