

• 研究论文 •

硫酸钙及硫酸铵气溶胶对二次有机气溶胶生成的影响

吕子峰 郝吉明* 李俊华 武山

(清华大学环境科学与工程系 北京 100084)

摘要 二次有机气溶胶(SOA)是大气光化学反应的产物,也是城市和郊区大气中细粒子的主要成分.本研究致力于考察高浓度无机气溶胶颗粒对 SOA 生成的影响.实验系统采用 2 m³ 的温控烟雾箱,以干燥的 CaSO₄ 和(NH₄)₂SO₄ 为无机种子气溶胶,研究了间二甲苯/NO_x/空气体系光氧化生成 SOA 的过程.实验结果显示间二甲苯和 NO_x 在紫外光照下会产生大量 SOA, SOA 产率可用单产物模型表征. CaSO₄ 气溶胶的存在对 SOA 产率曲线没有明显的影响,而(NH₄)₂SO₄ 气溶胶的存在使气相半挥发性氧化产物的生成量增加 36%,显著地增加了 SOA 的产率. (NH₄)₂SO₄ 粒子在含水有机物作用下显现的弱酸性可能是导致这一影响的主要原因.该实验结果有助于更详尽地阐明中国颗粒物污染严重城市 SOA 的生成机理,从而为进一步修正空气质量模型提供依据.

关键词 二次有机气溶胶; 烟雾箱; 光氧化反应; 气溶胶产率; 间二甲苯; 硫酸钙; 硫酸铵

Effect of Calcium Sulfate and Ammonium Sulfate Aerosol on Secondary Organic Aerosol Formation

LÜ, Zi-Feng HAO, Ji-Ming* LI, Jun-Hua WU, Shan

(Department of Environmental Science & Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract Secondary organic aerosol (SOA), resulting from atmospheric photochemical reactions, is a major contributor to fine particulate matter (PM) in urban and rural areas. The objective of this study is to examine whether and how highly concentrated inorganic aerosols affect SOA formation. The experiments were conducted with irradiated *m*-xylene/NO_x/air mixtures in the presence of dry CaSO₄ and (NH₄)₂SO₄ seed aerosols in a 2 m³ smog chamber. The results indicate that SOAs are generated in *m*-xylene/NO_x/air mixtures upon ultraviolet light irradiation, and the SOA yields can be fit to a one-product model. The presence of CaSO₄ aerosols in the system was found to have no effect on SOA yields. However, the presence of (NH₄)₂SO₄ aerosols increased the semivolatile organic compound production by 36%, which may be attributed to the weak acidity caused by the interaction of (NH₄)₂SO₄ with water-contained organic material. The outcome of this work can help better understand the SOA formation mechanism, especially in some Chinese big cities experiencing serious PM pollution. Furthermore, the effect of (NH₄)₂SO₄ on SOA formation could be integrated into current air quality simulation models and help improve the accuracy of the model prediction results.

Keywords secondary organic aerosol; smog chamber; photooxidation reaction; aerosol yield; *m*-xylene; calcium sulfate; ammonium sulfate

大气中的二次有机气溶胶(Secondary Organic Aerosol, SOA)是人为源或天然源排放的挥发性有机物

* E-mail: hjm-den@tsinghua.edu.cn

Received June 22, 2007; revised August 28, 2007; accepted October 16, 2007.

日本丰田汽车公司资助国际合作项目; 国家自然科学基金资助项目(20637001).

(Volatile Organic Compounds, VOCs)在大气中氧化而生成的^[1,2]. 目前VOC氧化生成SOA的机理细节还不十分清楚, 一般认为有两个过程^[1]: (1)前体物VOC被O₃, •NO₃和•OH等物种氧化, 生成半挥发性和不挥发性的氧化产物; (2)半挥发性和不挥发性物种在气相和颗粒相之间进行分配形成SOA. SOA是城市和郊区细颗粒的主要组成部分, 平均占到细粒子有机组分质量的20%~50%^[3], 在光化学烟雾条件下, 甚至可以占到70%以上^[4]. 由于SOA可以影响人体健康、降低能见度、影响气候变化^[2], 近些年来逐渐成为大气化学的研究热点.

