

Long-Term Variation of Trace Gases and Particulate Matter at an Atmospheric Background Station in North China

Jianhui Bai, Yimei Wu, Wenhai Chai, Pucai Wang, Gengchen Wang

Laboratory for Middle Atmosphere Layer and Globe Environment Observation, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing
Email: bjh@mail.iap.ac.cn

Received: Jun. 10th, 2015; accepted: Jun. 24th, 2015; published: Jun. 29th, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

From 22 May, 2005 to 31 January, 2015, measurements of trace gases (NO_x , SO_2 and O_3) and particulate matter ($\text{PM}_{2.5}$) at Xinglong station, an atmospheric background observation network of Chinese Academy of Sciences were carried out. Long-term variations of NO_x , SO_2 , O_3 and $\text{PM}_{2.5}$ were obtained. During recent 10 years, NO_x , SO_2 , O_3 and $\text{PM}_{2.5}$ displayed evident monthly, seasonal, and annual variations generally; NO_x and SO_2 showed decrease trends at the rate of 3.37% and 0.78% per year, respectively; but, O_3 displayed an increase trend at the rate of 1.71% per year and $\text{PM}_{2.5}$ also indicated an increase trend at the rate of 0.91% per year during 2009-2014. The variations of gases, particulate matter $\text{PM}_{2.5}$ and visibility at Xinglong revealed a mechanism that high concentrations of O_3 and particulate matter were produced by gases, liquids and particles (GLPs) in the chemical and photochemical reactions. On the basis of analyzing gases and particulate matter, in controlling air pollution in Beijing and North China, we should consider 1) to control all source emissions of anthropogenic volatile organic compounds primarily, 2) to step up efforts in controlling all source emissions of NO_x and SO_2 , so as to decrease the reactants taking part in the chemical and photochemical reactions in the atmosphere and the formation of secondary pollutants, e.g., O_3 and $\text{PM}_{2.5}$. There were similar variations between monthly $\text{PM}_{2.5}$ and $\text{O}_3 \times \text{NO}_2 \times \text{SO}_2$, indicating that it is essential to control the emissions of all pollutants (including primary and secondary pollutants) in controlling $\text{PM}_{2.5}$ pollution. Therefore, it is suggested that O_3 photochemical pollution should be considered synchronously.

Keywords

Nitrogen Oxides, Sulfur Dioxide, Ozone, Particulate Matter, Xinglong Station

华北大气本底微量气体与颗粒物的长期变化

白建辉, 吴翼美, 柴文海, 王普才, 王庚辰

中国科学院大气物理研究所中层大气与全球环境探测开放实验室, 北京

Email: bjh@mail.iap.ac.cn

收稿日期: 2015年6月10日; 录用日期: 2015年6月24日; 发布日期: 2015年6月29日

摘要

2005年5月22日~2015年1月31日, 在中国科学院大气本底观测网兴隆站开展了对微量气体(NO_x 、 SO_2 、 O_3)、颗粒物($\text{PM}_{2.5}$)的连续观测, 获得了它们的长期变化特征。近10年, 兴隆大气中气体和颗粒物(NO_x 、 SO_2 、 O_3 、 $\text{PM}_{2.5}$)的浓度表现出明显的月、季节、年际变化特征; NO_2 和 SO_2 浓度表现出下降的趋势, 它们的年减少率分别为3.37%、0.78%。但是, 近10年来 O_3 却表现出增长的趋势, 其年增长率为1.71%; 在2009~2014年, $\text{PM}_{2.5}$ 也表现出增长趋势, 其年增长率为0.91%。兴隆气体、颗粒物、能见度的变化特征揭示了大气中气液固相物质经化学和光化学过程生成高浓度 O_3 和细颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 的机制。根据对测量数据的综合分析, 控制北京以及华北大气污染应该考虑: 1) 首要控制各类人为挥发性有机物的源排放, 2) 其次, 继续加大控制各类 NO_x 和 SO_2 的源排放。从而减少参与大气光化学反应的反应物以及由光化学过程产生的二次污染物(O_3 和 $\text{PM}_{2.5}$)的生成。 $\text{PM}_{2.5}$ 与 $\text{O}_3 \times \text{NO}_2 \times \text{SO}_2$ 月均值之间表现出有较好的一致性, 这表明控制各类污染物(包括一次和二次污染物)对于控制颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 的产生来说都是必不可少的, 而且还要考虑同步控制 O_3 光化学污染。

关键词

氮氧化物, 二氧化硫, 臭氧, 颗粒物, 兴隆站

1. 引言

近年来, 我国经济、交通、工农业、石油、化工、建筑、冶金、食品等行业有了突飞猛进的发展。但是, 面临的空气污染也越来越严重, 而且涉及范围也越来越广。京津冀是目前我国空气污染严重的地区之一[1]-[7], 详细了解并研究该地区大气中的微量气体、颗粒物的现状及其长期变化, 对于我们掌握大气中污染物的水平、污染物及其前体物的排放状况、污染物减排效果、污染物未来控制措施的制定和方法的改进等, 都将有着重要的科学价值和现实意义。

目前, 我们常规测量的大气污染物主要有 1) NO_x (包括 NO 、 NO_2)、 SO_2 、 CO 等, 人类活动是它们的重要排放源, 如化石燃料的燃烧、车辆尾气排放等; 2) 颗粒物: PM_{10} 、 $\text{PM}_{2.5}$ 以及粒径更小的细颗粒物、超细颗粒物等; 3) 臭氧(O_3), 它是大气光化学过程的产物, 在太阳紫外辐射的照射下, 大气中的 NO_x 、挥发性有机物(VOCs, 包括生物挥发性有机物和人为挥发性有机物, 表示为 BVOCs 和 AVOCs)等参与光化学反应产生的。关于对流层臭氧及其世界各地不同地点的变化趋势已有很多研究, 一些本底站的观测表明地面臭氧没有明确的变化趋势, 另外一些地点的观测则表明, 近地面 O_3 呈现出增长趋势[8]-[12]。实际大气条件下, BVOC 的氧化或者它们参与大气中化学和光化学反应还产生粒径较小的颗粒物, 被称之为二次有机气溶胶(SOA) [13], 它们也是危害人类健康和大气环境的污染物。本文简要介绍位于华北相对

洁净地区——河北兴隆微量气体(NO 、 NO_2 、 SO_2 、 O_3)、颗粒物($\text{PM}_{2.5}$)近 10 年的长期变化特征、变化机制,以期对目前及未来北京周边以及华北地区污染物控制措施的制定提供参考。

2. 测量简介

中国科学院大气本底观测网兴隆站($40^{\circ}23'N$, $117^{\circ}35'E$, 海拔 960 m)位于燕山主峰南麓,长城北侧的河北省兴隆县,距离中国科学院大气物理研究所 150 km(公路里程)。兴隆站四面环山,位于局地制高点,周围植被覆盖度较高,植被主要是松树以及杂草。气体测量仪器为美国 TE 公司的 O_3 (49C)、 NO_x (42CTL、42C、42I)、 SO_2 (43C、43I)分析仪,仪器标定采用 49CPS O_3 校准仪器、146C 动态气体校准器、Model 111 型零气发生器等完成,标准气体使用国家标准物质中心配置的 NO 、 SO_2 、 CO_2 标气。气体仪器定期标定,方法可参考文献[3] [4]。 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度采用美国 RP1400 环境颗粒物监测仪。气体和颗粒物测量仪器为 24 小时连续测量,仪器进气口距地面约 8 米,配有防雨、防虫罩,气体仪器进气气路为 Teflon 管,滤膜为美国 Teflon 膜,根据使用情况定期更换。气体测量从 2005 年 5 月 22 日开始,颗粒物($\text{PM}_{2.5}$)测量从 2008 年 6 月 1 日开始。数据的处理:除了仪器定期标定、雷雨期间为保护仪器停止测量、站上断电等缺测外,仪器在正常工作状态测量获得的所有数据均参与统计计算。对于气体和颗粒物数据中的异常值,参考同步的各个气体和颗粒物的测量值以及风、太阳辐射、测量记录等进行综合分析、判断,如属于异常,则剔除;否则保留[4]。能见度观测始于 2012 年 8 月 6 日,仪器为美国 EnviroTech sensor 公司产品,型号 SVS1,最大测量距离 10 km。

3. 微量气体和颗粒物的长期变化

3.1. 月平均值

2005 年 5 月~2015 年 1 月期间,兴隆站微量气体(NO 、 NO_2 、 SO_2 、 O_3)浓度月平均值的变化特征(见图 1):一般而言, NO_2 、 SO_2 在冬季(12~次年 1 月)为一年的最高值,如 2006 年 1 月、2006 年 12 月,2007 年 12 月、2009 年 12 月等,夏季(6~8 月)为一年的最低值,如 2005、2006、2009 年等年份; O_3 的最高值一般出现在夏季,如 2005、2007、2010 等年份,个别年偶有出现在 5、9 月份的,如 2006 年 9 月、2009 年 5 月、2012 年 5 月;颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 的最大值多出现于夏季,如 2007 年、2008 年、2009 年,最低值一般出现于冬季,如 2007 年 1 月、2008 年 2 月、2008 年 12 月、2011 年 1 月。

2005 年 5 月~2015 年 1 月, NO_2 和 SO_2 表现出缓慢的下降趋势,它们浓度月均值的减少率分别为 0.30%、0.10%;同期, O_3 、 NO 则表现出缓慢的增长趋势,其浓度月均值的增长率分别为 0.12%、3.94%。

