

广州雾霾期间气溶胶水溶性离子的日变化特征及形成机制

何俊杰^{1,2,3}, 吴耕晨^{1,2}, 张国华², 王伯光^{1,3*}, 毕新慧², 盛国英², 傅家谟² (1.暨南大学环境工程系, 广东 广州 510632; 2.中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640; 3.暨南大学大气环境安全与污染控制研究所, 广东 广州 510632)

摘要: 为研究雾霾天气下 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 的形成机制, 2013年4月18~23日, 使用6级 Anderson 大流量采样器采集了不同粒径段的气溶胶样品, 并利用离子色谱对其中的水溶性无机离子进行了分析。结果表明, 广州雾霾期间 PM_3 和 PM_{10} 中总水溶性无机离子平均浓度分别为 $(32.7 \pm 13.3) \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $(39.4 \pm 15.7) \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 是最主要的水溶性离子, 它们在 PM_3 和 PM_{10} 中占总离子质量分数分别为 76% 和 71%。3种离子主要集中在 0.49~1.5 μm 的液滴模态, 该模态中 NH_4^+ 主要以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4NO_3 的形式存在, 而凝聚模态的 NH_4^+ 则主要以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4HSO_4 的形式存在。液滴模态的 SO_4^{2-} 主要来自雾内或颗粒表面的液相氧化反应, NO_3^- 主要来自夜间 N_2O_5 在颗粒表面的水解反应, NH_4^+ 主要来自 NH_3 在颗粒上进行的非均相中和反应, 而这3种离子在该模态的日变化特征则很好的反映了以上的形成机制。受太阳辐射的影响, 3种离子的浓度在凝聚模态均表现为白天高于夜晚。

关键词: 雾霾; 气溶胶; 无机水溶性离子; 分布特征; 形成机制

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2014)05-1107-06

Diurnal variations and formation mechanisms of water-soluble inorganic ions in aerosols during a haze-fog period in Guangzhou. HE Jun-jie^{1,2,3}, WU Geng-chen^{1,2}, ZHANG Guo-hua², WANG Bo-guang^{1,3*}, BI Xin-hui², SHENG Guo-ying², FU Jia-mo² (1. Department of Environmental Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 2. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 3. Institute of Technology on Atmospheric Environmental Safety and Pollution Control, Jinan University, Guangzhou 510632, China). *China Environmental Science*, 2014,34(5): 1107~1112

Abstract: To investigate the formation mechanism of SO_4^{2-} , NO_3^- and NH_4^+ during a haze-fog period (18~23 April 2013) in Guangzhou, China, particulate matter smaller than 10 μm was collected with an Anderson sampler equipped with a six-stage cascade impactor. Size-resolved mass concentrations of water soluble inorganic ions were quantitatively analyzed. During the haze-fog episode, the average mass concentrations of the total water soluble inorganic ions in PM_3 and PM_{10} were $(32.7 \pm 13.3) \mu\text{g}/\text{m}^3$ and $(39.4 \pm 15.7) \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively. NH_4^+ , NO_3^- and SO_4^{2-} were found to be the dominant species, accounting for 76% and 71% of the total inorganic ions in PM_3 and PM_{10} , respectively. These ions were principally present in the size range of 0.49~1.5 μm (i.e. droplet mode). Ammonium was mainly in the forms of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and NH_4NO_3 in the droplet mode, while present in the forms of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and NH_4HSO_4 in the condensation mode ($<0.49 \mu\text{m}$). Further analysis on the diurnal variation of these ions suggested that SO_4^{2-} in droplet mode was mainly formed through in-fog processes and/or aqueous-phase reactions, while NO_3^- through the hydrolysis of N_2O_5 , and NH_4^+ by heterogeneous neutralization. In addition, it was found that condensation mode SO_4^{2-} , NO_3^- and NH_4^+ had higher mass concentration in the daytime than at night due to the influence of solar radiation.

