

## 南京夏季气溶胶吸湿增长因子和云凝结核的观测研究

李琦<sup>1</sup>, 银燕<sup>1\*</sup>, 顾雪松<sup>1,2</sup>, 袁亮<sup>1</sup>, 孔少飞<sup>1</sup>, 江琪<sup>1</sup>, 陈魁<sup>1</sup>, 李力<sup>1</sup> (1.南京信息工程大学, 中国气象局气溶胶与云降水重点开放实验室, 江苏南京 210044; 2.无锡市环境监测中心站, 江苏无锡 214023)

**摘要:** 为了更加全面地研究长三角地区气溶胶的理化特性, 尤其是吸湿和活化特性, 于2013年8月在南京市对气溶胶的吸湿增长因子(GF)和云凝结核(CCN)展开相关观测研究. 使用串联电迁移率颗粒物吸湿粒径分析仪(H-TDMA)观测 32~350nm 气溶胶在相对湿度为 90%条件下的吸湿性参数, 使用云凝结核计数器(CCNC)观测过饱和度在 0.2%~0.8%的 CCN 数浓度. 结果表明, 不同气溶胶粒子的吸湿增长行为均表现出较为明显的双峰分布, 即一个强吸湿模态和一个弱吸湿模态, 且吸湿性在不同粒径(爱根核模态和积聚模态)上存在较为明显的不同, 不溶物质和二次气溶胶所占比重较大, 并且在稳定的天气条件下, 气溶胶的混合状态表现为由外混向内混发展的过程. 观测期间该区域 CCN 的平均数浓度为  $13776(0.6\%)\text{cm}^{-3}$ , 比沿海区、山区、干旱地区及清洁城市地区要高很多. 其日变化表现为中午时刻出现峰值, 影响因素主要与光化学反应有关. 同时 25 日出现的轻雾过程对 CCN 有较为明显的清除作用. 通过吸湿性参数计算得到的 CCN 数浓度和实际观测得到的 CCN 数浓度进行了闭合实验, 结果显示出较好的相关性, 表明将未饱和条件下观测得到的吸湿性参数带入到 Köhler 方程中, 即可预测过饱和条件下气溶胶的活化能力.

**关键词:** 南京市; 城市气溶胶; 吸湿增长; 云凝结核

**中图分类号:** X513      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1000-6923(2015)02-0337-10

### An observational study of aerosol hygroscopic growth factor and cloud condensation nuclei in Nanjing in summer.

LI Qi<sup>1</sup>, YIN Yan<sup>1\*</sup>, GU Xue-song<sup>1,2</sup>, YUAN Liang<sup>1</sup>, KONG Shao-fei<sup>1</sup>, JIANG Qi<sup>1</sup>, CHEN Kui<sup>1</sup>, LI Li<sup>1</sup> (1.Key Laboratory for Aerosol-Cloud-Precipitation, China Meteorological Administration, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China; 2.Wuxi Environmental Monitoring Center Station, Wuxi 214023, China). *China Environmental Science*, 2015,35(2): 337~346

**Abstract:** In order to study the physical and chemical properties of aerosols in Yangtze River delta (YRD) more comprehensively, especially the hygroscopic growth and activation feature. In this study, aerosol hygroscopic growth factor (GF) and cloud condensation nuclei (CCN) in urban Nanjing were studied in August 2013. A Hygroscopic Tandem Differential Mobility Analyzer (H-TDMA) was utilized to observe the hygroscopic parameters at 90% relative humidity (RH) for particles with dry diameter between 32~350nm. And a Cloud Condensation Nuclei Counter (CCNC) was employed to measure the number concentration of CCN ( $N_{\text{CCN}}$ ) at supersaturation of 0.2%~0.8% simultaneously. The statistical results show that, the hygroscopic growth behavior of aerosol particles is shown as a distinct bimodal distribution, and can be classified into a dominant more-hygroscopic (MH) group and a smaller less-hygroscopic (LH) group. In addition, the hygroscopic growth factor of particles of different diameters, especially the Aitken mode and accumulation mode particles, exhibited clear differences. Meanwhile, insoluble substances and secondary aerosols accounted for a large proportion. It was also found that, in a stable weather condition, aerosol tended to be in an internally mixed state. During the period of observation, the average  $N_{\text{CCN}}$  was  $13776\text{cm}^{-3}$  (at 0.6% supersaturation), which was higher than other coastal, mountains, arid and clean urban areas. The peak diurnal variation of  $N_{\text{CCN}}$  appeared at noon, which was mainly related to the photochemical reactions. The observations also show that the light fog process on August 25 had a clear wet scavenging effect on CCN. A comparison of the  $N_{\text{CCN}}$  calculated from hygroscopic parameter- $k$  with actual measured  $N_{\text{CCN}}$ , indicating that combination of the hygroscopic parameter- $k$  under sub-saturation from actual

收稿日期: 2014-06-10

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(41030962);江苏高校优势学科建设工程资助项目(PAPD)

\* 责任作者, 教授, yinyan@nuist.edu.cn

measurement and the Köhler equation may well predict the activation ability of aerosols to CCN under supersaturation.

