

硫酸铵气溶胶对甲苯- NO_x -空气体系光化学反应的影响

武山, 郝吉明*, 吕子峰, 赵喆, 李俊华

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要:利用大气模拟烟雾箱, 研究了硫酸铵气溶胶对甲苯- NO_x -空气体系光化学反应的影响. 结果表明, 硫酸铵作为气溶胶种子, 其存在可以加快反应过程中颗粒物 (particle matter, PM) 的生成速度, 并提高甲苯的气溶胶产率. 在高浓度的硫酸铵气溶胶种子条件下, 其初始浓度对反应过程中 NO_x 、NO 和 O_3 的浓度变化没有明显的影响, 但对二次有机气溶胶 (secondary organic aerosol, SOA) 的生成有显著影响. 在硫酸铵气溶胶种子浓度小于 $160 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 时, SOA 的产率随初始气溶胶种子浓度的增大而增大, 从最小 7.2% 到最大 11.7%, 其增幅超过 60%.

关键词:烟雾箱; 硫酸铵; 甲苯; 光化学反应; 二次有机气溶胶

中图分类号: X515 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)06-1183-05

Effect of Ammonium Sulfate Aerosol on the Photochemical Reaction of Toluene/ NO_x /Air Mixture

WU Shan, HAO Ji-ming, LÜ Zi-feng, ZHAO Zhe, LI Jun-hua

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

Abstract: The effect of ammonium sulfate aerosol on the photochemical reaction of toluene/ NO_x /air mixture was evaluated with Tsinghua Smog Chamber facility. The results indicate that the presence of concentrated preexisting ammonium sulfate aerosol shortens the time to reach maximum PM (particle matter) concentration and increases the aerosol yield of toluene. And under the presence of high concentrated ammonium sulfate aerosol seed, the concentration of aerosol does not have significant effects on NO_x , NO and O_3 variation, but affects the formation of secondary organic aerosol (SOA). The SOA yield increases with the increasing initial ammonium sulfate seed concentration ($< 160 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). From the minimum 7.2% to the maximum 11.7%, the percentage increase of SOA yield is more than 60%.

Key words: smog chamber; ammonium sulfate; toluene; photochemical reaction; SOA

光化学反应机理是空气质量模型 (air quality models, AQMs) 最核心的内容之一, 而烟雾箱实验是发展和评价光化学反应机理必不可少的手段^[1]. 通过烟雾箱实验, 研究臭氧及二次有机气溶胶的生成机理, 对控制和防治光化学污染, 有着重要的现实意义.

近 30 年来, 利用烟雾箱系统对光化学反应机理开展研究始终是大气化学领域的热点, 为评价和发展多种大气化学反应机理提供了大量的数据^[2,3]. 仅就芳香族化合物而言, 有多个研究机构利用烟雾箱研究过其光化学反应和 SOA 的生成^[4~8]. CSIRO (Australia's Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization) 和 EUPHORE (EUropean PHOto REactor) 烟雾箱的实验数据曾用于评价 MCMv3 和 MCMv3.1 芳香族化合物反应机理^[1,9]. 但多数情况下, 在反应初始时并未引入气溶胶种子. Odum 等曾引入硫酸铵气溶胶种子, 但种子浓度较低, 仅为 $5\,000 \sim 10\,000$ 颗粒 $\cdot\text{cm}^{-3}$ (平均粒径约 100 nm)^[10].

鲜有气溶胶种子浓度较高 ($20\,000 \sim 50\,000$ 颗粒 $\cdot\text{cm}^{-3}$) 的研究报道. 而北京市大气复合污染的特征之一是细颗粒物污染十分严重. 2000~2002 年, 北京市 PM_{10} 的年日均浓度在 $165 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 左右波动, 2004 年降为 $149 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 但仍然超过国家二级标准 49%^[11]; 北京城区颗粒物中细粒子占 PM_{10} 的 40%~60%^[12]. 因此探究高浓度气溶胶对臭氧和 SOA 生成过程的影响, 可以为进一步模拟北京市光化学烟雾的生成条件及控制和防治光化学污染提供科学依据. 本研究利用清华大学自制的大气模拟烟雾箱实验系统, 对高浓度的硫酸铵气溶胶种子, 在甲苯- NO_x -空气体系光化学反应过程中产生的影响进行了研究.