Key words: haze-fog; aerosol; water soluble inorganic ions; distribution characteristics; formation mechanism

颗粒物在大气中可引发霾和雾, 一般认为相对湿度 $>90\%$ 时发生的低能见度现象称为雾, 相对湿度 $<80\%$ 且水平能见度 $<10\text{km}$ 的现象为灰霾, 而相对湿度介于 $80\% \sim 90\%$ 时发生的低能见度现象则称雾霾^[1]。广州处于低海拔、低纬度地区, 发

生的低能见度天气一般属于灰霾^[2], 因此针对灰

收稿日期: 2013-09-09

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项(B类)(XDB05020205); 广东省自然科学基金项目(S2012010008749)

* 责任作者, 教授, tbongue@jnu.edu.cn

霾的研究报道非常详尽^[3-6],而针对雾霾的研究较少.在国内,已经有较多的学者研究了雾霾期间气溶胶的光学特性和微物理特征^[7-8],也有一些学者研究了雾霾期间颗粒中硫酸盐和硝酸盐的形成过程^[9].

SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ (三者简称 SNA)是大气颗粒物中最主要的水溶性离子.一般来说, SO_4^{2-} 主要来自于 SO_2 与OH自由基的气相氧化过程或由溶解在云滴、雾滴、颗粒物水膜中的 SO_2 液相氧化生成;白天氨气充足的情况下, NO_3^- 主要来自于 HNO_3 (气态)与 NH_3 的均相成核反应,在夜间, NO_2 可被 O_3 氧化为 N_2O_5 ,随后 N_2O_5 水解形成硝酸盐; NH_3 常常与 H_2SO_4 、 HNO_3 、 HCl 等酸性物质结合形成铵盐.

以往进行的滤膜采样实验一般每12h或24h采集1个样品,由于时间分辨率低,无法反映SNA的日变化特征,另外, NO_3^- 和 NH_4^+ 因长时间采样所造成的损失也不容忽视.水溶性离子在线监测系统可以实时地测定气溶胶离子浓度,但很难同时进行多粒径段分析.本研究使用6级采样器在广州雾霾期间每天进行多时段采样,研究大气颗粒中SNA的粒径和时间分布特征,在此基础上分析其在雾霾天气下的形成机制.

1 材料和方法

1.1 样品采集

采样点位于广州市中国科学院广州地球化学研究所情报楼楼顶,距地面高20m.该点位于市中心区域,周围有交通干线、居民区和学校,属于典型的城区环境.使用6级Anderson大流量采样器采集气溶胶样品,流速为 $1.13\text{m}^3/\text{min}$,6级粒径范围依次为 <0.49 、 $0.49\sim 0.95$ 、 $0.95\sim 1.5$ 、 $1.5\sim 3.0$ 、 $3.0\sim 7.2$ 、 $7.2\sim 10.0\mu\text{m}$.采样前将石英滤膜置于马弗炉中450℃焙烧4h,采样前和采样后均将滤膜置于温度25℃、相对湿度50%的恒温恒湿箱中平衡24h,再称重.采样时间为2013年4月18~23日,采样频率为每4~6h采集一组滤膜样品,共25组,150个颗粒物样品.

1.2 水溶性离子的提取与测定

取一定面积滤膜置于离心管中,分2次加入

4mL高纯去离子水超声提取30min,提取液经 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤后用离子色谱(Metrohm)分析.共分析了5种阳离子(Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+})和6种阴离子(F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-}),各离子检出限均低于 $0.05\mu\text{g}/\text{m}^3$,相对标准偏差均小于5%.期间同步进行空白实验.