**Key words:** Nanjing; urban aerosol; hygroscopic growth; cloud condensation nuclei

目前,中国多数城市的气溶胶污染现象日趋严重,气溶胶颗粒物的增加直接导致了空气质量的下降以及雾霾现象的频发.气溶胶颗粒物对人体健康、大气环境甚至气候的影响在很大程度上依赖于其谱分布、化学组成、混合方式以及吸湿特性.其中吸湿特性是联系气溶胶微物理、化学参数的桥梁和纽带之一,更是气溶胶光学性质的决定性参数之一.环境气溶胶的吸湿增长会影响粒子尺度分布及其光学特性<sup>[1]</sup>,同样也会影响其活化成为云凝结核的能力<sup>[2-3]</sup>,因此,它也成为决定气溶胶间接效应的关键因素之一.除此之外,与气溶胶健康效应相关联的颗粒物在呼吸道中的位置及其沉积速率也和气溶胶的吸湿特性直接相关<sup>[4-5]</sup>.

组成环境大气气溶胶的化学组分可大致分为无机组分和有机组分,其中具有水溶性的组分对于气溶胶的吸湿特性有着重要的影响.目前对于细粒子的化学分析显示,不管是来自人为排放或是自然排放的纯气溶胶或混合气溶胶,都含有大量的硫酸盐、硝酸盐与氯盐,这些无机盐类都具有吸湿的特性,但随着观测技术的发展,人们逐渐认识到气溶胶中的有机组分,尤其是可溶性有机组分对气溶胶吸湿性的重要影响.现有的研究显示<sup>[6-7]</sup>,无机组分气溶胶吸湿生长较为明显,有机组分对气溶胶吸湿生长因子的影响因不同组分而异,并且当有机组分所占比例上升时气溶胶的吸湿性反而下降.

在不饱和条件下吸湿性二次气溶胶(硫酸盐、硝酸盐、铵盐等)可以作为 CCN 并进一步成为云滴从而影响云的理化特性,其激活过程可以用寇拉理论来解释<sup>[8]</sup>.其中,为了能够将粒子的吸湿和活化状态更好地联系起来,Petters 等<sup>[2]</sup>和 Wex 等<sup>[9]</sup>分别对寇拉公式中某些未知量变换归纳,将所有与化学有关的信息一并归纳入吸湿性参数  $k$  和  $\rho_{\text{ion}}$  中,来表征粒子的吸湿活化能力.吸湿性参数  $k$  和  $\rho_{\text{ion}}$  在 Köhler 方程中并非是一个关于相对湿度 RH 的常数,随着 RH 变

化而变化的  $k$  和  $\rho_{\text{ion}}$  对于准确预测 CCN 数浓度起着重要的作用.

近年来,观测气溶胶吸湿和活化特性所使用的仪器种类繁多,其中串联电迁移率颗粒物吸湿粒径分析仪(H-TDMA)作为观测气溶胶吸湿增长因子和混合状态的仪器,被广泛应用于相关领域的研究<sup>[10-23]</sup>;云凝结核计数器(CCNC)则是基于水汽和热扩散速率差别的原理搭建的恒流热梯度云室,也被大量用于观测地面和高空的 CCN 数浓度<sup>[24-31]</sup>.随着观测手段的进步,我国对气溶胶吸湿增长和活化特性的观测研究逐渐增多,诸如华北地区<sup>[12]</sup>、珠江三角洲等<sup>[20]</sup>,但对长江三角洲区域内的相关观测和研究仍较为少见.长江三角洲地区作为我国四大霾严重地区之一<sup>[32]</sup>,霾日数呈现出逐渐增多的年际变化特征<sup>[33]</sup>.而其中南京的灰霾天数从 2000 年的 112d 增加到 2010 年的 212d,能见度则从 1965 年的 6.5km 下降到 2005 年的 4km<sup>[34]</sup>,环境空气质量呈现出明显的下降趋势.

因此本研究使用 H-TDMA 和 CCNC 于 2013 年夏季对南京市亚微米级气溶胶进行连续观测,并分析了在较高相对湿度条件下气溶胶粒子的吸湿增长因子和混合状态,不同过饱和度下 CCN 数浓度的日变化趋势,以及通过吸湿性参数计算 CCN 数浓度的闭合实验,进一步讨论气溶胶粒子在典型城市背景下的构成特点和演变规律.

## 1 资料与方法

### 1.1 观测时间、地点和使用仪器

本次观测点设在南京高等职业技术学校内,地理坐标为 32.0°N,118.7°E,海拔高度为 6m,观测时间为 2013 年 8 月 1~30 日.观测点所在区域属于南京市商务中心区域,其特点为居民建筑居多,道路和车辆密集,并离工业排放源较远.

