

上海市典型霾污染过程二次无机气溶胶组分特征研究

张懿华

(上海市环境监测中心, 上海 200030)

摘要: 2010 年的 5 月 19 日—5 月 21 日, 上海市出现持续性高浓度细颗粒物的霾污染过程。在线气溶胶离子组分监测结果表明 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 二次离子成分是此次污染过程的主要贡献者。通过污染过程分析发现, 有利的反应条件、充足的气态前体物和一定的大气氧化性使得 NO_2 迅速向颗粒态转化, 加上陆地排放的 SO_2 经充分二次转化后重新从海面输送回来, 导致 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度交替出现峰值, 形成连续霾污染。因此, 为有效控制上海市霾污染, 必须协同控制 NO_x 和 SO_2 气态污染物, 前者因其转化速度快且具有复合效应需严控上海排放源, 后者因其区域长距离输送特性应加强区域联防联控。

关键词: 细颗粒; $\text{PM}_{2.5}$; 霾污染; 二次气溶胶; 水溶性离子; 上海市

中图分类号: X513 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2011) S₀-0007-07

Chemical Characteristics of Secondary Inorganic Aerosols during a Typical Haze Episode in Shanghai

ZHANG Yi-hua

(Shanghai Environmental Monitoring Center, Shanghai 200030, China)

Abstract: A continuous haze episode with high concentration of fine particulate matter occurred in Shanghai from May 19 th to May 21 th, 2010. Results of the online monitoring of ion composition in aerosols indicated that three secondary ions, sulfate, nitrate and ammonium, were the main contributors to this haze episode. Through pollution analysis, it could be found that favorable reaction conditions, sufficient gaseous precursors and atmospheric oxidation helped NO_2 transform from gas to aerosol rapidly, and sulfate was transported back from sea surface after thorough secondary transformation of SO_2 which was emitted from land. These two factors caused alternation of $\text{PM}_{2.5}$ concentration peaks to form continuous haze pollution. Therefore, nitrogen oxides and sulfur dioxide should be controlled synergistically to effectively control haze pollution in Shanghai. For nitrogen oxides, local emission sources should be controlled strictly due to the fast transformation rate and complex effect. For sulfur dioxide, attention should be paid to regional joint control due to its long-range transportation.

Key words: Fine particulate matters; $\text{PM}_{2.5}$; Haze pollution; Secondary aerosol; Water-soluble ions; Shanghai

随着长三角地区经济的迅猛发展, 大气污染类型正由传统的、单一的煤烟型污染, 向多物质并存、相互影响、相互交织的复合型大气污染转变。其中, 以高浓度细颗粒物和低能见度为代表的灰霾污染已经成为影响上海市空气质量的重要因素之一^[1]。统计资料显示, 近 50 年来上海市区和郊区的霾日数均呈不断上升的趋势, 且市区增速较快^[2], 合理有效地控制上海市霾污染已经成为环境管理中亟待解决的问题之一。

粒径在 $2.5 \mu\text{m}$ 以下的细颗粒 ($\text{PM}_{2.5}$) 是导致

灰霾发生的主要原因, 会对人体健康产生负面效应^[3-8]。 $\text{PM}_{2.5}$ 通常由无机离子、无机元素、元素碳和有机化合物等物质组成, 其中水溶性无机离子是 $\text{PM}_{2.5}$ 的主要组分, 约占 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的 40% 以上^[9-11], 而 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 这 3 种二次离子是无机离子中的主要组分, 超过水溶性无机盐的

收稿日期: 2011-11-08

基金项目: 上海市环境保护科学发展基金资助项目(09-26)

作者简介: 张懿华(1983—), 女, 上海人, 助理工程师, 硕士, 从事大气环境监测与研究。

70%^[12-13]。当前常采用手工膜采样分析方法测定 PM_{2.5} 中的组分含量,但是这种方法采样分析周期长、人力物力需求大,并且无法与高时间分辨率的气态污染物测定方法相匹配,难以满足快速变化的复合性大气污染的预警监测需求。而采用高时间分辨率的气溶胶离子组分在线监测仪则可以弥补这一不足,并且获得的细颗粒组分小时浓度变化对于了解霾污染的来源和形成机制具有十分重要的作用。

现选择 2010 年的 5 月 19 日—5 月 21 日的连续高浓度细颗粒物污染过程,利用在线气溶胶监测系统测定 PM_{2.5} 中水溶性离子组分的实时变化,结合在线气态前体物的监测结果和气象要素的变化情况,着眼于整个过程中二次无机气溶胶的变化特征,并着重分析了此次持续性污染过程的形成原因和形成机制,为科学地控制上海市霾污染提供建议和支持。