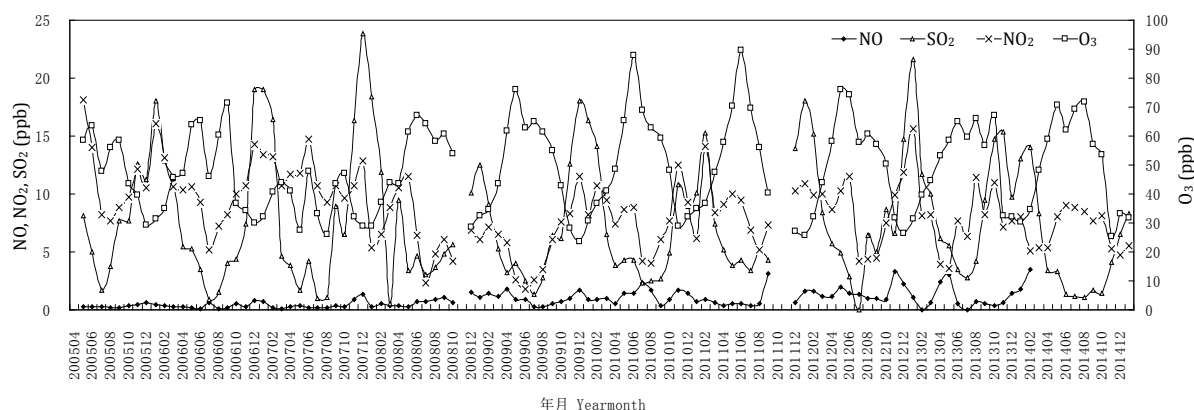


Figure 1. Monthly concentrations of trace gases (NO , NO_2 , SO_2 , O_3) at Xinglong station from May 2005 to January 2015
图 1. 2005 年 5 月~2015 年 1 月兴隆站微量气体(NO 、 NO_2 、 SO_2 、 O_3)浓度的月平均

颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 在 2008 年 6 月~2015 年 1 月表现出下降的趋势(图 2), 其浓度月均值的减少率为 0.07%, 但在 2009 年 1 月~2015 年 1 月期间, 则表现出缓慢的增长趋势, 其增长率为 0.03%, 即 2008 年下半年 $\text{PM}_{2.5}$ 的浓度对于其长期变化趋势有着明显影响。因此, 提及颗粒物和气体的增长或下降时, 应该明确说明时间段。

分析 2005 年 5 月~2015 年 1 月 NO_2 、 SO_2 、 O_3 月均值之间的相关关系(样本数 $n = 114$), 得到它们两两之间的相关系数 $R(\text{NO}_2\text{-SO}_2) = 0.443$ (显著性水平 $\alpha = 0.002$)、 $R(\text{O}_3\text{-NO}_2) = -0.289$ ($\alpha = 0.001$)、 $R(\text{O}_3\text{-SO}_2) = -0.628$ ($\alpha = 0.001$), 这些数据表明: 来源于一次排放的 NO_2 和 SO_2 有很好的同源性, O_3 的产生与 NO_2 减少密切相关以及 NO_2 是 O_3 的一种重要前体物。分析 2008 年 6 月~2015 年 1 月 $\text{PM}_{2.5}$ 与 NO_2 、 SO_2 、 O_3 月均值间的关系($n = 80$), 得到它们的相关系数 $R(\text{PM}_{2.5}\text{-O}_3) = 0.364$ ($\alpha = 0.001$)、 $R(\text{PM}_{2.5}\text{-NO}_2) = 0.080$ ($\alpha = 0.5$)、 $R(\text{PM}_{2.5}\text{-SO}_2) = -0.011$ ($\alpha = 0.5$ 水平上无相关), 该数据揭示了 1) 细颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 与 O_3 的高度相关, 即它们应该来源于相同的化学和光化学过程; 2) $\text{PM}_{2.5}$ 与 NO_2 的相关关系远远弱于与 O_3 的关系、 $\text{PM}_{2.5}$ 与 SO_2 在 $\alpha = 0.5$ 水平上无相关等数据, 则揭示了在 $\text{PM}_{2.5}$ 的产生过程中, O_3 的化学活性要远远强于 NO_2 和 SO_2 , 而且, 还暗示着大气中其他物质——主要为 VOCs (包括 BVOCs 、 AVOCs)比 NO_2 和 SO_2 对 $\text{PM}_{2.5}$ 形成可能有更重要的作用。同样, 分析了 2012 年 8 月 6 日~2015 年 1 月能见度(Vis)与 $\text{PM}_{2.5}$ 、 O_3 、 NO_2 、 SO_2 的相关关系($n = 30$), $R(\text{Vis-PM}_{2.5}) = -0.519$ ($\alpha = 0.005$)、 $R(\text{Vis-O}_3) = -0.388$ ($\alpha = 0.05$)、 $R(\text{Vis-NO}_2) = -0.183$ ($\alpha = 0.5$)、 $R(\text{Vis-SO}_2) = 0.107$ ($\alpha = 0.5$ 水平上无相关), 这些数据表明: 高浓度的 $\text{PM}_{2.5}$ 会导致能见度的显著下降; 气体 O_3 、 NO_2 、 SO_2 对于能见度的影响依次减弱, 并显示了与它们影响 $\text{PM}_{2.5}$ 有类似的作用。

2005 年 5 月~2015 年 1 月, NO_2 、 SO_2 、 O_3 、 NO 的平均值分别为 8.5、7.5、48.6、0.8 (2005 年 5 月~2013 年 12 月) ppb, $\text{PM}_{2.5}$ 的平均值 $40.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

兴隆站能见度(图 3)的变化特征: 最大值多出现在每年的 11~12 月, 如 2012、2013、2014, 最低值(或较低值)多出现于夏季的 6~8 月(如 2012、2013、2014 年), 也有低能见度出现于冬季(如 2014 年)和 9 月(如 2014 年)的情形。

2012 年 8 月~2015 年 1 月, 兴隆的能见度表现为上升的趋势, 增长率为 0.24%。如仔细分析光化学反应比较强烈的夏秋季(如 6~10 月), 兴隆的能见度在 2012 年 8 月~2014 年 10 月则表现为下降的趋势, 其减少率为 0.11%。

3.2. 年平均值

以年平均值再来分析各个气体、颗粒物的长期变化特征。2005~2014 年, NO_2 和 SO_2 仍然表现出下

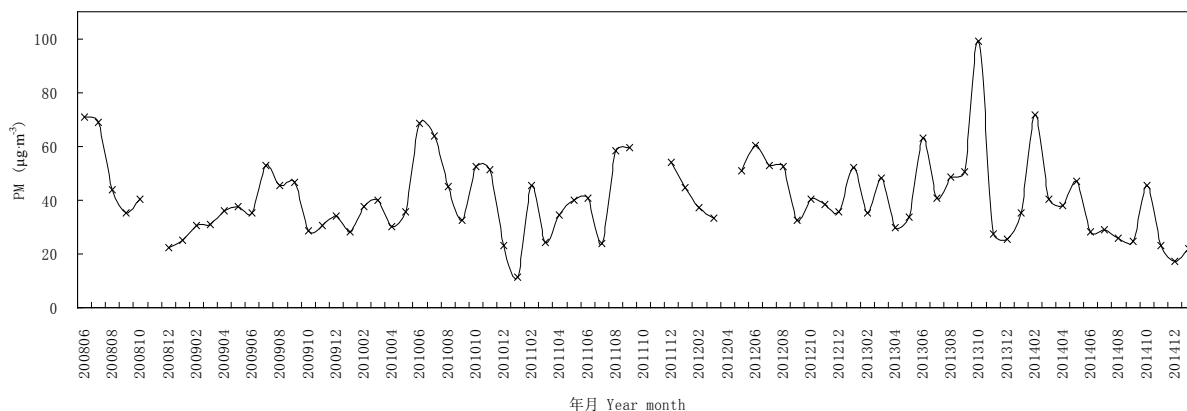


Figure 2. Monthly concentrations of particulate matter ($\text{PM}_{2.5}$) at Xinglong station from June 2008 to January 2015

图 2. 2008 年 6 月~2015 年 1 月兴隆站颗粒物($\text{PM}_{2.5}$)浓度的月平均

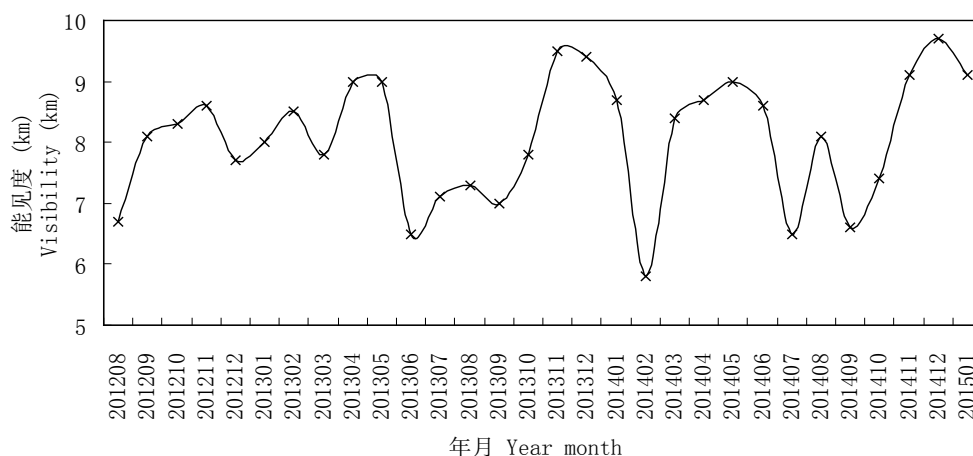


Figure 3. Monthly averages of visibility at Xinglong station from August 2012 to January 2015
图 3. 2012 年 8 月~2015 年 1 月兴隆站能见度的月平均值