本次观测使用的仪器为美国 MSP 公司生产的串联电迁移率颗粒物吸湿粒径分析仪(H-TDMA)和由 DMT 公司生产的云凝结核计数

器(CCNC).H-TDMA 可用来观测气溶胶谱分布、吸湿增长因子和气溶胶的混合状态,CCNC 则能够给出不同过饱和度下的 CCN 数浓度.观测期间,2 台仪器均被置于室温为 25℃左右的室内,其中 H-TDMA 进行谱扫描时的粒径范围是 15~700nm,进行吸湿观测时的粒径设为 32,50,80,110,162,238,350nm,CCNC 则设定了 4 个过饱和度(0.2%、0.4%、0.6%、0.8%),且每个过饱和度下的观测时间为 10min.

H-TDMA 的工作原理可以简述为 2 个 SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer Spectrometer)中间加一个吸湿单元.先通过继电中和器(Kr<sup>85</sup>, TSI Inc.)使粒子带电,然后通过差分迁移率分析仪(DMA1-Differential Mobility Analyzer, Model 3081L, TSI Inc)筛选出不同干粒径( $D_0$ )的气溶胶粒子,再经过膜渗透式加湿装置将样流加湿至设定湿度,最后通过 DMA2 来测量吸湿增长后粒子( $D_p$ )的数浓度谱分布.通过设置的初始粒径( $D_0$ )和吸湿增长后的粒径( $D_p$ )就可以计算得到吸湿增长因子 GF:

$$GF = D_p / D_0 \quad (1)$$

CCNC 的工作原理则是基于圆柱形连续气流纵向热梯度云室,利用水汽扩散速率大于热扩散速率,在云室的垂直中心达到不同的过饱和状态,而通过改变圆柱筒壁上的温度梯度,就可以得到不同的过饱和度.

## 1.2 数据处理方法

对于 H-TDMA 的吸湿过程,由于气溶胶样流在 DMA 中会与鞘流相交汇,粒子在此过程中会扩散稀释,以及管路中的损失等其它影响,观测直接得到的 GF 分布,称为 MDF,并不能代表真实的 GF 概率密度分布(PDF),GF-MDF 与 GF-PDF 相比,在 GF 中值位置、不同模式的粒子个数比(NF)以及模式谱型的半宽( $\sigma$ )上均有差异.因此需要对 GF-MDF 作订正以得到 GF-PDF,常用的方法之一为 TDMAFit 算法——先利用流量、DMA 参数和粒子干粒径计算传输扩散增宽的影响,并使用对数正态分布拟合测得谱分布得到 MDF,最后在 MDF 中修正传输扩散的影响.使用 TDMAFit 算法来处理每个 H-TDMA 的扫描数

据,并将得到的 GF 进行归一化处理,即  $\int c(g)dg = 1$ ,其中  $g$  代表 GF, $c(g)$ 则表示 GF-PDF.为了方便处理 TDMAFit 的结果,Gysel 等<sup>[35]</sup>给出了如下常用统计量:

$$g_{\text{mean}} = \int_0^{\infty} g c(g) dg \quad (2)$$

$$\sigma = \left( \int_0^{\infty} (g - g_{\text{mean}})^2 c(g) dg \right)^{1/2} \quad (3)$$

$$N^{a,b} = \int_a^b c(g) dg \quad (4)$$

式中: $g_{\text{mean}}$ 、 $\sigma$  和  $N^{a,b}$  分别表示等效粒径的 GF 平均值、GF 标准差和  $a < GF < b$  下的粒子个数.

对于 CCNC 的原始数据,使用 Fortran 编程处理,对不同过饱和度下的 CCN 数浓度进行小时平均,并考虑到仪器开机后需要一定时间才能达到稳定状态以及 CCNC 在不同过饱和度换档时存在的不稳定问题,因此对仪器开机后和每次过饱和度换档时的前 5min 数据做了相应的剔除,并剔除了“Temps Stabilized”为 0 时的数据.