收稿日期: 2006-07-07; 修订日期: 2006-08-01

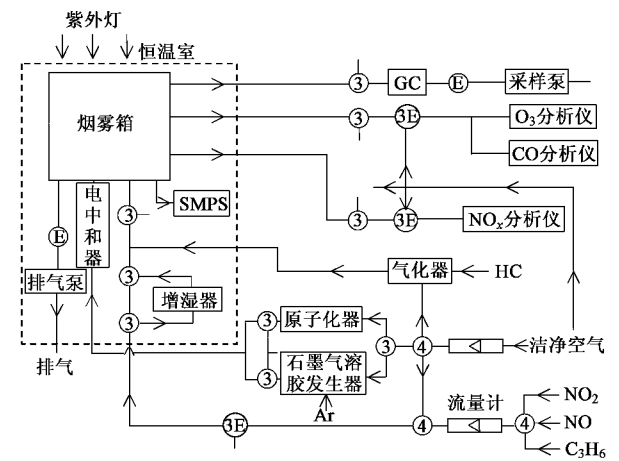
基金项目: 国家自然科学基金科技奥运专项 (20637010); 丰田汽车公司资助国际合作项目

作者简介: 武山 (1974~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为大气污染控制, E-mail: wu-s03@mails.tsinghua.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: hjm-den@tsinghua.edu.cn

1 材料与方法

图 1 为清华烟雾箱实验系统结构示意图. 系统的建造和表征等见文献[13].



3. 三通阀; 4. 四通阀; E. 电磁阀
图 1 清华烟雾箱实验系统结构示意图

Fig.1 Schematic of the Tsinghua Smog Chamber (TSC)

烟雾箱反应器由厚 50 μm 的透明 FEP-Teflon 薄膜 (Toray International Inc.) 围在长、宽、高分别为 2 m、1 m、1 m 的铝框上制成, 体积为 2 m^3 , 表面积/体积为 5 m^{-1} . 烟雾箱安装在 1 个温度可精确控制的环境实验箱 (ESPEC, SEWT-Z-120) 中, 箱体内尺寸为长 2.95 m、宽 1.9 m、高 2.1 m, 温度控制范围 10 ~ 60 $^{\circ}\text{C}$. 恒温室内, 在烟雾箱的上下前后各装有 10 盏紫外灯, 采用的型号为 GE F40BLB, 40 W, 365 nm, 作为光化学反应的人造光源. 为使反应器内光照均匀和防止 FEP-Teflon 薄膜表面过热, 四面的紫外灯均固定在离反应器至少 35 cm 远处. 恒温室内表面铺有不锈钢板以增加光源的反射, 从而使箱体内部的光照强度达到最大.

每次实验前, 要在紫外灯的照射下用流量为 15 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 的洁净空气冲洗烟雾箱 20 h, 此后关闭紫外灯再冲洗至少 20 h. 洁净空气是将压缩空气连续通过 1 个过滤器 (3 μm), 1 台冷冻干燥机 (出口空气露点 -17 $^{\circ}\text{C}$), 2 个过滤器 (1 μm 和 0.01 μm), 最后经过零空气发生器 (TEI, Model 111) 后得到的. 洁净空气中各种污染气体的体积分数分别为: $\text{NO}_x < 1 \times 10^{-9}$, $\text{SO}_2 < 1 \times 10^{-9}$, $\text{O}_3 < 1 \times 10^{-9}$, 颗粒物 (PM) 以及活性碳氢化合物低于检出限.

洁净空气的相对湿度 (RH) 低于传感器的检测限, 即 1%. 烟雾箱经过冲洗后, 通入流量为 10

$\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 的湿润空气, 使烟雾箱内达到反应所需要的湿度. 湿润空气是将洁净空气通入加热的去离子水中得到的 (增湿器). 然后通过进样器将甲苯 (纯度 > 99.8%) 注入加热的气化器中 (150 $^{\circ}\text{C}$), 气化的甲苯被流量为 5 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 的洁净空气通过 Teflon 管线载入烟雾箱中. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 作为颗粒物种子通过另一条 Teflon 管路引入烟雾箱. 颗粒物是由其水溶液在原子化器 (TSI, Model 3076) 中经雾化后产生的, 接着经过扩散干燥器 (TSI, Model 3062) 以及电中和器 (TSI, Model 3077), 得到干燥的、不带电荷的气溶胶, 产生的气溶胶平均粒径在 0.02 ~ 0.3 μm 之间, 产生气溶胶的速率为 10^8 颗粒 $\cdot\text{s}^{-1}$. 以氦气为载气的体积分数约为 190×10^{-6} 的 NO 和 NO_2 (北京氮普北分气体工业有限公司) 通过专用的 Teflon 管线注入烟雾箱. 继续向烟雾箱中通入洁净空气, 使箱内的反应物充分混合并使烟雾箱的体积膨胀至接近于最大值, 以保证实验过程中气体在线监测引起的体积消耗. 测量并记录初始反应条件, 然后打开紫外灯, 实验开始.