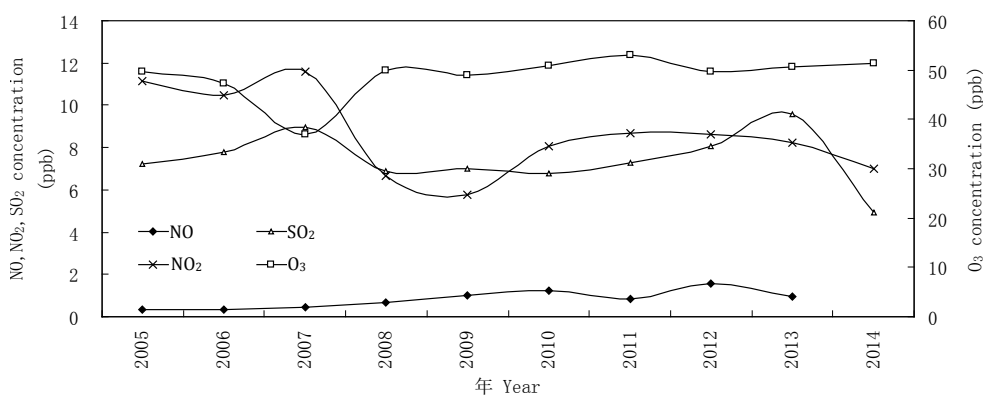


Figure 4. Annual mean concentrations of trace gases (NO, NO₂, SO₂, O₃) at Xinglong station from 2005 to 2014
图 4. 2005~2014 年兴隆站气体(NO、NO₂、SO₂、O₃)浓度的年平均值

降趋势，与月均值的变化趋势一致，其年均值的减少率分别为 3.34%、0.78%；同期，O₃、NO 则表现出缓慢的增长趋势，也与它们月均值的变化趋势一致，它们年均值的增长率分别为 1.71%、85.73%。颗粒物 PM_{2.5} 在 2009~2014 年表现出上升的趋势，也与其月均值的变化趋势相一致，其年均值的增加率为 0.91% (图 4)。

细看一下各个气体的年变化情况，NO₂ 和 SO₂ 在 2005~2007 是近 10 年的较高或最高水平，2008 年均突然下降到一个很低的浓度(这应该是客观上反映了 2008 年奥运减排控制措施的效果)，之后出现缓慢的上升趋势；O₃ 在 2005~2007 年缓慢下降，之后则缓慢上升；NO 在 2005~2013 的近 10 年中一直呈上升趋势。PM_{2.5} 在 2014 年为测量期间的最低值，其次低值为 2009 年，在 2009~2014 年期间表现为一个上升态势。

3.3. 不同年份气体和颗粒物的月平均值

为了进一步了解各个微量气体以及颗粒物的变化规律，图 5~9 分别给出它们在 2005-2014 年逐月的月平均。

整体而言，各个年份 NO₂ 的逐月变化一般表现为冬季(12、1、2 月)的高值、夏季(5~7 月)的低值，如 2006、2009、2013 年；除了此特征外，还有在夏季出现较高值的情况，如 2007 年、2012 年。SO₂ 的

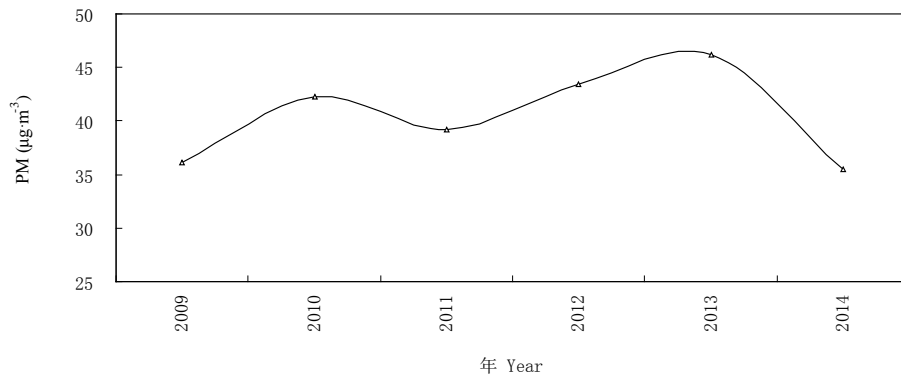


Figure 5. Annual mean concentrations of particulate matter (PM_{2.5}) at Xinglong station from 2005 to 2014

图 5. 2005~2014 年兴隆站颗粒物(PM_{2.5})浓度的年平均

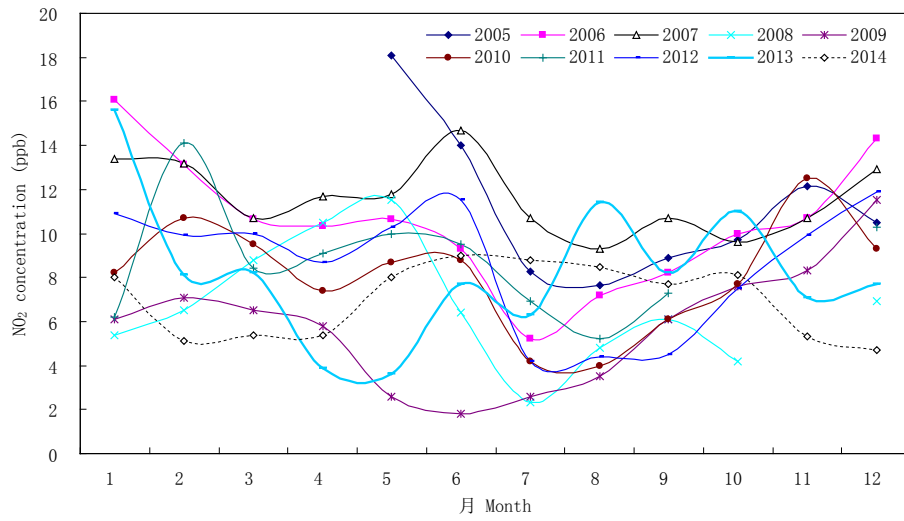


Figure 6. Monthly variation of NO₂ concentration at Xinglong station from 2005 to 2014

图 6. 2005~2014 年兴隆站 NO₂ 浓度的逐月变化

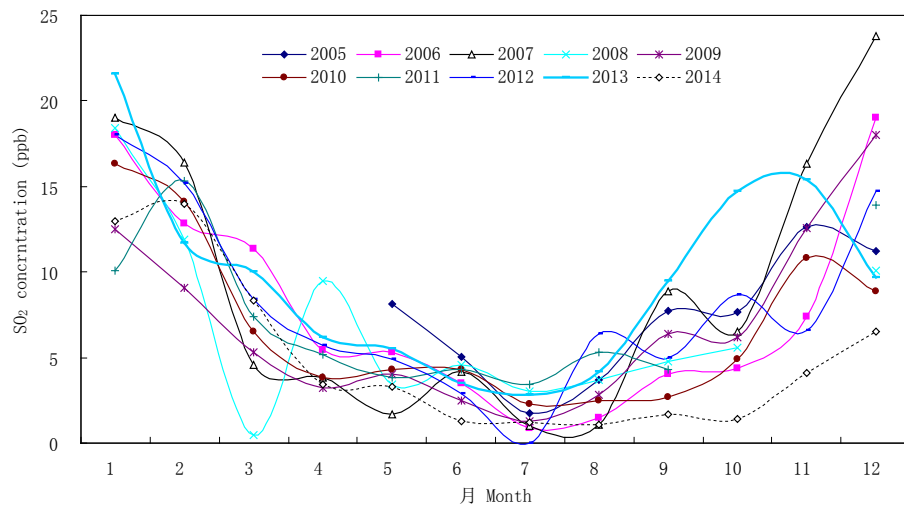


Figure 7. Monthly variation of SO₂ concentration at Xinglong station from 2005 to 2014

图 7. 2005~2014 年兴隆站 SO₂ 浓度的逐月变化

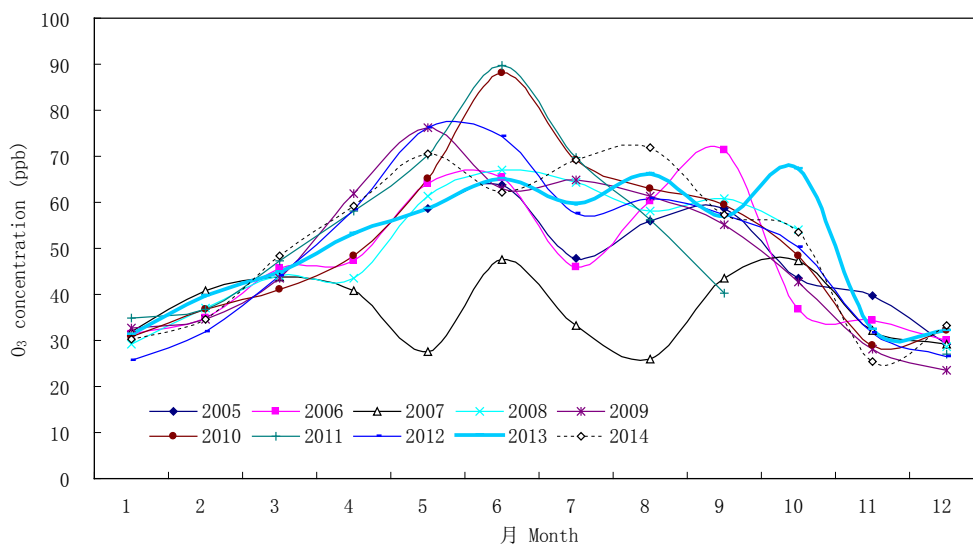


Figure 8. Monthly variation of O₃ concentration at Xinglong station from 2005 to 2014
图 8. 2005~2014 年兴隆站 O₃ 浓度的逐月变化