1 方法与数据

1.1 在线气溶胶水溶性离子组分

使用 MARGA 在线气溶胶和气体监测系统 (ADI 2080) 测定 PM_{2.5} 中的水溶性离子组分浓度。仪器位于浦东新区环境监测站大楼楼顶的超级站内(31.69°N, 121.55°E),距地面约 20 m,站点周边主要为住宅区和商业区,区域内道路较为密集,是典型的城区监测点。

MARGA 利用颗粒物在过饱和蒸气环境下遇

冷长大的原理进行惯性分离,然后将颗粒物洗入溶液中,用离子色谱测定其中的可溶性阴阳离子组分,其系统结构见图 1。

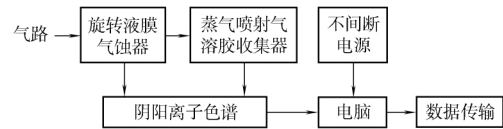


图 1 MARGA 在线气溶胶和气体监测系统

仪器的时间分辨率为每小时输出一组组分数据,测定的颗粒物组分包括 SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、NH₄⁺、K⁺、Na⁺、Ca²⁺ 和 Mg²⁺。每次离子色谱测量均有 LiBr 内标样品控制数据质量。同时该仪器能够实时在线地测量颗粒物组分,有效避免了易挥发组分的损失。

1.2 其他数据

SO₂、NO₂、O₃ 等常规气体污染物小时质量浓度值和温湿度同样来自超级站;风速和风向数据来自虹桥机场的观测结果;PM_{2.5} 和 PM₁₀ 的小时质量浓度值采用灰霾试点点的观测数据。

2 结果与讨论

2.1 污染过程

2010 年的 5 月 19 日—5 月 21 日 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 质量浓度的小时变化见图 2。

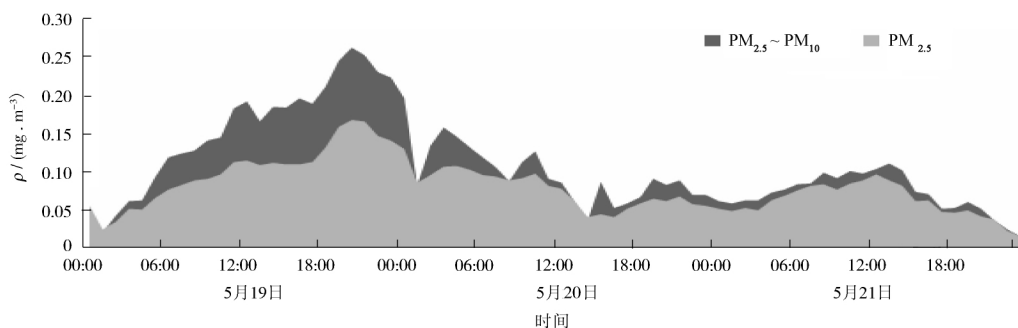


图 2 城区灰霾试点点位 2010 年的 5 月 19 日—5 月 21 日 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 质量浓度变化

颗粒物质量浓度在 3 d 中出现了 3 次高值,分别是 19 日晚上、20 日早晨和 21 日中午。其中,19 日 20:00 的 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 的质量浓度达到这 3 d 内的最大值,分别为 0.168 mg/m³ 和 0.262 mg/m³,

PM_{2.5} 占 PM₁₀ 的比例为 64%。20 日 3:00 ~ 9:00 PM_{2.5} 变化范围为 0.089 mg/m³ ~ 0.108 mg/m³, PM₁₀ 变化范围为 0.089 mg/m³ ~ 0.158 mg/m³, PM_{2.5} 占 PM₁₀ 比重约为 80%。至 21 日 12:00, PM_{2.5}

和 PM_{10} 的质量浓度为 0.097 mg/m^3 和 0.104 mg/m^3 , 细颗粒的比重更是高达 93%。可见, 此次污染过程伴随着持续的高浓度细颗粒物, $PM_{2.5}$ 占 PM_{10} 的比例始终保持在 50% 为典型的霾污染过程。

19 日白天上海的主导风向为西风, 风速中等, 受不利风向的影响, 颗粒物浓度不断累积并逐步升高, 至 20:00 突然转为静风状态, 同时相对湿度不断上升, 有利于气态污染物向颗粒态的转化, 形成 19 日晚上的高值。在 20 日凌晨出现 4 h 东南风, 细颗粒物浓度迅速下降至 0.086 mg/m^3 , 之后随着