紫外光的照射要持续几个小时. 烟雾箱内的紫外线强度, 可以由 NO_2 的光分解速率常数来表示^[14]. NO_2 的光分解速率常数为 0.24 min^{-1} , 该值是由 NO_2 光解实验中 NO、 NO_2 和 O_3 的平衡浓度计算出来的. 实验条件为体积分数约 0.1×10^{-6} 的 NO_2 与干燥空气混合光照, 平衡浓度是由测量值经过修正后得到的^[15]. 洁净空气的反应性实验是反应器内不加任何物质, 直接测量清洁空气紫外光照 6 h 内的 NO、 NO_x 和 O_3 浓度变化以及 PM 的产生量. NO_x 和 NO 浓度在整个反应过程中都基本保持在原始水平, 没有增长, O_3 的体积分数在 6 h 内生成大约 0.007×10^{-6} , 气溶胶的产生 $< 5 \times 10^6 \text{ nm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$. 这说明清洁空气的反应性较小, 可以不考虑由洁净空气中的本底污染所引起的 O_3 与气溶胶生成的潜在因素, 从而使实验简化.

使用扫描迁移率粒子测定仪 (SMPS, TSI, Model 3934) 来测量粒径范围在 17 ~ 1 000 nm 的气溶胶的粒径分布和粒数浓度. 测量每 6 min 进行 1 次, 4 min 向上扫描, 2 min 向下扫描. 为避免因采样管中温度变化而造成的颗粒物浓度的波动, SMPS 放置在恒温室中. 碳氢化合物的浓度使用带有氢火焰离子化检测器的气相色谱 (GC-FID, 北京分析仪器厂 SP-3420) 进行测量, 每 15 min 测量 1 次, 每次实验之前都要对气相色谱进行校正. NO 和 NO_x 的浓度由检测仪器

(TEI, Model 42C)进行实时监测. O₃ 的浓度每 15 min 测量 1 次,使用的仪器为 UV 光度法分析仪(TEI, Model 49C).上述气体分析仪置于恒温室的外部.

每次实验都要计算气溶胶在烟雾箱壁上的总沉积量.为确定气溶胶的沉积速率,需要在无光条件下观察气溶胶的衰减.为防止粒子凝聚,实验在低颗粒物浓度(<1000 颗粒·cm⁻³)的条件下进行.颗粒物的沉积速率常数(k_{dep})取决于其粒径(d_p),见图 2.烟雾箱内的温度由恒温室中的气流控制,气流引起的烟雾箱壁的振动可能会影响到气溶胶的沉积.本实验参照 TCRDL(Toyota Central R&D Labs.)的研究结果^[5], k_{dep} 和 d_p 的关系是根据实验结果优化下述公式中的 4 个参数(a, b, c, d)而得:

$$k_{\text{dep}}(d_p) = ad_p^b + c/d_p^d \tag{1}$$

优化后的曲线很好地表示了实验结果,如图 2 所示,本实验中参数 a, b, c, d 的最优化值分别为 2.07×10^{-5} 、1.31、 1.02×10^2 和 1.42.图 2 中虚线是 TCRDL 从其实验数据中根据公式(1)得到的优化曲线.计算得出粒径 d_p 为 300 nm 的气溶胶,其 k_{dep} 值为 $6.74 \% \cdot \text{h}^{-1}$,该值低于 TCRDL 的 $10.3 \% \cdot \text{h}^{-1}$.