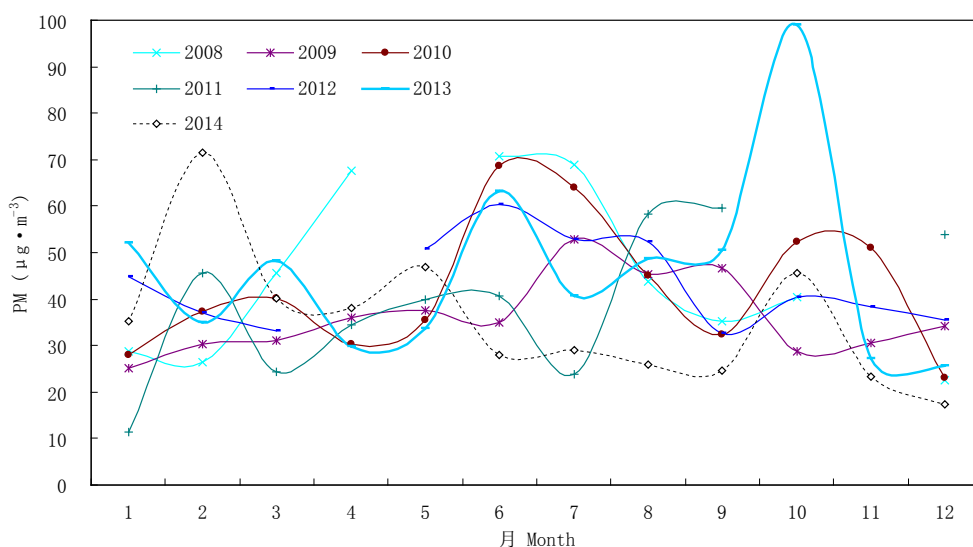


Figure 9. Monthly variation of particulate matter (PM_{2.5}) concentration at Xinglong station from 2008 to 2014
图 9. 2008~2014 年兴隆站颗粒物 PM_{2.5} 浓度的逐月变化

月变化与 NO₂ 大致类似，大多表现为冬季的高值、夏季的低值。O₃ 的逐月变化多表现为夏季的高值(如 2011 年 6 月为 89.6 ppb)，冬季的低值，如 2010、2011、2012 年份，但也有在 9、10 月份出现高值的情形，如 2006 年 9 月(71.3 ppb)、2013 年 10 月(67.2 ppb)。PM_{2.5} 的逐月变化多表现为夏及秋季浓度较高，如 2008、2010、2012、2013 年的 6 月，2013 年 10 月，偶尔有冬季出现一年内最高值的，如 2014 年 2 月。

以 2013 年做一个个例分析：2013 年 6、8、10 月 PM_{2.5} 出现高值，它与 NO₂、特别是 O₃ 同步的高值相对应，其中以 10 月份共同出现的高值较为明显。计算表明，比值 NO₂/NO 在 2013 年间以 10 月份为最大(27.5)。一般而言，O₃ 浓度与 NO₂/NO 有良好的正相关关系[14]，这是 O₃ 光化学产生的主要指标之一，在我国亚热带森林地区已经发现过这一特征。这些测量数据揭示了发生在大气中真实的化学和光化学过程：2013 年的 10 月份 O₃ 的高值(67.2 ppb，为一年的最大值)主要为光化学过程产生，它伴随着 NO₂ 的同

步增长(月均值 11.0 ppb), 而 SO_2 在 10 月份的较高值(14.7 ppb)也为光化学污染提供了反应物; 同时, 在此光化学过程中, 还生成了高浓度小粒径颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$, 其浓度为 $99.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 为 2013 年的最高值。这些现象表明, 2013 年秋天的兴隆, 本应秋高气爽, 但因为高浓度的一次污染物 NO_2 、 SO_2 , 造成了经光化学反应而产生的高浓度 O_3 和细颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 。2013 年 10 月的能见度是一年中较低的, 为 7.8 km, 这从另一个侧面反映了 10 月份大气中大量物质(包括污染物 O_3 和 $\text{PM}_{2.5}$)的光化学生成。再看 2013 年的 4 和 5 月份: NO_2 为一年的最低值(分别为 3.9、5.0 ppb), O_3 相对于 6~10 月的高值而言也为低值, 比值 NO_2/NO (分别为 1.6 和 1.2)均为一年的较低/最低值, 这也揭示了在低比值 NO_2/NO 的条件下, 不利于 O_3 的光化学产生; 同样, 此种条件下, 也不利于 $\text{PM}_{2.5}$ 的光化学生成, 故 $\text{PM}_{2.5}$ 为一年的较低值, 分别为 29.8 、 $33.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。对上述现象的分析表明, 植被覆盖较好的兴隆地区表现出了与我国亚热带森林地区(鼎湖山)较为一致的 O_3 光化学产生规律, 也与 O_3 光稳态模型也比较一致[14]。

进一步分析 2013 年 6~10 月期间兴隆的大气状况: 兴隆 NO_2 、 NO 、 SO_2 的浓度均比较低, 变化范围分别为 6.3~11.4、0~0.7、2.8~14.7 ppb, 但 O_3 浓度是一年的最高时段, 为 56.9~67.2 ppb, $\text{PM}_{2.5}$ 也是一年的最高时段, 为 $40.6 - 99.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 能见度是一年的最低时段, 为 6.5~7.8 km。这些综合的实验数据再次表明, 在比较低的污染物(NO_x 、 SO_2)条件下, 仍然有长时间、高浓度的 O_3 和小颗粒物($\text{PM}_{2.5}$)物质的光化学产生, 并且伴随着能见度的下降, 从而出现了兴隆夏秋季节能见度不升反降的现象, 这也是兴隆能见度(图 3)最大值不出现在夏秋季、反而出现在冬季的主要原因。

3.4. 季节变化

为了了解微量气体、颗粒物随季节的变化规律, 计算了各个微量气体和颗粒物浓度的季节平均。图 10 和图 11 给出各个微量气体和颗粒物浓度的季节变化。可以清晰地看到, 在大多数年份, 污染物 NO 、 NO_2 、 SO_2 表现出明显且一致的季节变化特征: 冬季高值、夏季低值; O_3 表现出了夏季高值、冬季低值(其最大值出现在秋季仅仅有一例, 在 2007 年)。颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 大多表现出夏季最高值(如 2008-2010、2012 年), 但也有秋季(如 2011、2013 年)和春季(2014 年)出现最高值的情形, 以及冬季最低值。 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度夏

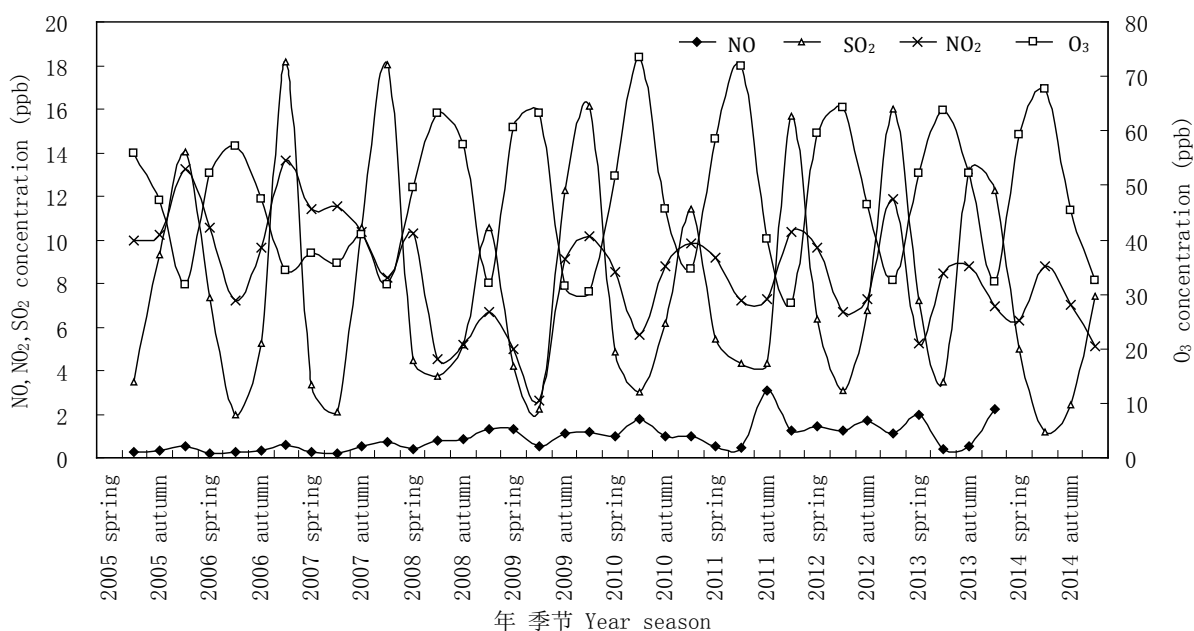


Figure 10. Seasonal mean concentrations of trace gases (NO , NO_2 , SO_2 , O_3) at Xinglong station from 2005 to 2014
图 10. 2005~2014 年兴隆站气体(NO 、 NO_2 、 SO_2 、 O_3)浓度的季平均值

季与年平均的比值在 0.78~1.54 之间, 其平均值为 1.20, 除 2014 年以外(该比值最低, 为 0.78), 比值较低的年份有 2011 年(1.04)和 2013 年(1.10), 其他年份的比值均大于 1.23, 以 2008 年该比值为最大(1.54)。大多数情况下, O_3 和颗粒物 $PM_{2.5}$ 共同表现出了夏季高值、冬季低值。总体而言, 各个气体和颗粒物的季节变化特征与前面的月变化特征基本类似, 而且变化规律更加清晰。

2005~2014 年期间, 气体和颗粒物在 4 个季节的长期变化规律见图 12~15。春季: NO 、 SO_2 、 O_3 、 $PM_{2.5}$ 都表现出增长的趋势, 它们的增长率分别为 66.62%、2.57%、34.39%、5.21%, 仅仅 NO_2 表现出下降趋势, 其减少率为 4.64%。夏季: SO_2 、 NO_2 、 $PM_{2.5}$ 表现出下降的趋势, 其减少率分别为 0.49%、1.20%、4.59%, NO 、 O_3 表现出增长的趋势, 其增长率分别为 35.67%、3.98%。秋季: SO_2 、 NO_2 、 O_3 表现出下降的趋势, 其减少率分别为 2.28%、2.66%、0.07%, NO 、 $PM_{2.5}$ 表现出增长的趋势, 其增长率分别为 97.91%、