1.3 数据分析

采样期间的温度、相对湿度和能见度等气象数据来源于Weather Underground (<http://www.wunderground.com>).颗粒含水量和原位酸度由E-AIM模型计算(<http://www.aim.env.uea.ac.uk/aim/aim.htm>).本研究采用的是E-AIM模型的Model II,可模拟 H^+ - NH_4^+ - SO_4^{2-} - NO_3^- - H_2O 混合体系在给定的温度(200~328K)、相对湿度下各物质的存在形态和浓度.由于没有 $2.5\mu\text{m}$ 的切割粒径,本研究把 PM_{10} 称为细颗粒, PM_{3-10} 称为粗颗粒.为了方便讨论,本研究中 $<0.49\mu\text{m}$ 粒径段归为凝聚模态, $0.49\sim 0.95\mu\text{m}$ 粒径段归为液滴模态.

2 结果与讨论

2.1 气象条件、颗粒物及水溶性离子质量浓度

采样期间温度在19.1~30.5℃之间,平均23.7℃.从图1可以发现,空气相对湿度较高,平均(85±9)%,表现出明显的日变化特征:夜间2:00~8:00最高,日出后相对湿度逐渐降低,在中午12:00~16:00达到最低值.能见度在1.9~10.1km之间,平均能见度仅为5.6km.采样期间空气质量较差,呈现雾霾特征.

由图1可见,采样期间 PM_{10} 2013年4月18~22日平均质量浓度分别为108.1、68.8、53.9、72.4、 $108.7\mu\text{g}/\text{m}^3$, $\text{PM}_{10}/\text{PM}_{2.5}$ 在0.57~0.87之间,平均值为0.74,这表明细颗粒污染在该地区占主导地位.细颗粒和粗颗粒中总水溶性无机离子平均浓度分别为 $(32.7\pm 13.3)\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $(6.7\pm 3.2)\mu\text{g}/\text{m}^3$,占细颗粒和粗颗粒质量浓度的40%和22%. SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 这3种二次离子是广州大气中最主要的水溶性离子,它们在细颗粒和粗颗粒中占总离子质量分数分别为37%、25%、14%和25%、19%、3%.从图1可以发现,SNA主要分布在细颗粒中. PM_{10} 与 $\text{PM}_{2.5}$ 中SNA的浓度比值为0.89,该结果

与香港、厦门等地的研究结果相似^[10-12].因此,分析 细颗粒中 SNA 的特征是本研究的重点.

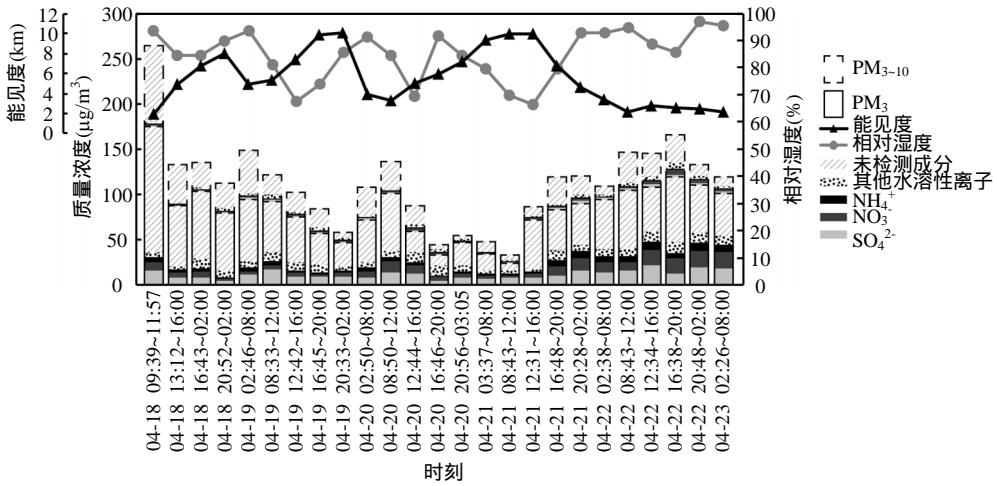


图 1 采样期间能见度、湿度、PM 质量浓度及化学组成随时间变化特征

Fig.1 Temporal trend of visibility, RH and particle mass concentration and ionic species during the sampling period