## 1.3 吸湿模态的划分

由于环境气溶胶的化学成分和混合状态比较复杂,因此在实际观测中往往会出现不同的吸湿模态.通常根据粒子吸湿性的不同,会将其划分为几乎不吸湿类(NH)、弱吸湿类(LH)和强吸湿类(MH).本文使用可溶性物质体积比- $\varepsilon$  来定义不同吸湿模态的边界.假设在相同湿度条件下,将环境气溶胶等效为由一定体积的可溶性无机盐均匀包裹着一定体积的不溶性碳,而在城市背景下的可溶性无机盐又多为硫酸铵,因此即假定硫酸铵为粒子的无机盐部分.通过计算相同粒径的纯硫酸铵的吸湿增长因子,从而得到该粒径下粒子的可溶性物质等效体积比 ( $\varepsilon_{AS} = (g^3 - 1) / (g_{AS}^3 - 1)$ ),进而可以根据不同的  $\varepsilon_{AS}$  值(等同 GF 值)来划分不同的吸湿模态:

几乎不吸湿模态:

$$\varepsilon_{AS} < 0.07 (GF = 1.0 - 1.07); \quad (5)$$

弱吸湿模态:

$$\varepsilon_{AS} = 0.07 - 0.24 (GF = 1.07 - 1.20); \quad (6)$$

强吸湿模态:  $\varepsilon_{AS} > 0.24 (GF > 1.20)$  (7)

式中为 32nm 粒子在 RH=90%下的 GF 换算值,对于不同粒子以及不同相对湿度这些值均会有所变化.本文即依据上述分类来划分其相关的

其他吸湿性参数( $\sigma_{MH}$ 、 $\sigma_{LH}$ 、 $N_{FMH}$ 、 $N_{FLH}$ ).

## 2 结果与分析

### 2.1 观测期间气象要素的变化特征

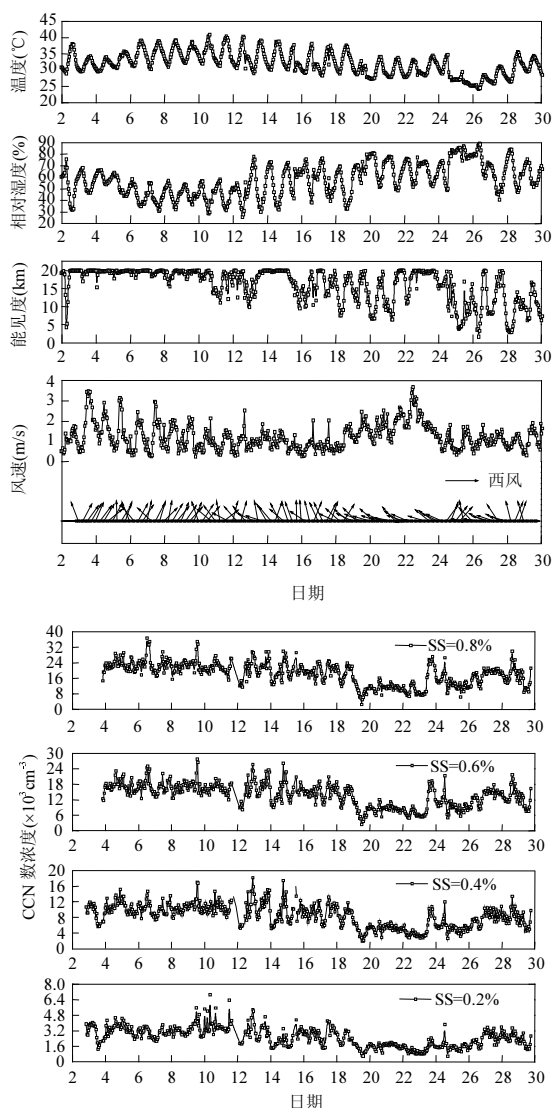


图1 观测期间气象要素和 $N_{CCN}$ 时间序列

Fig.1 Temporal variation of meteorological parameters and number concentration of CCN during the observation period

受到全球气候变暖、城市热岛效应和西太平洋副热带高压的持续影响,2013年南京夏季出现了连续的高温现象,不仅高温日数( $\geq 35^\circ\text{C}$ 的天数)

持续时间长,而且一些天中的极端高温值甚至超过了 $40^\circ\text{C}$ .此外,由于中高纬度的西风气流较为平直,东西向环流增强,南北向环流减弱,因此北方的冷空气难以南下与南京及其下游的暖空气交会,从而导致降水的减少.图1为观测期间气象要素和不同过饱和度下 $N_{CCN}$ 随时间的变化趋势,可以看出,观测期间多为偏南风,风速较低,最大值不超过 $4\text{m/s}$ ,不利于污染物的扩散和传输.温度和相对湿度均呈现出明显的日变化,高温日数有16d,并在8月10日出现最高温度 $41^\circ\text{C}$ .同时,在较高的相对湿度下,粒子吸湿长大,增加了光的散射强度,从而导致能见度的降低.观测期间的CCN数浓度在高过饱和度下(SS=0.6%和SS=0.8%)出现了2个明显的峰值,分别为8月6日和9日的中午时刻,且该时刻的气象条件为高温、低湿和高能见度的清洁条件,有利于新粒子的生成<sup>[36]</sup>.8月19-23日CCN数浓度较低,是因为在该时段内有阵性降水过程,对气溶胶粒子有清除作用.8月25日和26日有较为明显的轻雾过程,表现为相对湿度高,能见度的日变化较大,CCN数浓度在上、下午也出现了明显的差异.