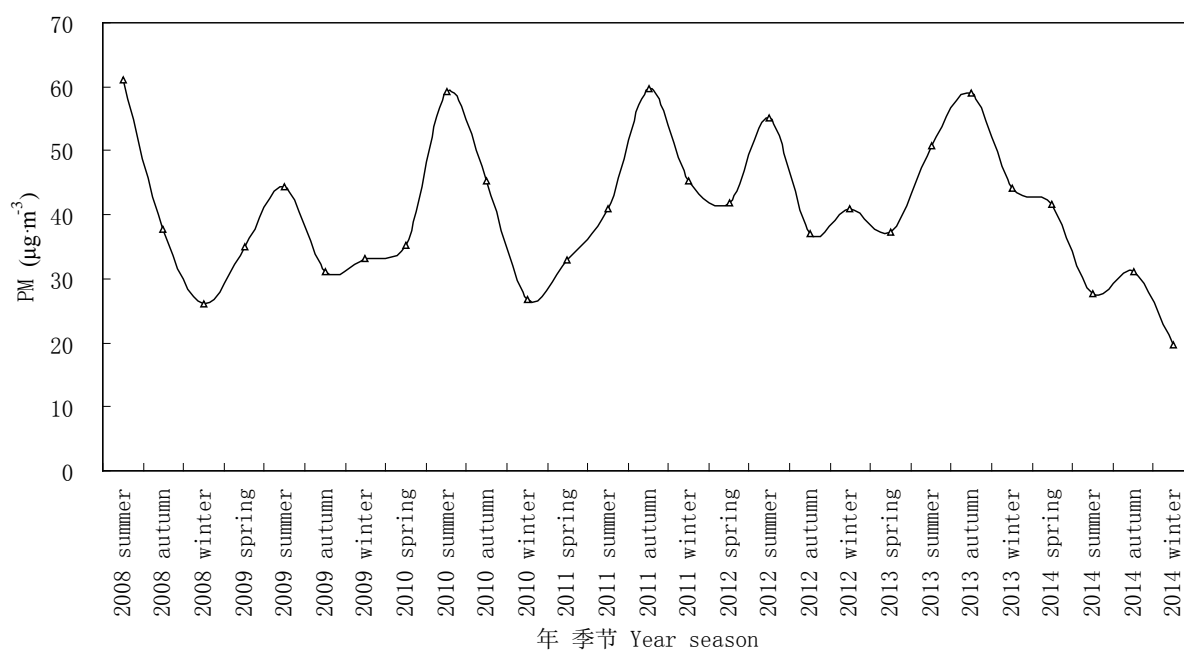


Figure 11. Seasonal mean concentrations of particulate matter ($PM_{2.5}$) at Xinglong station from 2008 to 2014
 图 11. 2008~2014 年兴隆站颗粒物 $PM_{2.5}$ 浓度的季平均值

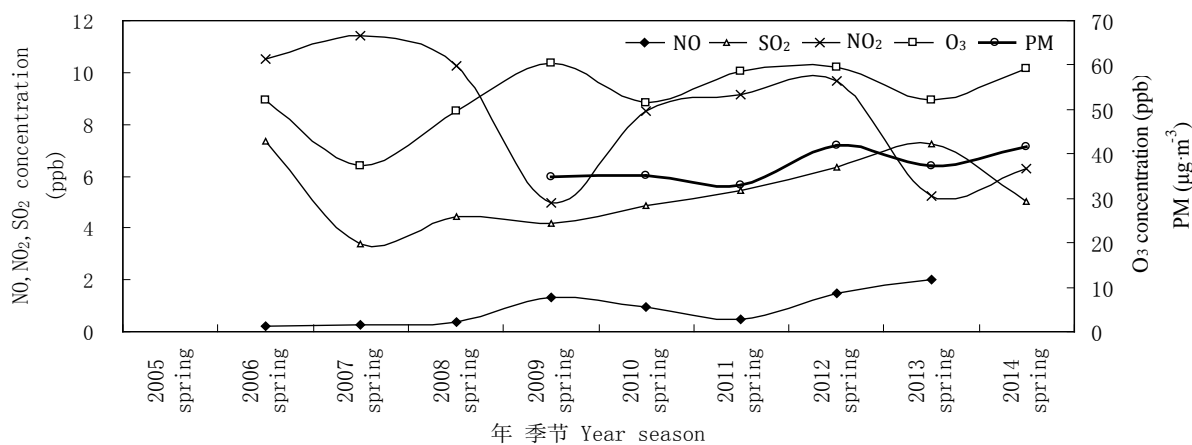


Figure 12. Mean concentrations of trace gases (NO , O_2 , SO_2 , O_3) and particulate matter ($PM_{2.5}$) in spring at Xinglong station from 2005 to 2014
 图 12. 2005~2014 年兴隆站气体(NO 、 NO_2 、 SO_2 、 O_3)、颗粒物 $PM_{2.5}$ 浓度春季的平均值

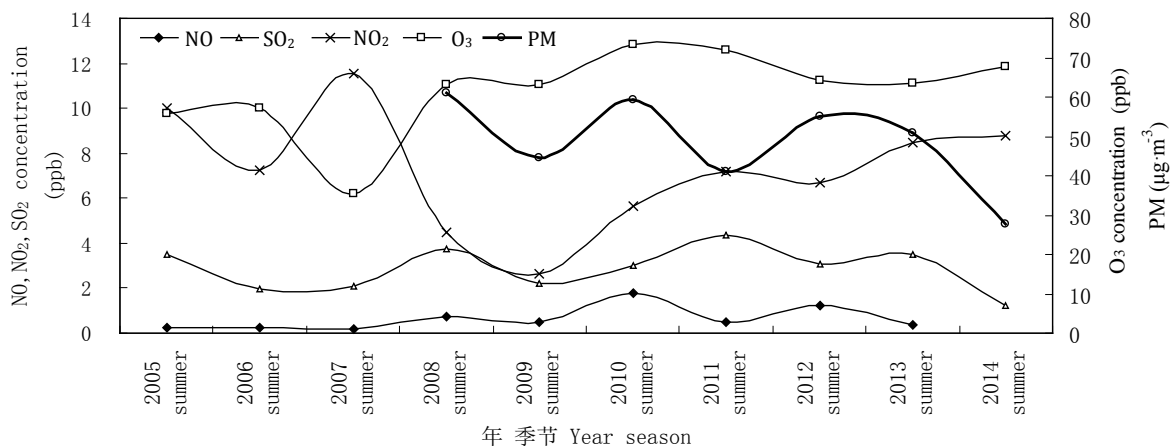


Figure 13. Mean concentrations of trace gases (NO, NO₂, SO₂, O₃) and particulate matter (PM_{2.5}) in summer at Xinglong station from 2005 to 2014

图 13. 2005~2014 年兴隆站气体(NO、NO₂、SO₂、O₃)、颗粒物 PM_{2.5} 浓度夏季的平均值

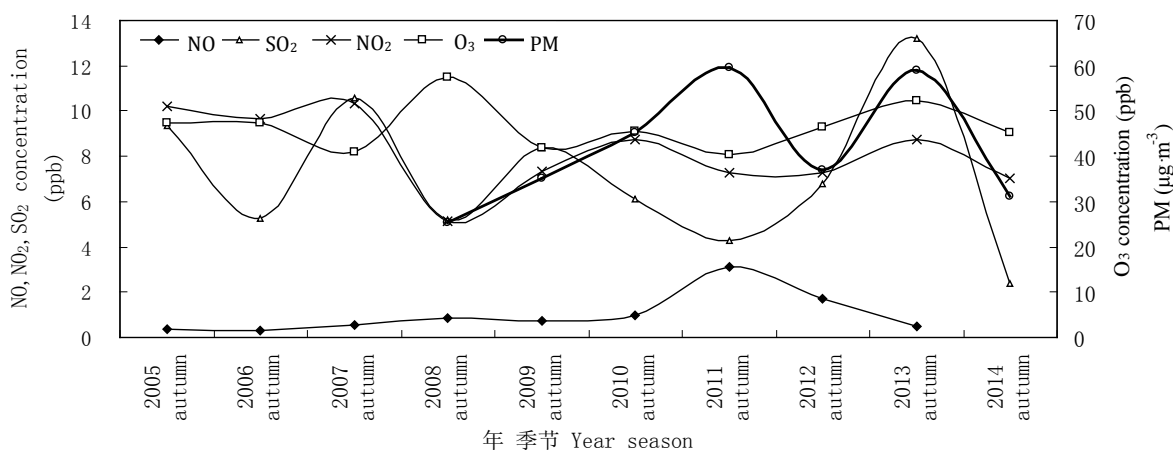


Figure 14. Mean concentrations of trace gases (NO, NO₂, SO₂, O₃) and particulate matter (PM_{2.5}) in autumn at Xinglong station from 2005 to 2014