烟雾箱是实验室研究大气光化学过程最重要的手段之一. 在过去的30年中, 国外相关研究人员^[4-7]已经针对单独VOC物种生成SOA的潜力进行了大量的烟雾箱实验. Cocker等^[8,9]通过对 α -蒎烯/臭氧暗反应体系和芳香烃物种光氧化体系生成SOA的研究认为, 干燥的无机气溶胶种子只是简单地作为气相/颗粒相转化过程提供了一个惰性的表面, 不会对SOA的生成造成影响. Jang等^[10,11]研究了(NH₄)₂SO₄和H₂SO₄的混合气溶胶对光氧化和臭氧氧化生成SOA的影响, 发现粒子的酸性将会引发含羰基物种的异相表面酸催化反应, 加速气相氧化产物单体聚合形成大分子聚合物, 从而显著增加SOA的产率.

然而, 上述实验绝大多数都是在没有初始颗粒物或者添加很低浓度的无机颗粒物的情况下进行($<20 \mu\text{m}^3/\text{cm}^3$)^[6-9,12], 而在中国城市的实际大气中往往存在浓度很高的细粒子. 以北京市为例, PM_{2.5}(空气动力学直径小于2.5 μm 的颗粒)的年均浓度常年维持在100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 左右; 在一些极端条件下, 甚至可以达到300 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上, 其中无机离子组分大约占1/3^[13,14]. 如此高浓度的无机粒子对SOA的生成是否有影响, 有怎样的影响国内外尚无报道. 另一方面, 目前国内采用的空气质量模拟模型(Air Quality Simulation Model, AQSM)中SOA模块往往只是简单应用模型的默认参数, 而这些参数和模块本身并没有引入颗粒物的影响, 都是在没有考虑颗粒物的情况下获得的, 并不一定适用于中国的实际情况. 因此我们有必要针对高颗粒物浓度情况进行研究, 修正机理、更新参数. 本研究采用2 m³的温控烟雾箱, 考察了高浓度干燥CaSO₄和(NH₄)₂SO₄气溶胶对间二甲苯光氧化生成SOA的影响. 选取间二甲苯作为前体VOC主要因为它是一种重要的人为排放的SOA前体物^[4,7,15,16], 也是城市大气中最活跃的芳香烃物种^[17], 过去的研究中一直被广泛地用作光氧化前体物^[5-7,9,12]. 选取(NH₄)₂SO₄和CaSO₄作为考察对象, 是因为它们是北京市沙尘天气下细粒子的主要成分^[18], 从一定程度上能反映沙尘细粒子无机部分的特性.

1 实验部分

间二甲苯光氧化生成SOA的实验是在室内温控烟雾箱中进行的, 实验装置示意图如图1. 实验系统详细介绍及实验操作参见Wu等^[19]的论文, 简述如下: 烟雾箱反应器由50 μm 厚的FEP-Teflon膜(Toray International Inc.)围成, 总体积为2 m³, 表面积体积比为5 m⁻¹. 反应器放置在可精确控温的温控箱(Espec, SEWT-Z-120)中, 温控范围10~60 $^{\circ}\text{C}$, 波动 ± 0.5 $^{\circ}\text{C}$. 温控箱内以40盏紫外灯(GE, F40T12/BLB, 峰值强度在365 nm)作为光源, 并铺有不锈钢板以增大温控箱内光强. 经表征, 烟雾箱内NO₂的光解速率为0.21 min⁻¹. 系统配有大量仪器, 能实现对反应体系中相关物质的在线测量. 间二甲苯通过气相色谱(GC-FID, 北京分析仪器厂, SP-3420, 精度5 μg 碳/m³)进行测量, 采样间隔为15 min. NO_x分析仪(Thermo Environmental Instruments, Model 42C, 精度1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)和O₃分析仪(Thermo Environmental Instruments, Model 49C, 精度2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)分别用于测量NO_x和O₃的浓度, 采样间隔1 min. 颗粒物的粒数浓度和粒径分布通过扫描迁移率粒子测定仪(Scanning Mobility Particle Sizer, SMPS, TSI 3936)进行测量. 该仪器测量范围为17~1000 nm, 采样周期为6 min, 其中上行扫描4 min, 下行扫描2 min. 除了SMPS和温湿度传感器(Vaisala, HMT333, 精度0.1 $^{\circ}\text{C}$, 1% RH), 所有的测量仪器都安置在温控箱外.