### 2.2 亚微米级气溶胶吸湿增长因子的观测

Swietlicki等<sup>[37]</sup>认为,在城市背景下,亚微米级气溶胶粒子会表现出不同的吸湿特性,其吸湿增长因子的概率分布常常出现2个或3个不同的模态.根据吸湿性的不同,一般将这些模态定义为几乎不吸湿模态、弱吸湿模态和强吸湿模态3类.其中,几乎不吸湿模态通常含有大量燃烧过程排放的细粒子,来源包括机动车尾气和人为活动排放,这部分粒子一般含有较高比例的不溶物,如黑碳及部分不可溶有机物.弱吸湿模态通常含有老化的黑碳、部分氧化的有机物和一些凝结在碳表面的无机盐等,其中老化过程主要是水汽的凝结和颗粒物相互间的碰并作用.强吸湿模态则往往含有较高比例的可溶性无机盐,如硫酸盐、硝酸盐等.

由于几乎不吸湿和弱吸湿模态的分界线并不明显,且随着粒径增大,两者在整体吸湿性中所占比例又逐渐降低,因此本文将这两个模态一并归为弱吸湿模态进行相关统计.表1即为对整个

观测期间分档气溶胶吸湿性参数的定量统计,对应不同粒径(32,50,80,110,162,238,350nm),弱吸湿增长因子 gLH 的值分别为 1.030、1.039、1.044、1.058、1.059、1.080、1.050,强吸湿增长因子 gMH 的值分别为 1.270、1.315、1.343、1.355、1.372、1.405、1.438,发现 gLH 和 gMH 的值在小粒径上同 2004 年北京夏季<sup>[15]</sup>的观测值相当,但在大粒径上却较小,平均值均小于 2012 年南京夏季(南京信息工程大学)的观测值<sup>[23]</sup>,分析原因可能是因为南京市远离工业排放区,并且观测期间风速较小,限制了气溶胶的远距离输送,从而使该区

域的气溶胶构成以局地排放为主,多为交通和人为活动排放,直接导致不可溶成分比例的增加,进而导致整体吸湿性的下降,特别是积聚模态的粒子,数值上表现为平均吸湿增长因子的平均值(GF\_mean)较低.同时,由于夏季太阳辐射增强,随之发生的光化学反应产生了大量的新粒子,这些由气粒转化产生的超细粒子对小粒径段(核模态和爱根核模态)气溶胶的吸湿性有一定的贡献.同时 GF\_mean 的变化在爱根核和积聚模态间存在着一个较为明显的跃迁,这表明了不同模态的化学组分和混合状态往往是不同的.

表 1 观测期间分档气溶胶粒子吸湿性统计结果(RH=90%±1%)

Table 1 The statistical results of size-resolved aerosol hygroscopic properties during the observation.

组别	项目	粒径(nm)						
		32	50	80	110	162	238	350
弱吸湿组 (LH group)	样本数	23	22	23	21	23	23	22
	比例(NF)	0.387±0.174	0.266±0.128	0.233±0.122	0.216±0.086	0.238±0.078	0.207±0.070	0.242±0.114
	出现频率(%)	39.1	54.5	52.2	81.0	73.9	82.6	68.2
	吸湿增长因子(GF)	1.030±0.017	1.039±0.016	1.044±0.022	1.058±0.027	1.059±0.026	1.080±0.042	1.050±0.017
	半宽(σ)	0.024±0.007	0.025±0.014	0.034±0.015	0.032±0.019	0.029±0.021	0.035±0.022	0.030±0.014
强吸湿组 (MH group)	比例(NF)	0.613±0.174	0.735±0.123	0.758±0.122	0.788±0.086	0.765±0.076	0.793±0.070	0.758±0.114
	出现频率(%)	100	100	100	100	100	100	100
	吸湿增长因子(GF)	1.270±0.056	1.315±0.077	1.343±0.060	1.355±0.050	1.372±0.028	1.405±0.033	1.438±0.036
	半宽(σ)	0.034±0.029	0.026±0.020	0.024±0.009	0.025±0.012	0.028±0.009	0.032±0.009	0.043±0.011
	GF_mean	1.134	1.177	1.205	1.214	1.228	1.253	1.277

图 2 为观测期间 50,110,238nm 的平均 GF-PDF,其分布特征表现为明显的双峰分布,这与 Chen 等<sup>[38]</sup>和 Santarpia 等<sup>[39]</sup>的研究结果相似.由图 2 可知,50nm 粒子弱吸湿模态的面积要大于 238nm 的,同时大粒子峰的宽度要大于小粒子的,说明大粒子的外湿程度更高.图中 GF=1.20 是强弱吸湿态的分界线,由于弱吸湿态粒子正处于粒子老化的短暂阶段,并且其粒子组成具有明显的日变化特征,因此随着相对湿度的进一步增大,部分与强吸湿态重叠区域的粒子会继续吸湿长大,从而进入强吸湿态,可称其为过渡态粒子.而在重叠区域的右侧,强吸湿峰左缘会受弱吸湿峰延伸段的影响被抬高.