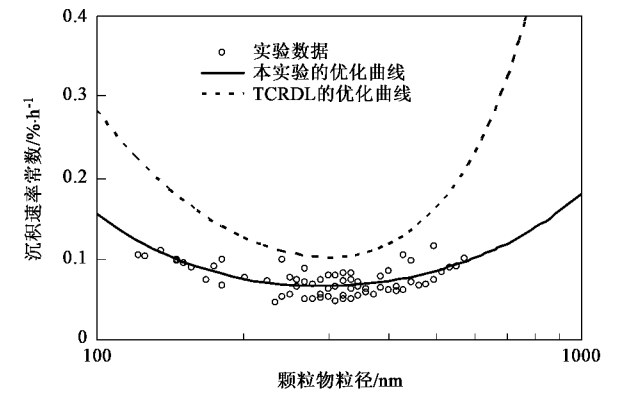


图 2 颗粒物的沉积速率常数(k_{dep})与其粒径(d_p)的关系曲线(对数坐标)

Fig.2 Deposition rate constant (k_{dep}) of particle as a function of its diameter (d_p) in logarithm coordinate

2 结果与讨论

2.1 典型甲苯光化学反应(硫酸铵作为气溶胶种子)
在温度为 303 K、相对湿度约为 60%的条件下,进行甲苯的光化学反应实验.反应的初始条件为 NO_x(NO + NO₂)的体积分数 303×10^{-9} ,甲苯的体积分数 1.78×10^{-6} ,硫酸铵气溶胶种子 $95 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (假定颗粒物密度为 $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$),NO_x 中 NO 约占 50%.图 3 是对其进行紫外光照射时反应物和产物随时间

的变化.实验在光照 6 h 后结束.在实验结束时,烟雾箱中悬浮颗粒物的浓度(SMPS 测量到的)不再增长,沉积的气溶胶的浓度,即气溶胶总浓度(包括种子气溶胶和反应生成的气溶胶)与悬浮颗粒物浓度之差,还在继续增长.气溶胶总浓度是通过使用 4 参数优化后的 k_{dep} 值,对检测到的颗粒物浓度进行修正而得到的,修正了气溶胶在烟雾箱壁的沉积量.臭氧浓度在光照 3.5 h 后达到最大(0.32×10^{-6}),实验结束时 NO_x 浓度为 0.04×10^{-6} .气溶胶的测量值在光照 3.9 h 后达到最大($178 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$),此时甲苯的消耗量为 0.31×10^{-6} ,悬浮和沉降的气溶胶质量浓度分别为 $178 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $51 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,气溶胶总量为 $229 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,产生的 SOA 为 $135 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (气溶胶总量扣除种子浓度),悬浮的气溶胶占气溶胶总量的 78%.忽略气态甲苯在烟雾箱壁的沉积,甲苯的反应量即为其消耗量 0.31×10^{-6} (303 K 时为 $1.148 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$).得出 SOA 产率(产生的 SOA 与反应消耗的 VOC 的质量浓度的比值)为 11.7%.

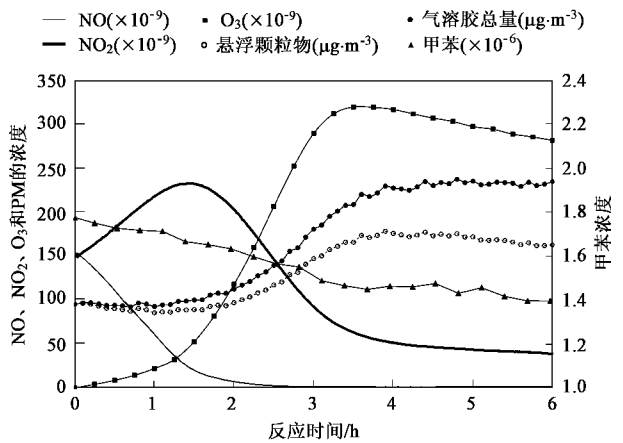


图 3 甲苯-NO_x-空气体系在紫外光照射时气体和气溶胶浓度随时间的变化

Fig.3 Time variation in the gas and the aerosol concentrations during UV irradiation of a toluene/NO_x/air mixture