持续静稳天气的出现和相对湿度的进一步升高, 20 日上午细颗粒物浓度维持较高水平, 11:00 起风向转为东南风且风速增大, 污染物逐步扩散。而 21 日白天, 上海市基本以东南风为主, 且风速逐渐增大, PM_{10} 污染水平未出现明显升高, 但 $PM_{2.5}$ 出现一次污染过程, 且 $PM_{2.5}$ 占 PM_{10} 的比重达 80% ~ 90%, 可能存在细颗粒输送和二次转化过程。2010 年的 5 月 19 日—5 月 21 日的气温、相对湿度、风速风向等气象要素变化情况见图 3 和图 4。

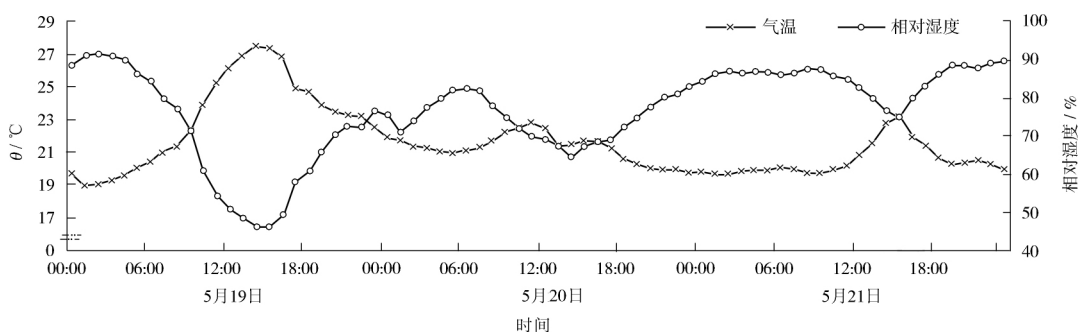


图 3 2010 年的 5 月 19 日—5 月 21 日气温和相对湿度变化

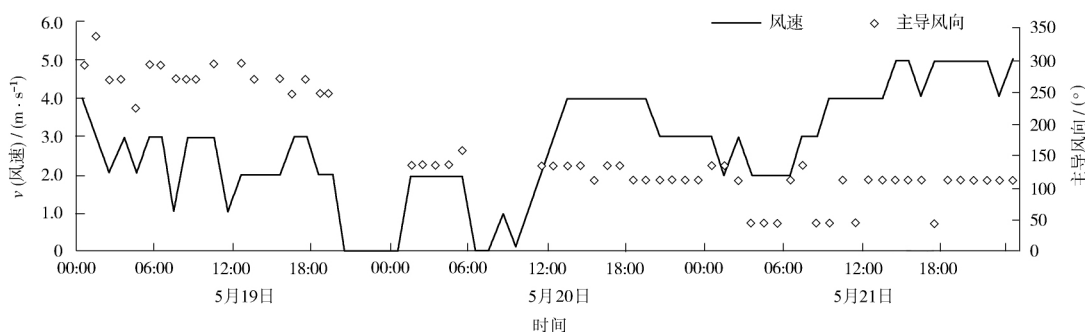


图 4 2010 年的 5 月 19 日—5 月 21 日风速和主导风向变化

2.2 细颗粒主要离子组分变化

SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 是 $PM_{2.5}$ 颗粒中最主要的 3 种水溶性离子, 通过对这三者的分析能够进一步把握整个污染过程的变化特征。

19 日的 2:00 ~ 16:00 这 3 种离子组分的变化趋势比较一致, 呈逐步上升的状态, 16:00 后 NO_3^- 质量浓度值迅速上升并超过 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 的质量浓度值成为细颗粒中所占比重最大的离子, 至 21:00 NO_3^- 达到峰值 $86.14 \text{ } \mu\text{g/m}^3$, 接近该时刻 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 值的 2 倍。随后 3 种离子组分的浓

度开始下降, 20 日凌晨重又回升, 仍旧是 NO_3^- 质量浓度最高。从 20 日早上 10:00 开始 SO_4^{2-} 值超过 NO_3^- 值成为质量浓度最高的离子组分, 一直持续到 21 日, 并在 21 日 11:00 达到峰值, 质量浓度值为 $54.74 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ 。因此, 3 次细颗粒物质量浓度高值中的前 2 次 NO_3^- 是主要贡献者, 而 SO_4^{2-} 对 21 日白天的 $PM_{2.5}$ 质量浓度影响最大。研究时段内 $PM_{2.5}$ 中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 质量小时浓度变化趋势见图 5。