图 14. 2005~2014 年兴隆站气体(NO、NO₂、SO₂、O₃)、颗粒物 PM_{2.5} 浓度秋季的平均值

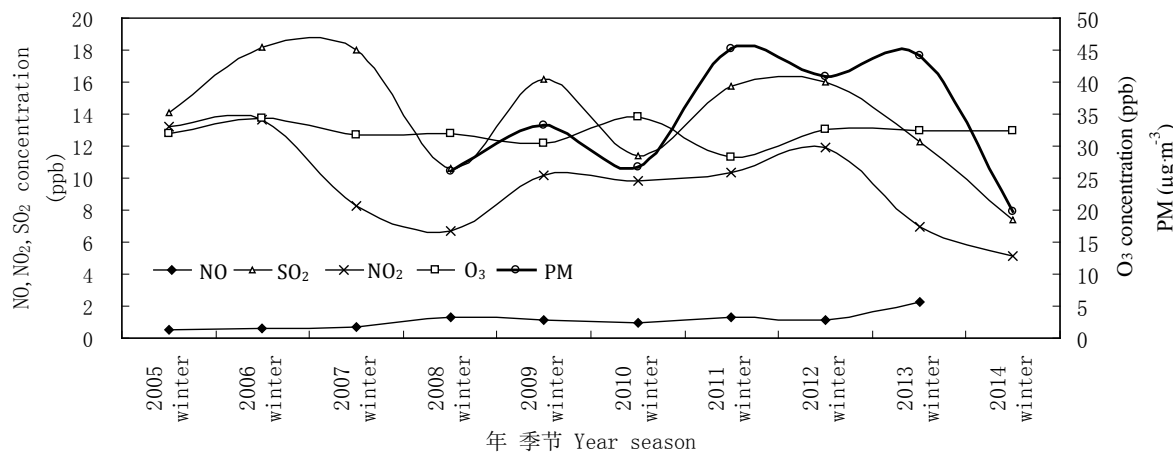


Figure 15. Mean concentrations of trace gases (NO, NO₂, SO₂, O₃) and particulate matter (PM_{2.5}) in winter at Xinglong station from 2005 to 2014

图 15. 2005~2014 年兴隆站气体(NO、NO₂、SO₂、O₃)、颗粒物 PM_{2.5} 浓度冬季的平均值

7.33%。冬季： SO_2 、 NO_2 、 O_3 表现出下降的趋势，其减少率分别为 3.52%、4.37%、0.19%， NO 、 $\text{PM}_{2.5}$ 表现出增长的趋势，其增长率分别为 48.27%、2.12%。

可以看到， NO 在一年四季中均为增长趋势； NO_2 在一年四季中均为下降趋势； SO_2 除了春季增长外，其他季节均下降； O_3 则表现为春夏的增长、秋冬的下降； $\text{PM}_{2.5}$ 表现出夏季的下降以及其他 3 季的增长。

为了全面了解气体和颗粒物在大气中的变化规律，我们不仅要掌握它们的月、季节、年变化趋势外，还要知道它们的浓度值，表 1 给出 2005~2014 年各个量的季节平均值。可以看到，污染物 NO 、 NO_2 、 SO_2 的浓度一般冬季最高、夏季最低； O_3 和颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 夏季最高、冬季最低(图 16)。以夏季为例来分析一下各个量的变化情况： NO 、 NO_2 、 SO_2 浓度为一年最低，它们的值分别为 0.85、6.97、2.80 ppb，这些较低的浓度值反映了兴隆地区在 2005~2014 年期间良好的空气质量(或大气环境)； O_3 为一年的最大值，且对应着一年内 NO_2/NO 最大的值(8.2)，它反映了其主要来源 - 光化学过程形成；粒径较小的颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 在夏季也为一年内浓度的最大值，这与 O_3 一样，客观地揭示了小粒径颗粒物在夏季较强的太阳辐射照射下、伴随光化学反应而生成的机制。

总体而言，从月、季、年的长期变化来评价，兴隆地区的 NO_2 、 SO_2 在 2005~2014 年表现为缓慢下降的趋势，它与北京市 1998~2014 年 NO_2 、 SO_2 的下降趋势是一致的[15]，这表明来源于燃烧(主要是燃煤及石油等)排放的这些污染物得到了一定的控制，国家在北京及其周边地区对污染物的减排措施在 NO_2 、 SO_2 方面产生了好的效果。 O_3 的月、季、年平均值相对而言较低，如近 10 年的季节平均在 32.1~62.2 ppb，但是其小时平均值比较高，如 2012 年 4~10 月，各月 O_3 的最大值均大于 110 ppb，最大值出现在 2012

Table 1. Seasonal mean concentrations of NO , NO_2 , SO_2 , O_3 and $\text{PM}_{2.5}$ at Xinglong station from 2005 to 2014
表 1. 兴隆站 NO 、 NO_2 、 SO_2 、 O_3 、 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度在 2005~2014 年各个季节的平均值

	NO (ppb)	NO_2 (ppb)	SO_2 (ppb)	O_3 (ppb)	$\text{PM}_{2.5}(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	NO_2/NO
春 spring	1.83	8.45	5.36	53.45	37.33	4.6
夏 summer	0.85	6.97	2.80	62.22	48.50	8.2
秋 autumn	1.17	7.96	6.91	46.38	41.79	6.8
冬 winter	1.21	9.21	13.96	32.08	33.70	7.6
平均 average	1.27	8.15	7.26	48.53	40.33	6.8

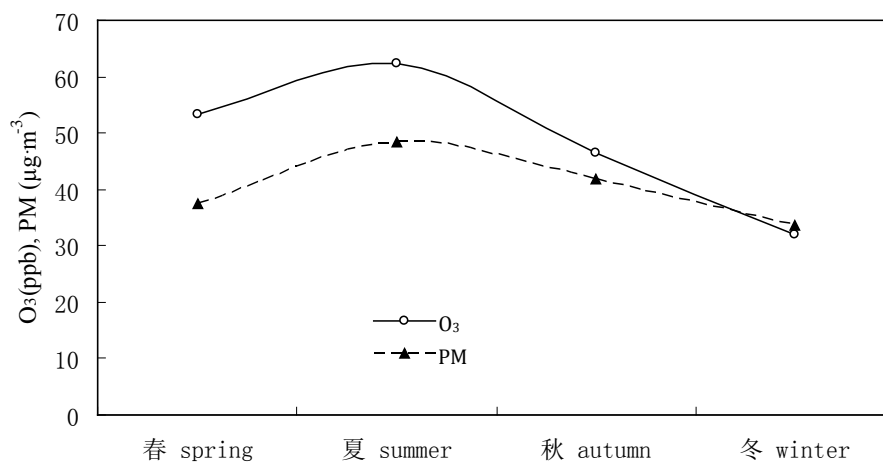
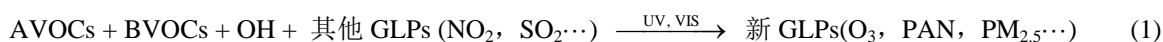


Figure 16. Seasonal mean concentrations of O_3 during 2004-2014 and particulate matter ($\text{PM}_{2.5}$) during 2008-2014 at Xinglong station

图 16. 兴隆站 O_3 (2005~2014 年)、颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ (2008~2014 年)浓度季平均值

年 5 月(157.2 ppb); 2013 年 6~10 月, 各月的最大值均大于 117 ppb, 最大值在 2013 年 6 月(163.1 ppb); 2014 年 4~10 月, 各月的最大值均大于 116 ppb, 最大值在 2014 年 5 月(152.6 ppb)。虽然 O₃ 主要是大气中各类污染物(如 NO、NO₂、VOCs 等)在太阳辐射照射下经光化学反应形成, 并非来源于直接排放, 对其排放的控制相对于直接排放的 NO_x、SO₂ 更为困难, 但是, 未来应将 O₃ 作为一种重要的污染物来加强控制。高浓度的 O₃ 给动植物、生态环境等带来的危害已众所周知[15] [16], 加之 O₃ 非常强的氧化性, 它将严重损害人们的身心健康(如呼吸道、肺、皮肤、眼睛等)。因此, 建议从现在开始考虑防止和控制高浓度 O₃ 的产生, 并受到与控制颗粒物污染或霾同样的重视。PM_{2.5} 在 2008~2014 年的季节变化范围为 33.70~48.50 μg·m⁻³, 在季节变化态势上与 O₃ 比较一致(表 1 及图 15), 它再次表明, 其产生过程在季节时间尺度上仍然与 O₃ 较为一致。另一方面, 其各月时均值的最大值却比较高, 例如: 在 2012 年 1~2 月和 7~8 月大于 200.0 μg·m⁻³, 10~11 月大于 250.0 μg·m⁻³, 2012 年的最大值出现在 7 月(376.4 μg·m⁻³); 在 2013 年 1~3 月大于 260.0 μg·m⁻³, 2013 年的最大值出现在 2 月(287.5 μg·m⁻³); 在 2014 年 1~10 月大于 210.0 μg·m⁻³, 2014 年的最大值出现在 8 月(798.9 μg·m⁻³)。可见, 兴隆区域颗粒物 PM_{2.5} 的小时平均值在某些时段还是比较高、甚至是很高的。因此, 控制北京以及华北地区颗粒物污染特别是细颗粒物污染已经非常迫切和越来越重要。因为, 目前很多的观测事实已经表明, 来源于光化学过程产生的颗粒物特别是粒径较小或更小的颗粒物(绝大部分为 VOCs 经光化学过程产生)占有重要地位或重要贡献。有研究表明, 北京四个季节亚微米气溶胶(PM₁)主要化学组分中有机物始终处于优势地位, 占 PM₁ 的 36%~58% [6]; 一年四季亚微米气溶胶之中, 硫酸盐、硝酸盐和铵盐的浓度仅次于有机物, 硫酸盐、硝酸盐和铵盐浓度在夏季为四季中最高[6]。