2.2 实验结果

为评价硫酸铵气溶胶对甲苯-NO_x-空气体系光化学反应的影响,变化气溶胶种子浓度,进行了 6 个实验.反应的其它初始条件为温度 303 K、相对湿度约 60%, $[\text{NO}_x]_0$ 的体积分数约 0.3×10^{-6} ,甲苯的体积分数约 1.8×10^{-6} ,NO_x 中 NO 约占 50%,碳氢化合物与氮氧化物的比值 $[\text{HC}]_0/[\text{NO}_x]_0$ 约为 6.0,紫外光照 5 h.这些实验的初始条件和结果见表 1.表 1 中比较了硫酸铵气溶胶种子的浓度 $[\text{PM}]_0$ 分别为 0、47、63、95、139、151 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 时,反应的 $[\text{NO}_x]_0$ 、 $[\text{HC}]_0$ 、

反应结束时的氮氧化物体积分数 $[\text{NO}_x]_{\text{final}}$ 、反应过程中臭氧体积分数的最大值 $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ 、体积分数达到最大值的时间 $[\text{O}_3]_{\text{max}} t$ 、悬浮颗粒物浓度达到最大值的时间

间 $[\text{PM}]_{\text{max}} t$ 、反应消耗的碳氢化合物体积分数 ΔHC_v 、反应产生的 SOA 的质量浓度 ΔM_0 、悬浮颗粒物占气溶胶总量的比例 R_s 和 SOA 的产率.

表 1 甲苯光化学反应的条件和实验结果(硫酸铵作为气溶胶种子)
Table 1 Experimental conditions and results (toluene with ammonium sulfate aerosol)

指标	2005-11-17	2005-09-30	2005-11-15	2005-10-18	2005-10-23	2005-10-26
$[\text{PM}]_0/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	0	47	63	95	139	151
$[\text{PM}]_0/\text{颗粒}\cdot\text{cm}^{-3}$	0	23 206	28 726	40 643	49 703	43 487
$[\text{NO}_x]_0\times 10^{-6}$	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
$[\text{HC}]_0\times 10^{-6}$	1.77	1.78	1.76	1.78	1.82	1.73
$[\text{NO}_x]_{\text{final}}\times 10^{-6}$	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
$[\text{O}_3]_{\text{max}}\times 10^{-6}$	0.32	0.30	0.31	0.32	0.31	0.29
$[\text{O}_3]_{\text{max}}/t\cdot\text{h}^{-1}$	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
$[\text{PM}]_{\text{max}}/t\cdot\text{h}^{-1}$	4.3	3.9	3.9	3.9	3.4	3.9
$\Delta\text{HC}_v\times 10^{-6}$	0.37	0.34	0.35	0.31	0.29	0.33
$\Delta\text{M}_0/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	99	112	116	135	122	116
R_s	0.76	0.78	0.78	0.78	0.79	0.77
产率/%	7.22	8.81	8.83	11.7	11.4	9.54

2.3 硫酸铵气溶胶种子对气态反应的影响

甲苯- NO_x -空气体系光化学反应过程中,在不同浓度的硫酸铵气溶胶种子条件下, NO_2 和 O_3 的浓度随时间的变化如图 4、图 5 所示.

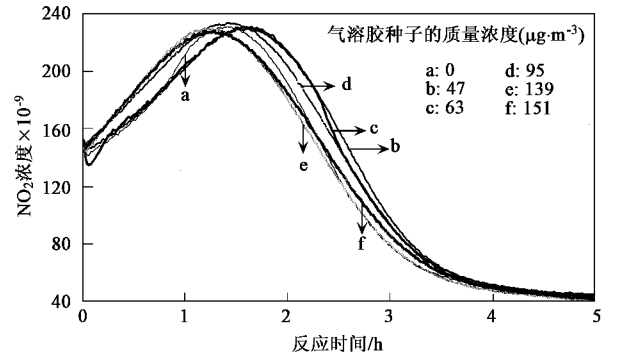


图 4 不同浓度硫酸铵气溶胶种子条件下
 NO_2 浓度随时间的变化

Fig.4 NO_2 concentration variation under the presence of ammonium sulfate aerosol seed

由图 4、图 5 和表 1 可知, NO_2 和 O_3 的浓度随反应时间的变化趋势基本相同,反应结束时的氮氧化物浓度 $[\text{NO}_x]_{\text{final}}$ 、反应过程中臭氧浓度的最大值 $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ 、臭氧浓度达到最大值的时间 $[\text{O}_3]_{\text{max}} t$ 都基本相同.说明不同浓度的硫酸铵气溶胶种子,对甲苯- NO_x -空气体系光化学反应过程中气态反应物和产物的浓度变化没有明显的影响.