2.2 3 种主要水溶性离子质量浓度粒径分布

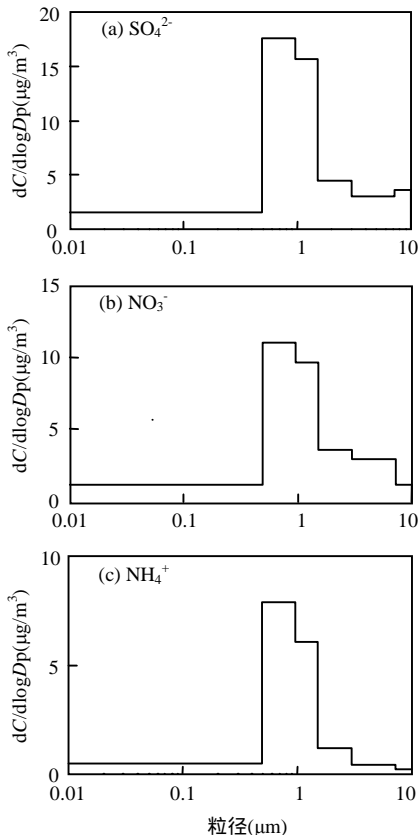


图 2 SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺质量浓度粒径分布特征

Fig.2 The mass size distributions of SO₄²⁻、NO₃⁻ and NH₄⁺

由图 2 可知,SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 NH₄⁺均呈现单峰模态,峰值粒径为 0.49~1.5μm.3 种离子的质量浓度在各粒径段均符合 SO₄²⁻>NO₃⁻>NH₄⁺的规律,表明固定源仍然是广州地区重要的污染源^[13].值得注意的是,采样期间 3 种离子一直保持如图所示的粒径分布特征,说明这 3 种离子在采样期间具有稳定的来源或形成机制.

2.2.1 SO₄²⁻粒径分布特征 SO₄²⁻质量中值粒径为 0.92μm,表明 SO₄²⁻主要分布在液滴模态.Meng 等^[14]将富集在 0.70μm 左右的 SO₄²⁻归结为云内/雾内反应.

Zhuang 等^[10]在香港开展的研究表明,高相对湿度或较低云层高度是液滴模态 SO₄²⁻形成的主要原因.本研究中,相对湿度一直保持在较高的水平(平均相对湿度 85%±9%),夜间温度与露点温度的差值常常只有 1~2℃,这样的气象条件有利于部分凝聚模态颗粒活化形成雾滴,随后,SO₂ 溶解进入雾滴中,在氧化剂(H₂O₂ 和 O₃)和金属(如 Mn、Fe)的催化下生成 H₂SO₄^[15-18].雾滴中的水分蒸发以后便形成了高浓度的液滴模态 SO₄²⁻.

2010 年秋,Zhang 等^[19]研究了广州干燥天气下 SO₄²⁻的粒径分布特征.结果表明,灰霾天(平均相对湿度 53%)以及晴好天(平均相对湿度 48%)SO₄²⁻均主要集中在<0.49μm 粒径段,进一步

证明高相对湿度条件下的雾内液相氧化反应是造成本研究中 SO_4^{2-} 呈液滴模式分布的原因.

2.2.2 NO_3^- 粒径分布特征 大量的研究表明, NO_3^- 可能集中在细颗粒上也可能集中在粗颗粒上^[20]. 本研究中, NO_3^- 主要集中在液滴模式, 其质量中值粒径为 $0.92\mu m$. 由于 NO_2 不易溶解在水中, 因此, 其在液滴模式中的富集应该是通过不同于 SO_4^{2-} 的途径实现的. 相比于其他 2 种离子, NO_3^- 在 $3.0\sim 7.2\mu m$ 粒径段的比例较高, 分析发现, Ca、Mg 和 Na 在该粒径段存在明显的峰值, 且它们的浓度变化规律与 NO_3^- 存在显著的正相关(相关系数分别为 0.82、0.78 和 0.50), 因此, 该粒径段中的 NO_3^- 可能是来自于 $HNO_3(g)$ 与上述金属离子的非均相反应^[21].