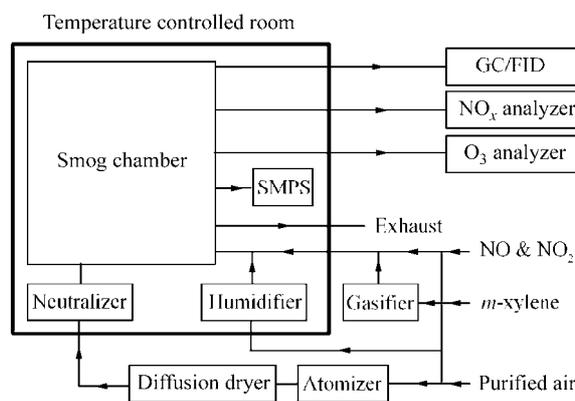


图1 烟雾箱系统示意图

Figure 1 Schematic of the smog chamber system

实验开始前, 烟雾箱首先以15 L/min的清洁空气冲洗40 h, 其中在紫外灯照射下至少20 h. 冲洗后, 烟雾箱内残留的碳氢化合物, O₃, NO_x, CO和颗粒物浓度均低于仪器检测限. 在清洗过程的后几个小时, 通过加湿器向反应器内加湿, 以获得指定的相对湿度(RH); 随后通过雾化器(Constant output atomizer, TSI Model 3076)产生CaSO₄或(NH₄)₂SO₄种子气溶胶. 种子气溶胶依次经

过扩散干燥器(Diffusion dryer, TSI Model 3062)和电中和器(Neutralizer, TSI Model 3077)去除颗粒物的湿度和电荷,并随着清洁空气注入烟雾箱中.反应初始粒子数量浓度控制在 20000~35000 个/cm³,平均粒径 100~150 nm.间二甲苯通过进样针注入加热的气化室,被清洁空气带入反应器内.最后注入 NO 和 NO₂ 并监测各反应物浓度,待混合均匀后打开紫外灯,开始反应.反应通常持续 4 h.

2 结果和讨论

2.1 SOA 产率的计算

由于实际的 SOA 气相反应路径和分配机理目前还不十分清楚,SOA 生成潜势的量化通常采用实验获得的经验表达式简化处理.较为常用的 SOA 生成潜势的表达式是气溶胶产率(Y),定义为反应产生的有机气溶胶的质量浓度(M_o , $\mu\text{g}/\text{m}^3$)和消耗掉的前体 VOC (ΔHC , $\mu\text{g}/\text{m}^3$)的比值^[5,6],表达式如下:

$$Y = M_o / \Delta\text{HC} \quad (1)$$

本研究中,SOA 的产率根据式(1)在测量气溶胶浓度达到最大时进行计算,并取 SOA 密度为 1 g/cm^3 .Pankow^[20,21]和 Odum 等^[6]理论推导了气相/颗粒相吸收分配模型,并用来解释这些烟雾箱实验数据.在这个理论中,吸收被认为是半挥发性产物在气相和颗粒相之间分配形成 SOA 的主要机理,总气溶胶产率可以表达为有机气溶胶浓度 M_o 的函数:

$$Y = M_o \sum_i \frac{\alpha_i K_{om,i}}{1 + K_{om,i} M_o} \quad (2)$$

其中 α_i 是反应产物 i 的质量化学反应计量系数, $K_{om,i}$ ($\text{m}^3/\mu\text{g}$) 是产物 i 经过 M_o 标准化后的分配系数.由于大气化学反应产物众多、路径复杂,不可能得到每种产物的 α_i 和 $K_{om,i}$ 值,因此通常假设将所有的半挥发有机产物归为一种($i=1$)或两种($i=2$),将式(2)简化为单产物模型或双产物模型.对于每种 VOC,总气溶胶产率 Y 和 M_o 可以通过实验来确定,未知参数 α_i 和 $K_{om,i}$ 可以通过式(2)拟和.通过这种方法得到的 α_i 和 $K_{om,i}$ 并没有实际的物理意义,只是代表了所有半挥发有机产物的整体平均特性.在很多 AQSM 中,SOA 生成模块也正是采用这种方法对 SOA 的生成进行模拟计算.本研究将采用单产物模型对实验数据进行分析处理.

2.2 实验结果

为考察高浓度 CaSO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 种子气溶胶对 SOA 的生成是否有影响,本研究共进行了 12 个光氧化间二甲苯的实验.实验初始条件和结果见表 1,其中种子气溶胶体积浓度范围从 16~73 $\mu\text{m}^3/\text{cm}^3$,高于国外相关研究^[6-9,12].所有的实验都近似在 30 $^\circ\text{C}$,60% RH 和 HC/NO_x 约为 17 的条件下进行,以避免温度、RH 和 HC/NO_x 对 SOA 生成的影响.由于 CaSO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的潮解相对湿度(Deliquescence RH)分别为 94%和 80%^[11],而实验 RH 为 60%,因此认为注入的 CaSO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 均为干燥的种子气溶胶.

2.3 SOA 的生成和颗粒物的校正

图 2 和图 3 显示的是一组典型的间二甲苯光氧化生成 SOA 的烟雾箱实验数据(实验 B2).实验以 CaSO_4 作为气溶胶种子,图示包括间二甲苯的消耗、气溶胶体积

表 1 间二甲苯光氧化反应实验条件和结果(30 $^\circ\text{C}$, 60% RH)

Table 1 Experimental conditions and results of *m*-xylene photooxidation (30 $^\circ\text{C}$, 60% RH)

No.	HC ₀ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	NO ₀ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	NO _{2,0} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Seed type	PM ₀ ($\mu\text{m}^3/\text{cm}^3$)	HC ₀ /NO _{x,0} ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$)	ΔHC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	M_o ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Y
A1	3920	87	141	—	0	17.2	1170	66	0.056
A2	5389	123	198	—	0	16.8	1366	92	0.067
A3	7434	165	257	—	0	17.6	1670	122	0.073
A4	10713	220	368	—	0	18.2	2314	191	0.083
B1	5201	122	192	CaSO ₄	51	16.5	1358	89	0.065
B2	4996	104	163	CaSO ₄	16	18.7	1234	67	0.054
B3	8668	201	326	CaSO ₄	43	16.4	1951	148	0.076
B4	12395	280	442	CaSO ₄	73	17.2	2511	201	0.080
C1	3941	84	124	(NH ₄) ₂ SO ₄	43	18.9	1144	93	0.081
C2	3933	83	120	(NH ₄) ₂ SO ₄	48	19.3	1119	97	0.086
C3	7425	157	261	(NH ₄) ₂ SO ₄	57	17.8	1712	179	0.105
C4	9044	212	331	(NH ₄) ₂ SO ₄	57	16.6	1990	217	0.109