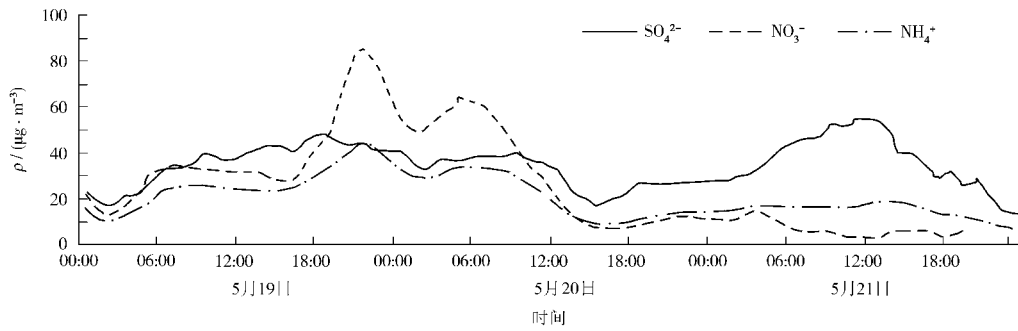


图 5 2010 年的 5 月 19 日—5 月 21 日 PM_{2.5} 中 SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 离子浓度变化

根据 PM_{2.5} 中各离子组分的当量浓度 2010 年的 5 月 19 日—5 月 21 日 PM_{2.5} 中电荷基本平衡, 阴阳离子的比值为 (0.98 ± 0.07)。其中, SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 这 3 种离子组分占到总电荷当量的 97%。

对比 [SO₄²⁻] + [NO₃⁻] 和 [NH₄⁺] 发现, 这 3 种主要离子组分的正负电荷量也基本相当, 且变化趋势一致, [NH₄⁺] 基本足量甚至略有过量, 见图 6。

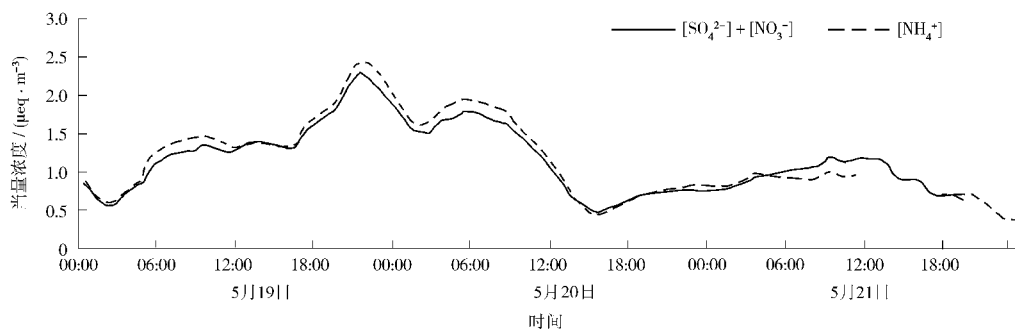


图 6 2010 年的 5 月 19 日—5 月 21 日 PM_{2.5} 中 [SO₄²⁻] + [NO₃⁻] 和 [NH₄⁺] 变化

阴阳离子组分的质量浓度相关分析结果表明, SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 均与 NH₄⁺ 的相关系数最高, 见表 1。

表 1 PM_{2.5} 中阴、阳离子组分间相关系数

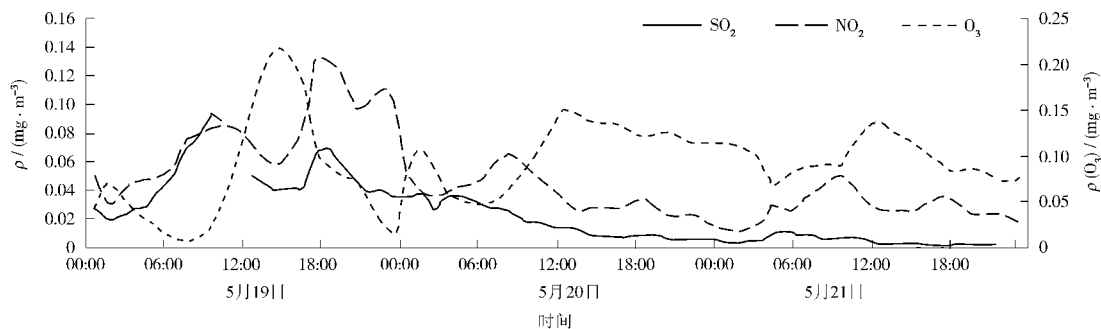
离子名称	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Cl ⁻	0.66	0.69	0.24	0.44
NO ₃ ⁻	0.95	0.73	0.26	0.39
SO ₄ ²⁻	0.60	0.39	0.01	0.11