2.2.3 NH_4^+ 粒径分布特征 气溶胶中 NH_4^+ 的粒径分布特征, 往往由 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 决定. 液滴模式 NH_4^+ 主要来自于 NH_3 在酸性颗粒上进行的非均相中和反应, 而凝聚模式 NH_4^+ 则主要来自于均相成核反应^[10]. 本研究中, NH_4^+ 质量中值粒径为 $0.85\mu m$, 液滴模式占总质量浓度的 72%, 因此, 在雾霾天气里, 非均相中和反应是气溶胶中 NH_4^+ 的主要生成途径.

2.3 3 种主要水溶性离子日变化特征

2.3.1 SO_4^{2-} 日变化特征 由图 3 可见, 液滴模式 SO_4^{2-} 浓度峰值出现在 08:00~12:00, 这与其形成机理有关. 夜间低温高湿度条件下形成的雾滴通过雾内反应积累了高浓度的 SO_4^{2-} , 日出以后, 雾滴上的水分蒸发, 形成液滴模式气溶胶, 因此检测到了该粒径段 SO_4^{2-} 的浓度峰值. 随着温度的进一步升高, 混合层高度增加, 大气稳定性减弱, 有利于污染物扩散, SO_4^{2-} 浓度降低. 20:00 之后, 液滴模式颗粒含水量明显升高(表 1), 有利于 SO_2 在颗粒上液相氧化, 因此, SO_4^{2-} 浓度又逐渐升高. 夜间混合层高度的降低也能导致浓度升高, 然而在本研究中, 凝聚模式 SO_4^{2-} 质量浓度夜间变化不大, 而且液滴模式 SO_4^{2-} 浓度百分比在夜间也表现出上升的趋势, 因此, 混合层高度的变化应该不是引起液滴模式浓度夜间升高的首要因素.

凝聚模式 SO_4^{2-} 质量浓度及百分比均表现出白天高夜晚低的特点. SO_2 与 OH 自由基的气相

氧化反应是该粒径段 SO_4^{2-} 的重要来源^[22]. 白天太阳辐射强烈, 大气中存在足够的 OH 自由基, 而夜晚 SO_4^{2-} 无法通过上述的反应途径生成, 因此表现出白天高夜间低的规律.

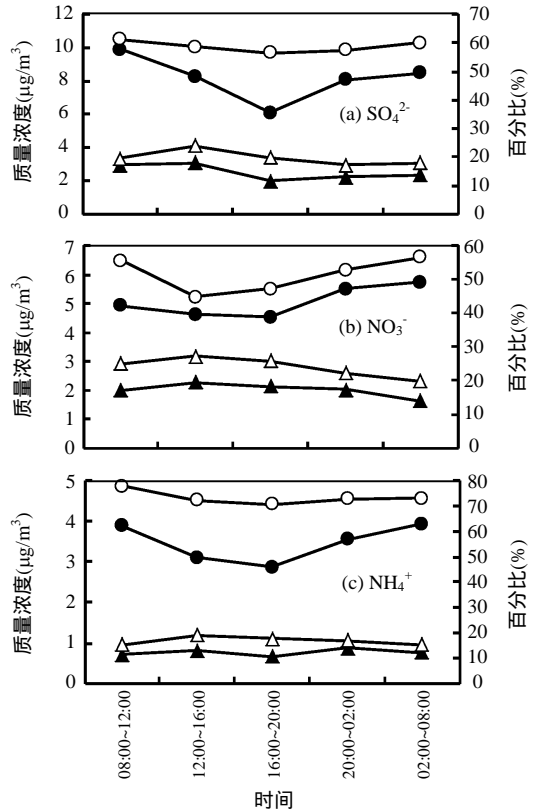


图 3 凝聚模式和液滴模式中 SNA 质量浓度及其在对应离子中的质量分数日变化特征

Fig.3 Diurnal variation of SO_4^{2-} , NO_3^- and NH_4^+ concentration in condensation mode and droplet mode particles