2.4 硫酸铵气溶胶种子对 SOA 生成的影响

甲苯- NO_x -空气体系光化学反应过程中,在不同浓度的硫酸铵气溶胶种子条件下,气溶胶总量随时

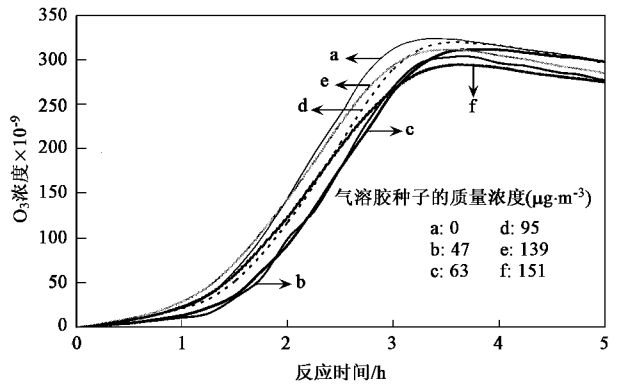


图 5 不同浓度硫酸铵气溶胶种子条件下
 O_3 浓度随时间的变化

Fig.5 O_3 concentration variation under the presence of ammonium sulfate aerosol seed

间的变化如图 6 所示,SOA 产率与硫酸铵气溶胶种子浓度的关系如图 7 所示.

表 1 的结果表明,无气溶胶种子时,悬浮气溶胶浓度达到最大值的时间为 4.3 h;有硫酸铵气溶胶种子的 5 个实验,悬浮气溶胶浓度达到最大值的时间多为 3.9 h.图 6 表明,硫酸铵气溶胶种子的存在,可以加快反应过程中颗粒物的生成速度,甲苯的气溶胶产率也明显提高.图 7 表明,硫酸铵气溶胶种子浓度在本研究的范围内($0\sim 160\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),甲苯的 SOA 产率随气溶胶种子浓度的增大而增大,从最小 7.2%到最大 11.7%,其增幅超过 60%.

在高浓度的硫酸铵气溶胶种子条件下,其初始浓度对反应过程中二次有机气溶胶(SOA)的生成有显著影响.有研究指出,在没有颗粒物种子的情况下,气相有机产物积累到足够过饱和时引发均相成

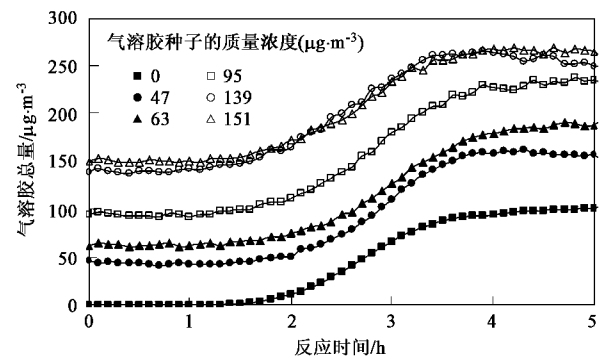


图6 不同浓度硫酸铵气溶胶种子条件下
气溶胶总量随时间的变化

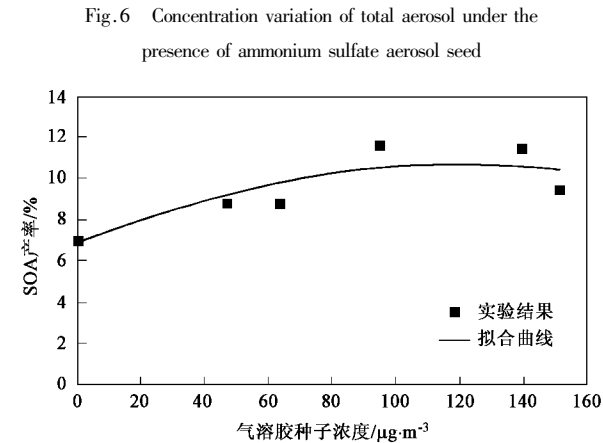


图7 SOA产率与硫酸铵气溶胶种子浓度的关系
Fig.7 SOA yield as a function of ammonium sulfate
aerosol seed concentration

核,导致气溶胶生成;有颗粒物种子的情况下,氧化产物积累到充分过饱和时,引发氧化产物向种子表面浓缩,产生了最初的有机层,这时SOA的生成开始,气溶胶的进一步增长表现为有机物在粒子表面有机相中的进一步浓缩^[14].高浓度颗粒物种子的存在,可能会增大有机物向粒子表面有机相中浓缩的速度,从而加快SOA的生成速度并提高SOA产率.