推断在此次污染过程中, PM_{2.5} 中的 SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 离子主要以 (NH₄)₂SO₄ 和 NH₄NO₃ 的形式存在。与以往研究得到的上海市细颗粒物中 NH₄⁺ 含量不足的结论不同^[12,14], 主要是由于以

往的研究普遍采用膜采样法, 从采集样品到实验室分析有一定的时间间隔致使 NH₄⁺ 会有部分损失^[15], 而采用在线气溶胶组分测量方法, 可避免 NH₄⁺ 的挥发。另外, 选择了 PM_{2.5} 质量浓度较高的时间段进行分析, 在污染较为严重的情况下二次气溶胶粒子转化速度较快, 也对 NH₄⁺ 的增加有一定的贡献。

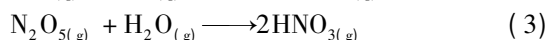
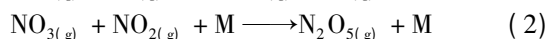
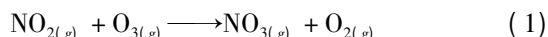
2.3 污染成因分析

19 日晚和 20 日凌晨的两次细颗粒物浓度高峰值均伴随着静风高湿天气条件并且 PM_{2.5} 中 NO₃⁻ 离子组分比重最高, 但 2 个时段内的 NO₂ 却呈现完全不同的变化趋势, 见图 7。

图 7 2010 年的 5 月 19 日—5 月 21 日 SO_2 、 NO_2 和 O_3 质量浓度变化

19 日晚上由于晚高峰机动车排放增加以及不利扩散条件,导致 NO_2 质量浓度急剧升高,远高于当日早高峰的浓度,最高质量浓度达 0.134 mg/m^3 ;而 20 日凌晨,随着夜间排放源的减少以及出现短时的东南风, NO_2 质量浓度迅速下降,及至 NO_3^- 质量浓度的第二次峰值时刻, NO_2 质量浓度仅为 0.045 mg/m^3 。因此,这 2 次的 NO_3^- 离子峰值是由不同的转化机制和影响因素导致的。

根据颗粒态 NH_4NO_3 反应生成机制,由于夜晚缺少光照, OH 自由基浓度很低,反应以非均相反应为主,可将形成机制简化如下^[16-18]:



式(2)中的 M 为提供反应界面的物质。式(4)和式(5)表示在不同的温湿度条件下颗粒物中的 NH_4NO_3 分别以固态和液态的形式存在,式(4)和式(5)的反应速率常数 k 受到环境温度和相对湿度的影响。

由以上反应式可见 NH_4NO_3 的生成速度受到多种因素的影响,包括前体物、温湿度、活性反应界面等。基于此反应机制的 NO_3^- 生成速率敏感性分析结果见表 2。

由于 2 次 NO_3^- 质量浓度高值均出现在夜间且相对湿度基本大于 DRH(图 3),根据表 2 得到 19 日晚至 20 日凌晨期间对 NO_3^- 生成速率影响最大的参数是温度,当温度下降 10% 时, NO_3^- 生成速率增加 30.2%,其次影响较大的参数为相对湿度、 NO_2 和 O_3 ,而 NH_3 质量浓度和颗粒密度的影响相对较小。

表 2 颗粒态 NO_3^- 生成速率对不同参数的敏感度^[19] %

参数	白天		晚上	
	RH < DRH ^①	RH > DRH	RH < DRH	RH > DRH
$1.1 \times \text{NO}_2$	6.9	6.9	13.0	11.3
$1.1 \times \text{O}_3$	0.3	0.3	9.7	9.0
$1.1 \times \text{NH}_3$	9.3	9.4	5.9	4.6
$1.1 \times$ 颗粒密度	-0.1	-0.1	-4.5	-4.2
$1.1 \times$ 温度	-57.4	-53.1	-36.1	-30.2
$1.1 \times$ 相对湿度	0.0	20.5	0.0	14.2