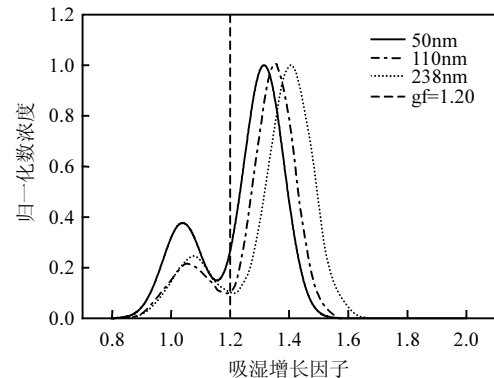


图 2 观测期间平均 GF-PDF, RH=90%

Fig.2 Growth factor probability density function (PDF) for 50nm、110nm、238nm particles exposed at 90% relative humidity

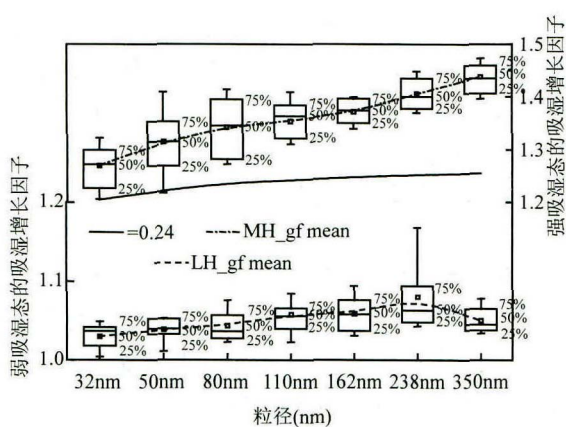


图3 分档气溶胶在强、弱吸湿态的吸湿增长因子分布  
Fig.3 The growth factor of the more-hygroscopic and the low-hygroscopic group at each dry diameter

图3为观测期间分档气溶胶在强、弱吸湿态的吸湿增长因子分布,图中实线为 $\varepsilon_{AS}=0.24$ ,认为干粒径越大的粒子中含有越多的具有较强吸湿性的可溶性无机盐,相比于华北平原的观测结果, $\varepsilon_{AS}$ 在爱根核模态和积聚模态的值均较小,这可能与大气中污染物类型不同有关,南京市区的污染物多为汽车尾气和人为活动排放,而在华北平原,因为较多的热电站,因此在大气中会有较多的含硫化合物<sup>[40]</sup>,如硫酸铵,并通过凝结核效应使爱根核粒子的吸湿性增强.同时由于观测期间风速较小,所以该区域的粒子构成受到远距离输送的影响较小,同样,较小的风速也限制了污染物的扩散,使其更易于积累,因而吸湿性的表现也多由粒子间相互碰并导致化学成分和混合状态发生变化所致.其混合方式相比于2012年夏季在南京信息工程大学的观测结果更趋向于内混状态.

由图4可见,随着粒径的增长,强吸湿态的粒子个数有逐渐增大的趋势,这与Massling等<sup>[15]</sup>的研究结果相一致.由于大量汽车尾气和人为活动排放多为小粒子,并且成分多为黑碳及不可溶有机物等弱吸湿类,因此在小于100nm的爱根核模态中,弱吸湿颗粒物占了更大的比例.同时,发现32nm粒子在强吸湿态个数的标准差最大,表明其日变化最大,可能原因是由于光化学反应活跃导致中午时刻的细粒子数目增加,这是除汽车尾气和人为活动外产生细粒子的又一个主要源.同

时,认为这些由气粒转化生成的二次气溶胶(SOA)对弱吸湿部分也具有一定的贡献,这也是弱吸湿态粒子个数有较高比例并具有较大日变化的部分原因,因为环境大气中一次气溶胶和二次气溶胶都具有有明显的日变化特征.

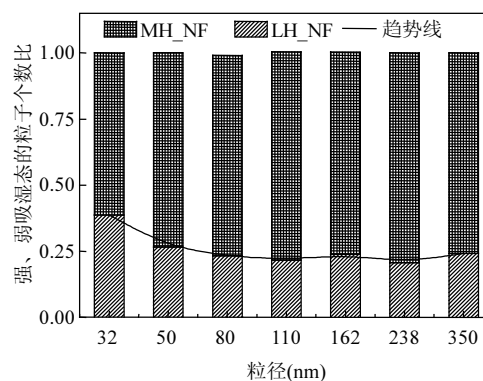


图4 分档气溶胶在强、弱吸湿态的数目比例  
Fig.4 The number fraction of the more-hygroscopic and the low-hygroscopic group at each dry diameter