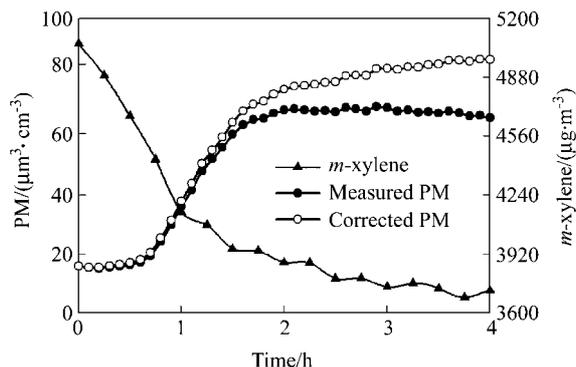


图2 间二甲苯和气溶胶质量浓度随时间的变化曲线

Figure 2 Variation of *m*-xylene and aerosol mass concentration with time

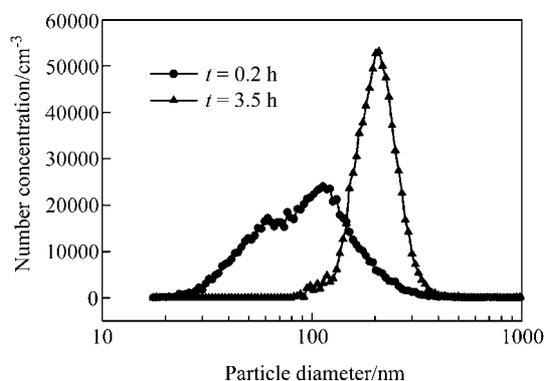


图3 反应前后的粒径分布

Figure 3 Change of particle size distribution during the reaction

浓度的增加和反应前后粒径分布的变化. 如图2所示, 反应开始后, 间二甲苯在紫外光照射下不断被氧化, 浓度不断降低. 光氧化生成的半挥发性或不挥发性有机产物积累到一定浓度后以 CaSO_4 粒子为凝结核开始形成 SOA. 随着反应的进行, 气溶胶浓度逐渐升高, 粒径分布不断向粒径增大方向偏移, 峰值粒数浓度不断增加(图3), 表明产生大量 SOA.

气溶胶浓度在 2.9 h 后达到最大值, 随后开始减小. 这主要是因为颗粒物在反应器壁上的沉积造成的. 由于颗粒物重力沉积、扩散沉积、静电沉积等因素的作用, 烟雾箱中的气溶胶浓度会随着时间而降低, 这给估算 SOA 的生成带来一定的困难. 为估算产生的 SOA 质量浓度 M_0 , 需要量化气溶胶在反应器壁上的损失, 对测量值进行校正. 本研究采用 Takekawa 等^[12]的方法, 用下面的函数形式描述颗粒物沉积速率常数(k_{dep} , h^{-1})和粒径(d_p , nm)之间的关系:

$$k_{\text{dep}}(d_p) = ad_p^b + cd_p^d \quad (3)$$

通过观测无光情况下低粒数浓度气溶胶(< 1000 个/ cm^3) 在烟雾箱内的沉积, 计算出不同粒径粒子的沉

积速率常数. 用式(3)对这些数据进行拟和, 得到的参数 $a \sim d$ 分别为 2.07×10^{-5} , 1.31, 102 和 1.42. 校正后的颗粒物曲线见图2.

2.4 高浓度 CaSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 气溶胶对 SOA 生成的影响

图4显示了12个实验的SOA产率随着有机气溶胶质量浓度 M_0 变化的关系. 很明显, 不含种子气溶胶的产率数据点(●)和含有 CaSO_4 种子气溶胶的产率数据点(□)几乎落在同一条产率曲线上. 用单产物模型[式(2)中 $i=1$]对这条产率曲线进行优化拟和(实线), 得到质量化学反应计量系数 α 和标准化分配系数 K_{om} 分别为 0.107 和 0.016 ($R^2=0.9994$). 结果说明, 干燥的 CaSO_4 气溶胶对光氧化间二甲苯生成 SOA 这一过程没有明显的影响, 即使是在较高种子气溶胶浓度情况下. 这个结论同时也与国外低浓度种子气溶胶相关研究的结果相符^[6,8,9], 即干燥的 CaSO_4 气溶胶只是单纯的为 SOA 的气相/颗粒相分配提供一个惰性表面, 不会改变相关半挥发性氧化产物的生成量(相同的 α)和产物的分配(相同的 K_{om}).