根据兴隆各种气体和颗粒物的长期变化(包括月、季节、年际)特征以及个例分析, 综合评价兴隆区域气体和颗粒物的现状和变化规律, 以探讨污染物的产生和变化机制及控制策略。虽然观测数据表明近 10 年一次污染物 NO₂、SO₂ 浓度有下降趋势, 但二次污染物 O₃、PM_{2.5} 却都表现出上升的趋势, 造成这一现象的原因主要是: 1) 其他气体和颗粒物(非 NO₂、SO₂)排放的增加(但同时也不能忽视 NO₂、SO₂ 做为反应物对于 O₃、PM_{2.5} 光化学形成的贡献); 2) 它们与大气中其他气液固相物质(GLPs)经化学和光化学反应而生成 O₃ 和 PM_{2.5}。有数据表明, 近 20 年来北京市汽车保有量和绿化面积均呈上升趋势, 例如, 北京市绿化面积在 2001 年为 26 × 10⁷ m², 比 1995 年增加了 6 × 10⁷ m², 2010 年林地总面积为 104.69 × 10⁸ m²; 北京市汽车保有量在 2003 年为 212.3 万辆, 以约 34.3% 的增长率增加到 2012 年的 520 万辆以及 2014 年的 537.1 万辆[17] [18], 因此, 来源于生物(树木、草地等)和人为源排放的挥发性有机物(BVOCs——包括异戊二烯、萜烯类等, AVOCs——包括烷、烯、炔、醛、酮、酸、酯、醇、酚、醚、多环烃等)也将同步增加[19]。需要提及的是 AVOCs 的来源——包括石油、汽油、天然气、生物质[20]、煤炭等的燃烧, 工业废气, 烟草、采暖、烹调等的烟雾, 建筑和装饰材料、家具、家用电器、清洁剂的排放, 室内装饰使用的油漆、涂料、胶粘剂等, 光化学过程等, 它不仅仅限于汽车尾气排放。人为源排放的 AVOCs(其中很多成分具有毒性[21])和高度化学活性的、生物源排放的 BVOCs 与大气中的 OH 自由基以及大气中其他气液固相物质反应, 在太阳光化辐射(包括紫外辐射 UV、可见光辐射 VIS)作用下, 产生大量的、新的气液固相产物, 它们包括 O₃、PAN(过氧乙酰基硝酸酯)、醛类、颗粒物(PM_{2.5}、PM₁ 以及粒径更小的颗粒物)等成分, 这些 GLPs 是霾的物质组成。



因此, 污染物的控制措施, 除了保持控制一次污染源的排放外, 应重点加强对其他排放源的控制, 主要和首要的任务是各类人为源排放的挥发性有机物(AVOCs)。限于空气的流动性, 对于污染物的控制应该各地参与、人人参与、群策群力, 需要政府、各行各业、全民的共同努力。针对不同的污染源, 采

取灵活的减排措施和多种多样的方法, 以最大程度上减少各类燃烧排放、各种产品在使用过程释放或泄漏。鉴于光化学反应产物的数量庞大、多变, 相对于 NO_x 、 SO_2 而言难以控制, 因此, 最经济、最有效的办法是控制好各种各样的排放源。加强科研与试验, 研究和发展的技术手段, 以改善大气质量: 1) 控制燃烧物源头-如提高石油、天然气、煤等燃料的品质, 以减少因它们燃烧而带来的污染物排放(10 多年前提出的消减北京烯烃的排放-主要来源于机动车尾气和汽油挥发[22], 仍然是目前要采取的主要减排措施之一); 2) 控制燃烧过程-提高各类燃烧过程的燃烧效率; 3) 燃烧和排放末端的吸附、催化; 4) 改进化工产品(建筑与装饰材料、家具、清洁剂、油漆、涂料、胶粘剂、沥青等)的配方等; 5) 在目前 NO_2 、 SO_2 减排控制的基础上, 继续加大减排力度, 降低 NO_2 和 SO_2 各种源的排放, 最大程度地降低参与光化学反应反应物(NO_2 、 SO_2)的浓度, 从根源上控制二次污染物 O_3 、 $\text{PM}_{2.5}$ 等的生成; 6) 宣传、鼓励、推行各行各业、公民个人厉行节约, 诸如节水、节电、节气、节油等, 实际上, 节能即减排, 减少整个国家对于能源生产和供给方面的负担及其连带的气液固相污染物排放。需要强调的一点是, 控制颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 污染应该与控制 O_3 污染同步进行, 即应该重视并控制高浓度 O_3 污染物的生成, 因为 O_3 的强氧化性在小颗粒物产生的过程中起着非常重要的作用。本文的数据表明, O_3 和 $\text{PM}_{2.5}$ 有着共同的产生过程和变化规律(如图 1、图 2, 相关分析的数据等)。一些实验表明, O_3 和萜烯类物质反应可以产生颗粒物(二次有机气溶胶, SOA) [13] [23]。因而有必要强调一点: 在控制细颗粒物(如 $\text{PM}_{2.5}$ 、 PM_{10})之时, 还应同步控制一次污染物 NO_2 、 SO_2 以及二次污染物 O_3 , 因为对于 2005~2015 年月均值的峰值而言, 大多数的 $\text{PM}_{2.5}$ 与 $\text{O}_3 \times \text{NO}_2 \times \text{SO}_2$ 都有很好的一致性(图 17), 如 2010 年 6 月、2011 年 2 月、2013 年 1 月、2013 年 10 月。对于 $\text{PM}_{2.5}$ 与 $\text{O}_3 \times \text{NO}_2 \times \text{SO}_2$ 变化规律不一致的时段, 如 2008 年 5~9 月、2009 年 4~9 月, 则暗含了 AVOCs 和 BVOCs 对颗粒物光化学产生的重要作用。

关于控制 VOCs 排放对于控制颗粒物生成的重要性, 目前条件下, 仅以 BVOCs 排放对于颗粒物生成的关系做一下简要说明。模式研究表明, 当因子 S/Q 在 0~1 之间变化时, 异戊二烯排放量与 S/Q 之间的关系为: $1.66 \text{ S/Q} + 0.82$ (云量 $N = 2/10$, $\text{S/Q} = 0.25$), $1.50 \text{ S/Q} + 1.39$ ($N = 2/10$, $\text{S/Q} = 0.38$), $1.32 \text{ S/Q} + 1.13$ ($N = 10/10$, $\text{S/Q} = 0.52$), $1.08 \text{ S/Q} - 0.04$ ($N = 10/10$, $\text{S/Q} = 0.69$)。可以看到, 因为异戊二烯排放的增加, 后经光化学过程而产生的小颗粒物晴好天气将大于多云天气(即 Δ 异戊二烯排放量与 $\Delta(\text{S/Q})$ 之间的关系)[24]。此处说明一点: 因子 S/Q 为太阳直射辐射与总辐射之比, 用以客观表达大气气柱中总物质含量 [25] [26]。AVOCs 对于颗粒物的产生与 BVOCs 应该类似, 但在反应活性方面要弱一些。

在白天, 大气中的 GLPs 不断发生着化学和光化学反应, 包含着同一相态之间的变化和不同相态之

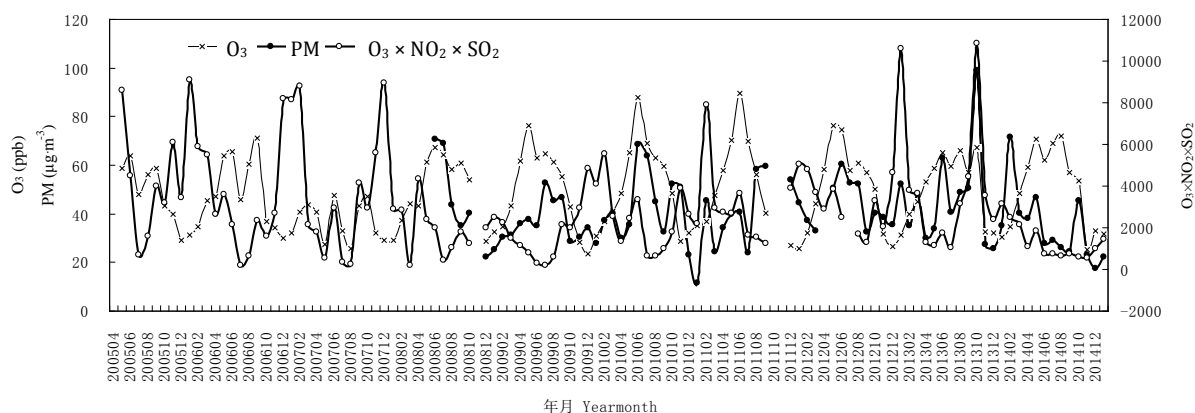


Figure 17. Monthly average of $\text{O}_3 \times \text{NO}_2 \times \text{SO}_2$ and monthly concentrations of $\text{PM}_{2.5}$ and O_3 at Xinglong station from May 2005 to January 2015

图 17. 2005 年 5 月~2015 年 1 月兴隆站 $\text{O}_3 \times \text{NO}_2 \times \text{SO}_2$ 与 $\text{PM}_{2.5}$ 、 O_3 浓度的月平均值

间的相互转化(如气粒转化),它们的成分也随不同地区污染源排放反应物的不同而有所区别,因而对于人、植物等的损害也将有所差别。它们除了对人体健康、空气质量带来严重危害外,在参与大气化学和光化学反应中还直接吸收和/或间接利用 UV、VIS 能量[19] [25],同时也散射 UV、VIS 能量,最终造成到达地面太阳辐射能量的减少。例如,2006年4~10月,位于北京东南约70 Km 香河的太阳辐射(总辐射、直接辐射、散射辐射、VIS)均出现下降现象[26]。白天,由于大气中 GLPs 与 UV、VIS 不断的相互作用,因而,造成了 UV、VIS 以及总辐射等能量在大气以及地表的损失和变化,而且这种能量损失及其变化也会随着地区的不同而不同,即存在着地区差异。平均而言,华北4站受 GLPs 的吸收和散射影响,损失于大气中的 UV 和 VIS 总能量分别为 35.84、346.38 $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ [27]。由于华北地区大气气柱总物质含量由南到北的下降态势,造成了华北 UV 和 VIS 能量损失也为由南到北减小的趋势[27]。进一步而言,这些能量损失及其变化将影响到大气中的物理化学过程、地表的生物过程(如 BVOCs 的排放、 CO_2 的光合过程等),大气圈与生物圈的相互作用;减弱地面的太阳辐射能量,降低由此而转化的向上的长波辐射,减弱局地空气对流强度,从而影响降水[27]。气温的变化也将受到一定的影响,有研究表明,气温的变化除了对净辐射的变化最敏感外,其次就是 GLPs 的散射和吸收作用[28]。太阳辐射做为地球系统的唯一能量来源,损失于大气和到达地表能量的改变,将影响到大气中的物理化学过程、陆地上的生物过程等等,也将不同程度地影响局地气候及其气候变化,因而它将涉及到地球的大气圈、生物圈、水圈等内部过程以及各个圈层之间的相互作用。所以,应该将污染物及其相关的一系列问题做为一个更大的系统从整体上进行研究,进而提高我们对自然规律的认识水平和模拟能力。