通过研究80nm粒子在中午时刻和傍晚下班时刻的吸湿增长因子,发现中午时刻的GF\_mean要高于傍晚,这可能是由于中午受到温度以及光照的影响,环境气溶胶的组分发生改变,导致吸湿性组分增多,从而影响其吸湿增长因子,而傍晚时刻由于处于下班高峰期,受到机动车排放的影响,并根据先前对机动车尾气吸湿性的实验室研究,发现柴油车及汽油车吸湿性为近憎水性,生长因子在1.0左右<sup>[7]</sup>,因此影响了气溶胶的吸湿性.此外,王轩等<sup>[7]</sup>研究中也发现处于相对较强吸湿性时,硝酸根、硫酸根和钾离子的相对比例要高于低吸湿性的,而铝离子、铵盐以及硅酸根的相对比例则较低.并且大气中铝离子以及硅酸盐多来自扬尘<sup>[41]</sup>,大气中的硫酸盐和硝酸盐可能来源于及机动车的排放.铝离子可以看作是气溶胶一次排放组分,而硫酸盐和硝酸盐则多为二次粒子.因此影响环境气溶胶吸湿性的主要成分中,硫酸盐和硝酸盐类是增强吸湿性的,而来自扬尘的铝离子和硅酸盐则是降低吸湿性的.

### 2.3 CCN谱日变化特征

通过对CCN数浓度在不同过饱和度下的观

测及分析,将进一步解释夏季南京市气溶胶粒子的构成特点和变化特征.观测期间较高的气溶胶数浓度( $N_{PM_{2.5}}=2466.05\pm 967.65\text{cm}^{-3}$ )导致了较高的 CCN 数浓度,图 5 为观测期间不同过饱和度下 CCN 数浓度的日变化趋势, $N_{CCN}$  随过饱和度的增加而增加,其中最高的 CCN 数浓度(SS=0.8%) 达到  $20849.84\text{cm}^{-3}$ ,最低为 (SS=0.2%)  $2181.05\text{cm}^{-3}$ .整个观测期间,4 个过饱和度下 (0.2%、0.4%、0.6%和 0.8%) 的 CCN 数浓度平均值和标准差分别为  $(2524\pm 181)$ ,  $(8367\pm 628)$ ,  $(13776\pm 1047)$ ,  $(18278\pm 1469)\text{cm}^{-3}$ .表 2 总结了近年来我国使用 DMT- CCNC 在各地区的观测结

果,天气条件均为晴天.其中本次南京观测的 CCN 数浓度同石家庄的观测值相当,比武清观测的要低,但比其他沿海区、山区、干旱地区及清洁城市地区的数浓度要高很多.外场观测表明,大部分的 CCN 是自然或人为产生的硫酸盐气溶胶.在大陆,尤其是工业区,工业排放的  $\text{SO}_2$  造成大气中硫酸盐含量的增加,同时,局地污染源和远距离污染源对 S 的贡献也比较大,但沙尘气溶胶由于其本身的不可溶成分不利于 S 在气溶胶中的富集<sup>[28]</sup>.因此南京市区的 CCN 数浓度要低于污染物较多的工业城市,但由于人类活动频繁会使 CCN 数浓度高于其他清洁地区.

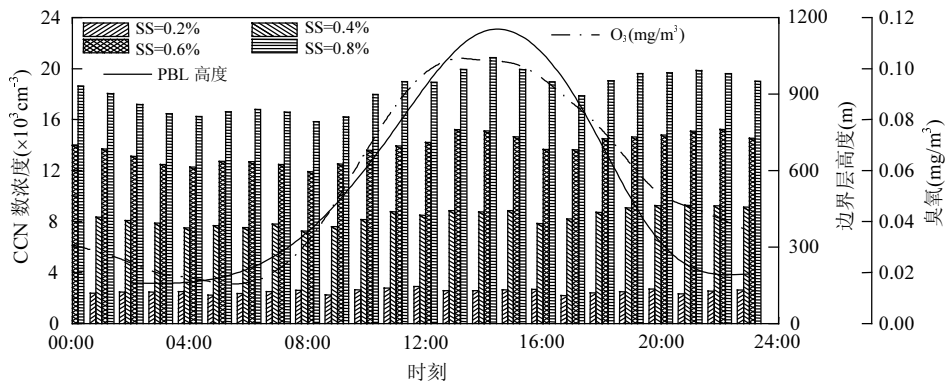


图 5 观测期间 CCN 数浓度日变化趋势

Fig.5 The diurnal variation of the concentration of cloud condensation nuclei (CCN)