①DRH 为 NH_4NO_3 的潮解湿度,通常在常温环境下取 62%^[20]。

结合图 3 和图 7, NO_3^- 质量浓度的第 1 个峰值时刻气温约为 23°C ,相对湿度约为 75%,相对于白天气温有明显下降且湿度明显上升,同时 NO_2 质量浓度很高,在三者的共同作用下形成了 $\text{PM}_{2.5}$ 中高质量浓度的 NO_3^- 。至第 2 个峰值,气温下降至 21°C ,相对湿度上升至 85%,此时 NO_2 质量浓度很低,而 O_3 质量浓度出现了一个明显的峰值,对 NO_3^- 的生成产生促进作用。因此,19 日晚的高质量浓度 NO_3^- 来自于有利的反应环境和充足的前体物,而 20 日凌晨的高质量浓度 NO_3^- 来自于有利的反应环境和较强的大气氧化性。

21 日中午 $\text{PM}_{2.5}$ 和 SO_4^{2-} 质量浓度均出现峰值,而自 20 日起前体物 SO_2 质量浓度维持较低水平,可能存在细颗粒污染的输送作用。通过后向轨迹分析发现,21 日白天的气团为 3 d 前从陆地吹出经海上移动后重新回到陆地的气团,见图 8。

比较 21 日 8:00~14:00 和 3 d 前该时段内的硫总量,即颗粒物 SO_4^{2-} 中 S 含量与气态 SO_2 中 S 含量之和,18 日除 12:00 和 13:00 外 ($\text{S} - \text{SO}_4^{2-} + \text{S} - \text{SO}_2$) 约为 $25 \mu\text{g/m}^3$,而 21 日该时段内的 ($\text{S} - \text{SO}_4^{2-} + \text{S} - \text{SO}_2$) 在范围 $15 \mu\text{g/m}^3 \sim 20 \mu\text{g/m}^3$ 内,两者比较接近,验证了后向轨迹分析中的同一气团