兴隆站做为北京或者华北地区的大气背景站,它的周边植被良好、没有大的厂矿,实验测量点位于海拔 960 m 的山顶,因此,兴隆站测量的气体和颗粒物的浓度、特别是长期的测量数据,可以用来表征或反映北京以及华北地区大气本底的基本状况。有研究表明,兴隆站 $\text{NO}_2(\text{NO} + \text{NO}_2)$ 、 SO_2 、 $\text{PM}_{2.5}$ 等的浓度在京津冀 7 个站点中最低[5];与北京周边 35 个站 2012 年 10 月~2013 年 9 月 $\text{PM}_{2.5}$ 的测量数据进行一一对比[7],兴隆站各月 $\text{PM}_{2.5}$ 的浓度均是最低的;华北 4 站(山东禹城、河北栾城、河北香河、河北兴隆)4 季平均的大气气柱总物质含量由南到北逐渐下降、以兴隆为最低[27],这些数据表明了兴隆区域具有较为良好的空气质量,也表明兴隆站在华北地区大气本底方面良好的代表性。

4. 结论

兴隆站微量气体和颗粒物(NO_x 、 SO_2 、 O_3 、 $\text{PM}_{2.5}$)的观测数据表明,2005-2014 年, NO_x 、 SO_2 、 O_3 、 $\text{PM}_{2.5}$ 等有明显的月、季节、年际变化特征; NO_2 和 SO_2 表现出下降趋势,其减少率分别为 3.34%、0.78%; O_3 和 NO 表现出缓慢的增长趋势,它们年均值的增长率分别为 1.71%、85.73%;颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 在 2009-2014 年表现出上升的趋势,其增加率为 0.91%。 NO_x 、 SO_2 、 O_3 、 $\text{PM}_{2.5}$ 年均值的变化趋势与它们月均值的变化趋势均一致。综合分析气体和颗粒物的变化规律,近 10 年间, NO_2 和 SO_2 的下降与 O_3 和 $\text{PM}_{2.5}$ 的上升,表明北京周边一次污染物 NO_2 和 SO_2 的排放得到了一定的控制,北京及其周边的减排措施产生了好效果,但光化学产生的二次产物正在一直上升。因此,应该重点加强控制各类人为源挥发性有机物的排放,同时,继续加大力度控制一次污染物 NO_x 、 SO_2 等的排放,控制污染物排放源头、排放过程、排放尾端,以控制和减轻目前严重的颗粒物、特别是更小粒径的颗粒物(如 PM_{10})污染。 $\text{PM}_{2.5}$ 与 $\text{O}_3 \times \text{NO}_2 \times \text{SO}_2$ 月均值有较好的一致性,它充分说明在控制颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 污染之时,应该全面控制各类一次和二次污染物;而且更应重视并加强控制高浓度 O_3 的光化学形成。

致 谢

衷心感谢为中国科学院大气本底观测网兴隆站的筹备、建设、运行给予大力支持并付出辛苦工作的

中国科学院、中国科学院大气物理研究所、中国科学院国家天文台及兴隆观测基地的领导和同仁们。

基金项目

国家自然科学基金资助项目(41275137)、中华人民共和国科技部-欧洲空间局合作“龙计划”3期项目(ID10663)、欧盟第七框架计划(FP7)MarcoPolo项目(Grant NO. 606953)。

参考文献 (References)

- [1] 任阵海, 万本太, 苏福庆, 高庆先, 张志刚, 洪钟祥, 胡非, 程水源 (2004) 当前我国大气环境质量的几个特征. *环境科学研究*, **17**, 1-6.
- [2] 丁国安, 孟昭阳, 于海青, 等 (2002) 北京城区大气边界层空气污染特征观测研究. *应用气象学报*, **13**(增刊), 82-91.
- [3] 白建辉, 王庚辰, 孟昭阳, 徐晓斌 (2006) 华北洁净地区微量气体变化特征的初步研究. *环境科学研究*, **19**, 15-19.
- [4] 白建辉, 王普才, 王庚辰 (2008) 北京周边地区主要微量气体的基本特征. *科学技术与工程*, **8**, 2323-2330.
- [5] 吴丹, 辛金元, 孙扬, 王跃思, 王普才 (2010) 2008年奥运期间华北区域大气污染物本底浓度变化与分析. *环境科学*, **31**, 1130-1138.
- [6] 张养梅, 孙俊英, 张小曳, 沈小静, 王婷婷, 秦明凯 (2013) 北京亚微米气溶胶化学组分及粒径分布季节变化特征. *中国科学, 地球科学*, **4**, 606-617.
- [7] Li, R.K., Li, Z.P., Gao, W.J., Ding, W.J., Xu, Q. and Song, X.F. (2015) Diurnal, seasonal, and spatial variation of PM_{2.5} in Beijing. *Science Bulletin*, **60**, 387-395.
- [8] 周秀骥 (1995) 中国地区大气臭氧变化及其对气候环境的影响(一). 气象出版社, 北京.
- [9] Oltmans, S.J., Lefohn, A.S., Scheel, H.E., et al. (1998) Trends of ozone in the troposphere. *Geophysical Research Letters*, **25**, 139-142.
- [10] Cox, R.A., Eggleton, A.E.J., Derwent, R.D., et al. (1975) Long-range transport of photochemical ozone in northwestern Europe. *Nature*, **255**, 118-121.
- [11] Simmonds, P.G., Derwent, R.G., Manning, A.L. and Spaind, G. (2004) Significant growth in surface ozone at Mace Head, Ireland, 1987-2003. *Atmospheric Environment*, **38**, 4769-4778.
- [12] Jaffe, D., Price, H., Parrish, D. and Goldstein, A. (2003) Increasing background ozone during spring on the west coast of North America. *Geophysical Research Letters*, **30**, 1613.
- [13] Claeys, M., Graham, B., Vas, G., Wang, W., Vermeylen, R., Pashynska, V., Cafmeyer, J., Guyon, P., Andreae, M.O., Artaxo, P. and Maenhaut, W. (2004) Formation of secondary organic aerosols through photooxidation of isoprene. *Science*, **303**, 1173-1176.
- [14] Bai, J.H. (2010) Study on surface O₃ chemistry and photochemistry by UV energy conservation. *Atmospheric Pollution Research*, **1**, 118-127.
- [15] Pope III, C.A., Ezzati, M. and Dockery, D.W. (2009) Fine-particulate air pollution and life expectancy in the United States. *The New England Journal of Medicine*, **360**, 376-386.
- [16] Grimm, N.B., Faeth, S.H., Golubiewski, N.E., Redman, C.L., Wu, J., Bai, X. and Briggs, J.M. (2008) Global change and the ecology of cities. *Science*, **319**, 756-760.
- [17] 北京市环保局 (2015) 2014年北京市污染减排力度大空气质量持续改善. <http://zhengwu.beijing.gov.cn/zfjd/hj/t1376822.htm>
- [18] 刘芳 (2011) 北京日报, 北京千人汽车保有量 229 辆, 私家车比例高. <http://auto.sohu.com/20111110/n325148097.shtml>
- [19] Bai, J.H. (2011) Analysis of ultraviolet radiation in clear skies in Beijing and its affecting factors. *Atmospheric Environment*, **45**, 6930-6937.
- [20] 李金香, 赵越, 李令军, 杨晓光, 李海军, 董欣, 李云婷 (2008) 麦秸焚烧导致的北京市大气污染时空分布和化学组成特征分析. *环境科学学报*, **9**, 1904-1909.
- [21] 陈颖, 李丽娜, 杨常青, 郝郑平, 孙汉坤, 李瑶 (2011) 我国 VOC 类有毒空气污染物优先控制对策探讨. *环境科学*, **12**, 3469-3475.

- [22] 邵敏, 付琳琳, 刘莹, 陆思华, 张远航, 唐孝炎 (2005) 北京市大气挥发性有机物的关键活性组分及其来源. *中国科学D辑, 地球科学, 增刊 I*, 123-130.
- [23] Waring, M.S., Wells, J.R. and Siegel, J.A. (2011) Secondary organic aerosol formation from ozone reactions with single terpenoids and terpenoid mixtures. *Atmospheric Environment*, **45**, 4235-4242.
- [24] Bai, J.H., Turnipseed, A., Duhl, T. and Hao, N. (accepted) Biogenic volatile compound emissions from a temperate forest. China: Model Simulation.
- [25] 白建辉 (2014) 异戊二烯在大气光化学过程中的能量作用. *地球科学前沿*, **4**, 319-334.
- [26] 白建辉, 陈洪滨, 王勇, 王庚辰 (2009) 香河地区光合有效辐射的测量和计算. *气象与环境学报*, **1**, 6-14.
- [27] 白建辉 (2010) 华北地区紫外与可见光辐射在大气中的传输. *环境科学学报*, **5**, 915-925.
- [28] 白建辉, 王庚辰 (2013) 气温与地表辐射收支的联系: 基于禹城和栾城站点资料的分析. *气象*, **11**, 1437-1444.