3 结论

硫酸铵作为气溶胶种子,相对于无气溶胶种子的情况,其存在可以加快反应过程中颗粒物的生成速度,并提高甲苯的气溶胶产率.在高浓度的硫酸铵气溶胶种子条件下,其初始浓度对反应过程中NO_x、NO和O₃的浓度变化没有明显的影响,但对SOA的生成有显著影响.在硫酸铵气溶胶种子浓度小于160 μg·m⁻³时,甲苯的SOA产率随气溶胶种子浓度的增大而增大.因此在制定大气污染的调控对策时,不仅要NO_x、VOC和NH₃等显著影响二次污染物

形成的源排放进行控制,还必须对一次颗粒物在二次颗粒物形成过程中的作用加以重视.

致谢:日本丰田中央研究所(TCRDL)的竹川秀人(Hideto Takekawa)先生对本研究的顺利开展提供了许多帮助,谨致谢忱.

参考文献:

[1] Hynes R G, Angove D E, Saunders S M, *et al.* Evaluation of two MCM V3.1 alkene mechanisms using indoor environmental chamber data [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**: 7251 ~ 7262.

[2] Dodge M C. Chemical oxidant mechanisms for air quality modeling: critical review [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, **34**: 2103 ~ 2130.

[3] 武山, 吕子峰, 郝吉明, 等. 大气模拟烟雾箱系统的研究进展[J]. *环境科学学报*, 2007, **27**(3): 1 ~ 8.

[4] Hurley M D, Sokolov O, Wallington T J, *et al.* Organic aerosol formation during the atmospheric degradation of toluene [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35**(7): 1358 ~ 1366.

[5] Takekawa H, Minoura H, Yamazaki S. Temperature dependence of secondary organic aerosol formation by photo-oxidation of hydrocarbons [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, **37**: 3413 ~ 3424.

[6] Jiang Weimin. Instantaneous secondary organic aerosol yields and their comparison with overall aerosol yields for aromatic and biogenic hydrocarbons [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, **37**: 5439 ~ 5444.

[7] Hamilton J F, Webb P J, Lewis A C, *et al.* Quantifying small molecules in secondary organic aerosol formed during the photo-oxidation of toluene with hydroxyl radicals [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**: 7263 ~ 7275.

[8] Na K, Chen S, Cocker D R III. Formation of secondary organic aerosol from the reaction of styrene with ozone in the presence and absence of ammonia and water [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(10): 1889 ~ 1900.

[9] Bloss C, Wagner V, Bonzanini A, *et al.* Evaluation of detailed aromatic mechanisms (MCMv3 and MCMv3.1) against environmental chamber data [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2005, **5**: 623 ~ 639.

[10] Odum J R, Jungkamp T P W, Griffin R J, *et al.* Aromatics, reformulated gasoline, and atmospheric organic aerosol formation [J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, **31**(7): 1890 ~ 1897.

[11] 郝吉明, 王丽涛, 李林, 等. 北京市能源相关大气污染源的贡献率和调控对策分析[J]. *中国科学 D 辑(地球科学)*, 2005, **35**(增刊1): 115 ~ 122.

[12] 胡敏, 赵云良, 何凌燕, 等. 北京市冬、夏季颗粒物及其离子成分质量浓度谱分布[J]. *环境科学*, 2005, **26**(4): 1 ~ 6.

[13] Wu S, Lu Z F, Hao J M, *et al.* Construction and characterization of atmospheric simulation smog chamber [J]. *Advances in Atmospheric Sciences*, 2007, **24**(2): 250 ~ 258.

[14] Cocker D R, Flagan R C, Seinfeld J H. State-of-the-art chamber facility for studying atmospheric aerosol chemistry [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35**(12): 2594 ~ 2601.

[15] Takekawa H, Karasawa M, Inoue M, *et al.* Product analysis of the aerosol produced by photochemical reaction of α-pinene [J]. *Journal of Aerosol Research, Japan*, 2000, **15**: 35 ~ 42.