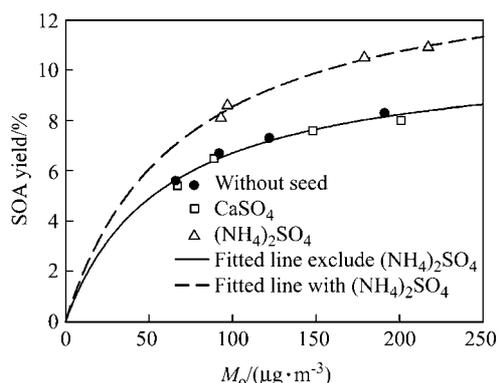


图4 间二甲苯光氧化实验 SOA 产率随有机气溶胶质量浓度 (M_0) 的变化

Figure 4 Variation of SOA yields with change of organic aerosol mass concentration (M_0)

然而, 高浓度干燥 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 气溶胶种子的产率数据点()却明显高于不添加气溶胶种子的情况. 用单产物模型对 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 数据点进行拟和, 得到的 α 和 K_{om} 分别为 0.145 和 0.015 ($R^2=0.9998$). 与没有种子和含有 CaSO_4 气溶胶的情况相比, α 增大了 36%, 表明 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的存在改变了间二甲苯氧化生成 SOA 的气相反应路径, 产生了更多的能分配在颗粒相的氧化产物. 而 K_{om} 没有发生明显的变化, 可以认为这些半挥发性有机产物的整体分配特性与不加种子气溶胶的情况类似.

造成 CaSO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 两种无机粒子对 SOA 生成有不同影响的原因很可能是因为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 是一种强酸弱碱盐. 在外界相对湿度较大的情况下(如本研究中

60%), 分配在无机粒子表面的吸湿性有机产物将吸收一定量的水分形成一个液相的有机层. 由于相对湿度并未达到 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的DRH, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 将仍以固相形式存在^[22], 表面的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 可能部分溶解到有机相形成弱酸性的有机层. 近些年来研究认为, 强酸性的液相颗粒可以通过引发羰基化合物的异相酸催化反应增加SOA的产率^[10,11]. 本研究结果表明, 弱酸环境或者有高浓度强酸弱碱盐存在的情况下, 同样可能引发异相表面的酸催化反应, 将含羰基的氧化产物通过聚合生成大分子半挥发或不挥发的产物(增大 α), 进而分配在颗粒相形成SOA, 增大SOA产率. 含羰基氧化产物的聚合过程包括半挥发性产物的聚合和挥发性产物的聚合. 和没有无机粒子的情况相比, 半挥发性产物的聚合将使产物平均分子量更大, 挥发性更低, 分配系数更大; 而挥发性产物的聚合可能产生较高挥发性的低聚物. 这两个过程的综合结果可能导致生成SOA的有机产物的整体分配特性与没有无机粒子存在的情况类似(K_{om} 没有很大变化).

3 结论

间二甲苯和 NO_x 在紫外光照射下, 会发生光化学反应生成SOA. SOA的产率可以通过单产物模型加以表达. 高浓度干燥的 CaSO_4 种子气溶胶对间二甲苯光氧化生成SOA的产率曲线没有影响, 而高浓度干燥的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 种子气溶胶可能改变间二甲苯的光氧化路径, 产生更多低挥发性的有机产物, 从而增加SOA的产率. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶解后的弱酸性可能引发异相表面酸催化反应, 是导致这一影响的主要原因. 由于中国很多城市大气中都含有较高浓度的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 本研究对理解无机粒子污染严重情况下SOA的形成机理, 并修正相应的空气质量模型有一定的指示意义. 今后的工作应从两方面着手进行, 一是从具体反应机理上探究酸性粒子对有机气溶胶生成的影响, 二是继续研究沙尘天气和阴霾天气下其他一些无机组分对SOA生成的影响规律, 为进行复杂气溶胶影响的实验、进一步完善AQSM中SOA模块做准备.