▲ 质量浓度(<0.49 μm) △ 百分比(<0.49 μm)
● 质量浓度(0.49~1.5 μm) ○ 百分比(0.49~1.5 μm)

表 1 颗粒含水量及原位酸度日变化特征(nmol/m³)
Table 1 Diurnal variations of water content and in-situ acidity in particles (nmol/m³)

时间	液滴模式		凝聚模式	
	含水量	原位酸度	含水量	原位酸度
08:00~12:00	3551.9	21.5	1253.1	31.8
12:00~16:00	1547.1	24.4	674.3	31.4
16:00~20:00	1123.4	14.1	591.9	21.5
20:00~02:00	5801.0	23.2	1750.1	15.4
02:00~08:00	5736.0	24.3	1461.0	17.7

2.3.2 NO_3^- 日变化特征 液滴模态 NO_3^- 质量浓度及百分比均表现为夜晚高白天低的特点,由于夜间 NO_3^- 主要来源于 N_2O_5 在颗粒上的水解,因此,液滴模态 NO_3^- 很可能是通过这一途径生成的.从表 1 可以发现,液滴模态颗粒在夜间呈酸性且含水量非常高,这样的条件有利于 N_2O_5 的水解^[23-24],另一方面,广州作为全国汽车保有量最高的城市之一,大气中存在高浓度的 NO_x ,为 N_2O_5 的生成提供了充足的前体物.显然, NO_3^- 在液滴模态的浓度远高于其他粒径段,因此,夜间 N_2O_5 的水解是雾霾天气里 NO_3^- 主要的生成途径.鉴于液滴模态颗粒在夜间含水量较高,气态 HNO_3 在颗粒表面的溶解也可能是该模态 NO_3^- 的来源途径之一^[25].然而缺少气态 HNO_3 的监测数据,难以对其贡献率进行估算.

凝聚模态 NO_3^- 的日变化特征与 SO_4^{2-} 相似. $\text{HNO}_3(\text{g})$ 是该粒径 NO_3^- 的主要前体物,而白天充足的 OH 自由基为 $\text{HNO}_3(\text{g})$ 的生成提供了有利条件.所以该粒径段的 NO_3^- 表现出白天高夜间低的特点.

2.3.3 NH_4^+ 日变化特征 液滴模态 $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$ 平均摩尔比为 2.2,硫酸可被完全中和,因此 NH_4^+ 主要以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4NO_3 的形式存在.本研究中液滴模态 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的相关性分别达到了 0.93 和 0.92,所以其日变化特征是 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 日变化特征的综合表达.

凝聚模态 $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$ 平均摩尔比为 1.6,说明该粒径段中 NH_4^+ 不足.由于 NH_4^+ 倾向于与 SO_4^{2-} 结合,因此该粒径段的 NH_4^+ 主要以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4HSO_4 的形式存在.凝聚模态 NH_4^+ 质量浓度日变化特征没有一致的规律,但其百分比仍然表现为白天略高于夜间.

2.4 NO_3^- 与颗粒含水量、原位酸度的关系

在气溶胶中, NO_3^- 与含水量、原位酸度之间存在复杂的平衡关系.一方面,颗粒上的水膜有利于 NO_3^- 在固相的富集,另一方面, NO_3^- 的增加又会促进颗粒吸收水汽.当酸性成分(NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等)浓度超过碱性成分(主要是 NH_4^+)时,颗粒则会呈现酸性,而酸性条件又有利于夜间 N_2O_5 水解产生 NO_3^- .因此, NO_3^- 与颗粒含水量、原位酸度的

相关性在一定程度上反映了 NO_3^- 的形成机制.