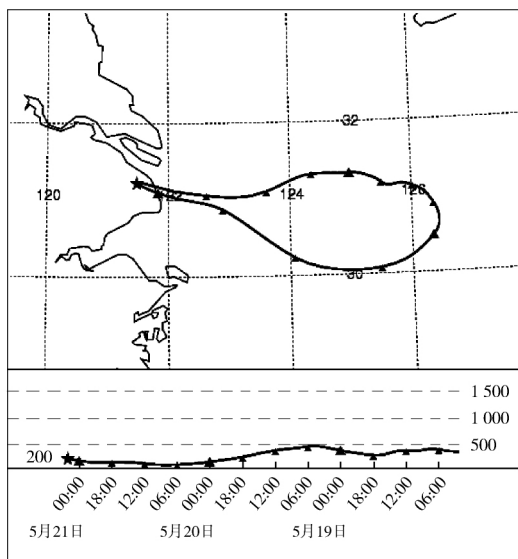


图 8 2010 年 5 月 21 日 10:00 72 h 后向轨迹

之说。同时经过 3 d 的充分反应和老化之后,气态 S 不断向颗粒态 S 转化,两者的比重呈现相反的

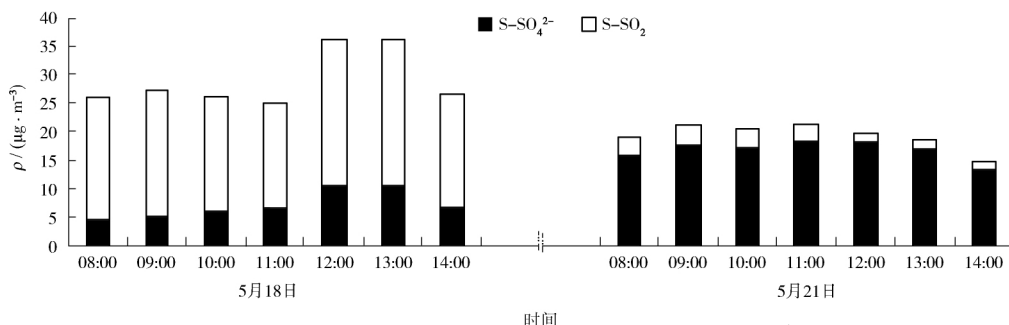


图 9 2010 年的 5 月 18 日和 5 月 21 日 08:00—14:00 气态和颗粒态硫含量

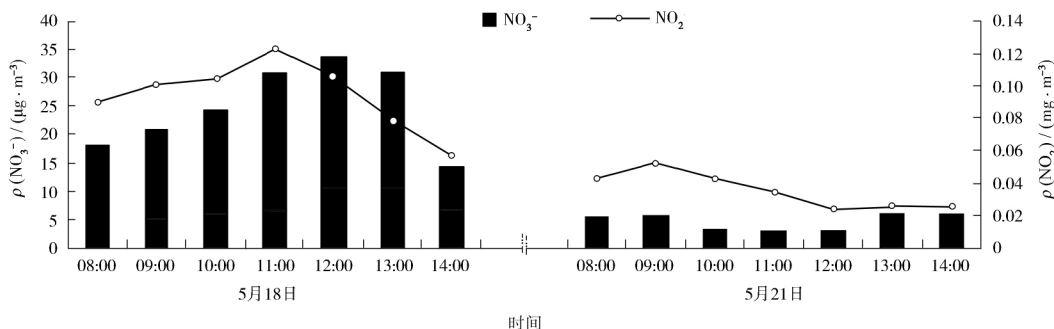


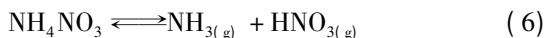
图 10 2010 年的 5 月 18 日和 5 月 21 日 08:00—14:00 NO₂ 和 PM_{2.5} 中 NO₃⁻ 质量浓度

综上,19 日晚 PM_{2.5} 中的高质量浓度 NO₃⁻ 来自充足的反应前体物和有利的生成反应条件;20 日凌晨的 NO₃⁻ 质量浓度峰值来自较强的大气氧化

分布,并且在海上的移动过程中,颗粒物吸湿增长导致部分的沉降损失,使得 21 日的硫总量略低于 18 日,见图 9。

反观这两个时段内的 NO₂ 和细颗粒物中的 NO₃⁻,两者均呈明显下降,见图 10。

这是由于 NH₄NO₃ 具有很强的挥发性,在环境温度下存在如下平衡^[21]:



反应速率常数 $K'_p = p_{\text{NH}_3} \times p_{\text{HNO}_3}$,即 NH₃ 和 HNO₃ 气体分压之积。

当气团移至海面后,一方面没有气态污染物的补充,另一方面 HNO₃ 被碱性的海盐粗颗粒吸收,随后沉降去除,从而使得式 (6) 的化学平衡向右侧移动,颗粒物中的 NH₄NO₃ 不断向 NH₃ 和 HNO₃ 转化,所以从海上吹回的颗粒物中 NO₃⁻ 浓度明显减少,而海盐的存在对硫酸盐气溶胶影响很小^[22],因此 21 日 PM_{2.5} 中以 SO₄²⁻ 为主。

性和有利的反应条件;21 日高质量浓度 PM_{2.5} 来自 3 d 前本地排放气态污染物的二次转化,由于 NO₃⁻ 不稳定而 SO₄²⁻ 受海盐影响较小,从海面吹回的细

颗粒物中以 SO_4^{2-} 占主导地位。

3 结论

2010 年的 5 月 19 日—5 月 21 日,上海市连续出现 3 次高浓度细颗粒物污染过程, PM_{10} 中 $\text{PM}_{2.5}$ 比例最高达 90% 以上。前两次过程 $\text{PM}_{2.5}$ 中以 NO_3^- 离子为主,而 SO_4^{2-} 离子是第 3 次过程的主要贡献因子。整个污染过程中,这两种离子均以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4NO_3 的形式存在于细颗粒中。

19 日晚的 NO_3^- 离子峰值来自于低温高湿的有利反应条件和充足的气态前体物; 20 日凌晨的高质量浓度 NO_3^- 来自于适宜的生成条件和较强的大气氧化性; 21 日的高质量浓度 SO_4^{2-} 来自陆地排放的 SO_2 经充分二次转化后重新从海上吹回陆地。

气态前体物 NO_2 和 SO_2 通过气粒转化过程产生的硫酸盐和硝酸盐等二次细颗粒是上海市灰霾粒子的主要来源,由于两者的转化反应机制和影响因素不同,会交替出现峰值,形成持续性霾污染。

NO_2 在有利的气象及化学条件下迅速转化为 NO_3^- , 占据 $\text{PM}_{2.5}$ 离子组分的主体,但 NH_4NO_3 的不稳定性及海盐粒子对硝酸盐的置换作用导致 NO_3^- 存在周期较短。而颗粒中的 SO_4^{2-} 离子较为稳定,可长时间存在于颗粒物中,并且能通过长距离传输影响其他区域,从而产生区域性污染。