References

1 Seinfeld, J. H.; Pandis, S. N. *Atmospheric Chemistry and*

- Physics: From Air Pollution to Climate Change*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 2006, Chapter 14.5.
- 2 Jacobson, M. C.; Hansson, H. C.; Noone, K. J.; Charlson, R. J. *Rev. Geophys.* **2000**, *38*, 267.
- 3 Turpin, B. J.; Huntzicker, J. J. *Atmos. Environ.* **1995**, *29*, 3527.
- 4 Pandis, S. N.; Harley, R. A.; Cass, G. R.; Seinfeld, J. H. *Atmos. Environ.* **1992**, *26A*, 2269.
- 5 Izumi, K.; Fukuyama, T. *Atmos. Environ.* **1990**, *24A*, 1433.
- 6 Odum, J. R.; Hoffmann, T.; Bowman, F.; Collins, D.; Flagan, R. C.; Seinfeld, J. H. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 2580.
- 7 Odum, J. R.; Jungkamp, T. P. W.; Griffin, R. J.; Forstner, H. J. L.; Flagan, R. C.; Seinfeld, J. H. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 1890.
- 8 Cocker, D. R.; Clegg, S. L.; Flagan, R. C.; Seinfeld, J. H. *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 6049.
- 9 Cocker, D. R.; Mader, B. T.; Kalberer, M.; Flagan, R. C.; Seinfeld, J. H. *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 6073.
- 10 Jang, M.; Carroll, B.; Chandramouli, B.; Kamens, R. M. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 3828.
- 11 Jang, M.; Czoschke, N. M.; Lee, S.; Kamens, R. M. *Science* **2002**, *298*, 814.
- 12 Takekawa, H.; Minoura, H.; Yamazaki, S. *Atmos. Environ.* **2003**, *37*, 3413.
- 13 Duan, F. K.; He, K. B.; Ma, Y. L.; Yang, F. M.; Yu, X. C.; Cadle, S. H.; Chan, T.; Mulawa, P. A. *Sci. Total. Environ.* **2006**, *355*, 264.
- 14 He, K. B.; Yang, F. M.; Ma, Y. L.; Zhang, Q.; Yao, X. H.; Chan, C. K.; Cadle, S.; Chan, T.; Mulawa, P. *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 4959.
- 15 Kalberer, M.; Paulsen, D.; Sax, M.; Steinbacher, M.; Dommen, J.; Prevot, A. S. H.; Fisseha, R.; Weingartner, E.; Frankevich, V.; Zenobi, R.; Baltensperger, U. *Science* **2004**, *303*, 1659.
- 16 Odum, J. R.; Jungkamp, T. P. W.; Griffin, R. J.; Flagan, R. C.; Seinfeld, J. H. *Science* **1997**, *276*, 96.
- 17 Jeffries, H. E. In *Composition, Chemistry, and Climate of the Atmosphere*, Ed.: Singh, H. B., Van Nostrand Reinhold, New York, **1995**, pp. 308~348.
- 18 Wang, Y.; Zhuang, G.; Sun, Y.; An, Z. *Atmos. Environ.* **2006**, *40*, 6579.
- 19 Wu, S.; Lu, Z. F.; Hao, J. M.; Zhao, Z.; Li, J. H.; Hideto, T.; Hiroaki, M.; Akio, Y. *Adv. Atmos. Sci.* **2007**, *24*, 250.
- 20 Pankow, J. F. *Atmos. Environ.* **1994**, *28*, 185.
- 21 Pankow, J. F. *Atmos. Environ.* **1994**, *28*, 189.
- 22 Cruz, C. N.; Pandis, S. N. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 4313.

(A0706224 ZHU, H. F.; FAN, Y. Y.)