分析表明,液滴模态 NO_3^- 主要来自夜晚 N_2O_5 的水解,从表 2 可以发现,液滴模态 NO_3^- 在夜晚与含水量和原位酸度存在非常显著的相关性,这进一步证实了该结论.液滴模态上的相关性均高于凝聚模态,表明这 2 种模态的 NO_3^- 在形成机制上存在较大差异.而夜晚和白天相关性的差别则说明不管是液滴模态还是凝聚模态,白天 NO_3^- 的形成机制都不同于夜晚.另外,从表 1 可以发现,夜晚时液滴模态含水量和原位酸度远高于凝聚模态,这可能是造成 NO_3^- 在夜晚更倾向于富集在液滴模态的重要原因.

表 2 NO_3^- 与颗粒含水量及原位酸度的相关性
Table 2 Pearson correlation coefficients of NO_3^- and in-situ acidity and water content

项目	液滴模态		凝聚模态	
	白天	夜晚	白天	夜晚
$r(\text{NO}_3^- \text{--[H}^+]_{\text{ins}})$	0.74**	0.97**	0.26	0.50**
$r(\text{NO}_3^- \text{--[H}_2\text{O}])$	0.68**	0.90**	0.53*	0.89**

注: * $P < 0.05$, ** $P < 0.01$

3 结论

3.1 广州雾霾期间 PM_3 和 PM_{10} 中总水溶性无机离子平均浓度分别为 (32.7 ± 13.3) 、 $(39.4 \pm 15.7) \mu\text{g}/\text{m}^3$. SNA 是最主要的水溶性离子,它们在 PM_3 和 PM_{10} 中占总离子质量分数分别为 76% 和 71%.

3.2 采样期间 SNA 粒径分布特征稳定,均呈现单峰模态,峰值粒径为 $0.49 \sim 1.5 \mu\text{m}$,表明它们具有稳定的来源或形成机制.

3.3 受不同模态形成机制的影响,液滴模态 SO_4^{2-} 浓度峰值出现在 08:00~12:00,随后浓度逐渐下降,20:00 后又开始回升, NO_3^- 则表现出夜晚高白天低的特点, NH_4^+ 的峰值出现在 02:00~12:00 之间,最低值则出现在 16:00~20:00.而 3 种离子在凝聚模态均表现为白天高夜晚低的特征.

3.4 本次雾霾天气里, SO_4^{2-} 主要来自于雾内或颗粒表面的液相氧化反应, NO_3^- 主要来自于夜间 N_2O_5 在颗粒表面的水解反应, NH_4^+ 主要来自于

NH₃ 在颗粒上进行的非均相中和反应.

参考文献:

- [1] Yu X N, Zhu B, Yin Y, et al. A comparative analysis of aerosol properties in dust and haze-fog days in a Chinese urban region [J]. *Atmospheric Research*, 2011,99(2):241-247.
- [2] 吴 兑. 一种新的灾害性天气——灰霾 [J]. *环境*, 2008, 31(7):38-39.
- [3] Liu S, Hu M, Slanina S, et al. Size distribution and source analysis of ionic compositions of aerosols in polluted periods at Xinken in Pearl River Delta (PRD) of China [J]. *Atmospheric Environment*, 2008,42(25):6284-6295.
- [4] Jung J S, Lee H, Kim Y J, et al. Aerosol chemistry and the effect of aerosol water content on visibility impairment and radiative forcing in Guangzhou during the 2006 Pearl River Delta campaign [J]. *Journal of Environ. Manage.*, 2009,90(11):3231-3244.
- [5] Tan J H, Duan J C, Chen D H, et al. Chemical characteristics of haze during summer and winter in Guangzhou [J]. *Atmospheric Research*, 2009,94(2):238-245.
- [6] 何俊杰,张国华,王伯光,等. 鹤山灰霾期间大气单颗粒气溶胶特征的初步研究 [J]. *环境科学学报*, 2013,33(8):2098-2104.
- [7] 王 静,牛生杰,许 丹,等. 南京一次典型雾霾天气气溶胶光学特性 [J]. *中国环境科学*, 2013,33(2):201-208.
- [8] 杨 军,牛忠清,石春娥,等. 南京冬季雾霾过程中气溶胶粒子的微物理特征 [J]. *环境科学*, 2010,31(7):1425-1431.
- [9] Sun Y L, Zhuang G S, Tang A H, et al. Chemical characteristics of PM_{2.5} and PM₁₀ in haze-fog episodes in Beijing [J]. *Environmental Scienc & Technology*, 2006,40(10):3148-3155.
- [10] Zhuang H, Chan C K, Fang M, et al. Size distributions of particulate sulfate, nitrate, and ammonium at a coastal site in Hong Kong [J]. *Atmospheric Environment*, 1999,33(6):843-853.
- [11] Kim B G, Park S U. Transport and evolution of a winter-time yellow sand observed in Korea [J]. *Atmospheric Environment*, 2001,35(18):3191-3201.
- [12] 赵金平,张福旺,徐 亚,等. 滨海城市不同粒径大气颗粒物中水溶性离子的分布特征 [J]. *生态环境学报*, 2010,19(02):300-306.
- [13] Lu Q, Zheng J Y, Ye S Q, et al. Emission trends and source characteristics of SO₂, NO_x, PM₁₀ and VOCs in the Pearl River Delta region from 2000 to 2009 [J]. *Atmospheric Environment*, 2013,47:11-20.
- [14] Meng Z Y, Seinfeld J H. On the source of the submicrometer droplet mode of urban and regional aerosols [J]. *Aerosol Science and Technology*, 1994,20(3):253-265.
- [15] Berresheim H, Jaeschke W. Study of metal aerosol systems as a sink for atmospheric SO₂ [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1986,4(3):311-334.
- [16] Acker K, Mertes S, Moller D, et al. Case study of cloud physical and chemical processes in low clouds at Mt. Brocken [J]. *Atmospheric Research*, 2002,64(1-4):41-51.
- [17] Mather T A, Allen A G, Oppenheimer C, et al. Size-resolved characterisation of soluble ions in the particles in the tropospheric plume of Masaya volcano, Nicaragua: Origins and plume processing [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2003,46(3):207-237.
- [18] Yao X H, Zhang L. Sulfate formation in atmospheric ultrafine particles at Canadian inland and coastal rural environments [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 2011,116(D10):1-13.
- [19] Zhang G H, Bi X H, Chan L Y, et al. Size-segregated chemical characteristics of aerosol during haze in an urban area of the Pearl River Delta region, China [J]. *Urban Climate*, 2013,4(0):74-84.
- [20] Zhuang H, Chan C K, Fang M, et al. Formation of nitrate and non-sea-salt sulfate on coarse particles [J]. *Atmospheric Environment*, 1999,33(26):4223-4233.
- [21] Querol X, Alastuey A, Puigercus J A, et al. Seasonal evolution of suspended particles around a large coal-fired power station: Chemical characterization [J]. *Atmospheric Environment*, 1998, 32(4):719-731.
- [22] Calvo A I, Alves C, Castro A, et al. Research on aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues [J]. *Atmospheric Research*, 2013,120-121:1-28.
- [23] Anttila T, Kiendler-Scharr A, Tillmann R, et al. On the reactive uptake of gaseous compounds by organic-coated aqueous aerosols: Theoretical analysis and application to the heterogeneous hydrolysis of N₂O₅ [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2006,110(35):10435-10443.
- [24] McLaren R, Salmon R A, Liggio J, et al. Nighttime chemistry at a rural site in the Lower Fraser Valley [J]. *Atmospheric Environment*, 2004,38(34):5837-5848.
- [25] Seinfeld J H, Pandis S N. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change* [M]. New York: Wiley, 1998.

作者简介:何俊杰(1987-),男,湖南郴州人,暨南大学环境工程系硕士研究生,主要从事单颗粒气溶胶理化特征研究。