为有效控制上海市霾污染,必须协同控制 NO_x 和 SO_2 这两种气态前体物, NO_x 的控制应以严控本地源为主,而 SO_2 的控制应更注重区域联防联控。

【参考文献】

- [1] 李嵘. 建立包含灰霾参数的城市空气质量评价体系探讨[J]. 环境监测管理与技术, 2010, 22(2): 70.
- [2] 靳利梅, 史军. 上海雾和霾日数的气候特征及变化规律[J]. 高原气象, 2008, 26(6): 138-143.
- [3] SISLER J F, MALM W C. The relative importance of aerosols to spatial and seasonal trends of impaired visibility in the United States[J]. Atmospheric Environment, 1994(28): 851-862.
- [4] 吴兑, 邓雪娇, 毕雪岩, 等. 细粒子污染形成灰霾天气导致广州地区能见度下降[J]. 热带气象学报, 2007, 24(1): 1-6.
- [5] 韩毓, 白志鹏, 孙韧. 颗粒物质量浓度对大气能见度水平影响分析[J]. 环境监测管理与技术, 2010, 20(4): 60-61, 65.
- [6] SCHWARTZ J, DOCKERY D W, NEAS L M. Is daily mortality associated specifically with fine particles[J]. Journal of the Air and Waste Management Association, 1996(46): 929-939.
- [7] GAMBLE J F. $\text{PM}_{2.5}$ and mortality in long-term prospective cohort studies: cause-effect or statistical association[J]. Environmental Health Perspectives, 1998(106): 535-549.
- [8] SAMET J M, DOMINICI F, CURRIERO F C, et al. Fine particulate air pollution and mortality in 20 US cities, 1987-1994[J]. New England Journal of Medicine, 2000(343): 1742-1749.
- [9] 张凯, 王跃思, 温天雪. 北京夏末秋初大气细粒子中水溶性盐连续在线观测研究[J]. 环境科学学报, 2007, 27(3): 459-465.
- [10] 陈灿云, 梁高亮, 王歆华. 广州市大气细粒子的化学组成与来源[J]. 中国环境监测, 2006, 22(10): 61-64.
- [11] 杨凌霄, 侯鲁健, 吕波, 等. 济南市大气细颗粒物水溶性组分及大气传输的研究[J]. 山东大学学报(工学版), 2007, 37(8): 98-103.
- [12] YAO X H, CHAN C K, FANG M, et al. The water-soluble ionic composition of $\text{PM}_{2.5}$ in Shanghai and Beijing, China[J]. Atmospheric Environment, 2002(36): 4223-4234.
- [13] WANG Y, ZHUANG G S, TANG A H, et al. The ion chemistry and the source of $\text{PM}_{2.5}$ aerosol in Beijing[J]. Atmospheric Environment, 2005(39): 3771-3784.
- [14] WANG Y, ZHUANG G S, ZHANG X Y, et al. The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of $\text{PM}_{2.5}$ and TSP aerosol in Shanghai[J]. Atmospheric Environment, 2006(40): 2935-2952.
- [15] 杨复沫, 段凤魁, 贺克斌. $\text{PM}_{2.5}$ 的化学物种采样与分析方法[J]. 中国环境监测, 2004, 20(10): 14-20.
- [16] SEINFELD J H, PANDIS S N. Atmospheric chemistry and physics from air pollution to climate change[M]. New York: Wiley, 1998.
- [17] RAVISHANKARA A R. Heterogeneous and multiphase chemistry in the troposphere[J]. Science, 1997(276): 1058-1065.
- [18] MOZURKEWICH M. The dissociation constant of ammonium nitrate and its dependence on temperature, relative humidity and particle size[J]. Atmospheric Environment, 1993(27): 261-270.
- [19] LIN Y C, CHENG M T. Evaluation of formation rates of NO_2 to gaseous and particulate nitrate in the urban atmosphere[J]. Atmospheric Environment, 2007(41): 1903-1910.
- [20] TANG I N, MUNKELWITZ H R. Compositions and temperature dependence of the deliquescence properties of hygroscopic aerosols[J]. Atmospheric Environment, 1993(27A): 467-473.
- [21] STELSON A W, SEINFELD J H. Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant[J]. Atmospheric Environment, 1982(36): 983-992.
- [22] 刘倩, 王体健, 李树, 等. 海盐气溶胶影响酸碱气体及无机盐气溶胶的敏感性试验[J]. 气候与环境研究, 2008, 13(4): 598-607.