表 2 不同地区 CCN 观测情况统计

Table 2 Summary of CCN concentrations measured in different regions in China

时间	地点	最小浓度	最大浓度	平均浓度
2005-07	石家庄	10606(0.5%)	21812(0.5%)	/
2007-07	祁连山	516(0.5%)	2874(0.5%)	/
2007-08	银川	882(0.5%)	11901(0.5%)	/
2007-08	盐池	/	/	1377(0.3%)
2009-11-12	武清	/	32000(1%)	16000(1%) (二级风速)
2010-09-10	泰山	2597(0.7%)	11748(0.7%)	6972(0.7%)
2011-06	黄山	16(0.6%)	2393(0.6%)	975(0.6%)
2013-08	南京	12729(0.6%)	14823(0.6%)	13776(0.6%)

注: ()内数据为过饱和度;/表示缺测

分析指出,导致 CCN 数浓度发生变化的原因

主要有局地排放、夏季光化学反应增强导致的新粒子生成事件、边界层高度日变化导致的气溶胶粒子的扩散和聚集.其中 CCN 数浓度在高过饱和度下出现较为明显的峰值是在中午时刻,表明在该时段内由于太阳辐射增强,并在环境大气中有大量气相前体物存在的前提下,往往会发生新粒子生成事件,生成的新粒子多为粒径较小的细粒子或超细粒子,这部分粒子和吸湿增长成为爱根核模态的部分粒子增加了过饱和度 0.8% 下的 CCN 数浓度.有相关研究同样指出,凝结核 25% 来源于次生源<sup>[42]</sup>,即在大气光化学作用和其他化学过程的作用下,促使大气中的气体成分转化成小的质粒.同时,交通排放呈现出早晚两个高峰,早晨时段的峰值主要是由于交通排放和陆面扬



尘在风速小和高度低的边界层内不易扩散导致,夜间时段由于太阳辐射消失,温度降低,逆温层开始形成,再加之下班高峰期产生的交通排放,使污染物容易在边界层内停留聚集,因此峰值较大.而相比于第2个峰值,第1个峰值虽然也主要由上班高峰期中交通排放造成,但此时太阳辐射逐渐增强,逆温层开始消失,边界层中热力对流加强,混合层快速增长,污染物不易在近地层停留积聚,因此峰值相对较低.

不同过饱和度间的CCN数浓度也存在一个较大的差值,表明该地区粒子的构成主要为集中在爱根核模态的细粒子,并且日变化特征显著,这在讨论对粒子吸湿性的讨论中也有所表述.气象要素对CCN数浓度的影响主要表现为较大风速对污染物的扩散和降水的湿清除作用,从观测期间对风速和降水量的统计结果可以看出,除8月19~23日间偶有短时降水外,其余时间均无明显降水过程,并且观测期间近地层的平均风速仅为 $(1.25 \pm 0.64)\text{m/s}$ ,不利于污染物的扩散,这也是导致CCN数浓度偏高的原因之一.同时,观测到25日清晨出现了一次轻雾过程,对CCN数浓度的影响表现为上、下午的 $N_{\text{CCN}}$ 出现了较为明显的差异,这也验证了在高湿条件下一部分CCN能活化成为云雾滴,即云雾过程对CCN存在清除作用.

#### 2.4 CCN与吸湿增长的闭合

除了通过CCN拟合公式来预测不同过饱和度下的CCN数浓度,还可以通过对吸湿增长的观测来计算CCN数浓度.其理论是通过引入一个单参数 $k$ 来表征粒子的吸湿和活化能力,将实际观测得到的吸湿性参数带入Köhler方程中,即可以计算出不同模态的 $k$ 值,从而得到不同粒径的 $k$ -PDF分布,假定观测设定的各粒径档即为临界干粒径,即可通过公式(8)得到不同过饱和度下各粒径粒子活化所需达到的 $\kappa_{\text{sc}}$ 值:

$$k = 4C_r^3 / 27D_d^3 \ln^2 S_c \quad (8)$$

结合 $k$ -PDF就可以计算出不同粒径粒子在不同过饱和度下的活化率,用Sigmoidal公式对活化率曲线进行拟合,即可得到不同过饱和度下的中值粒径,然后分别选取相同时段下气压空腔气溶胶探头地基型(PCASP-X2)和SMPS大于活

化粒径的数浓度和CCNC直接观测得到的数浓度进行线性拟合,得到如图6a、6b的关系.进一步分析,发现通过吸湿性参数计算的CCN数浓度和实际观测得到的CCN数浓度存在着较好的相关性,即可通过未饱和条件下观测得到的吸湿性参数来预测过饱和条件下的CCN数浓度,但本文中计算的相关系数并不是很理想,其主要原因可能是:(1)通过拟合得到的活化率曲线在判断活化粒径上并不是很准确;(2)测量气溶胶谱的仪器——PCASP-X2和SMPS在不同粒径档上的划分并不细致,因此不能准确找到相对应的活化粒径,进而不能准确计算出大于该活化粒径下的气溶胶数浓度( $N_{\text{CN}}$ ).

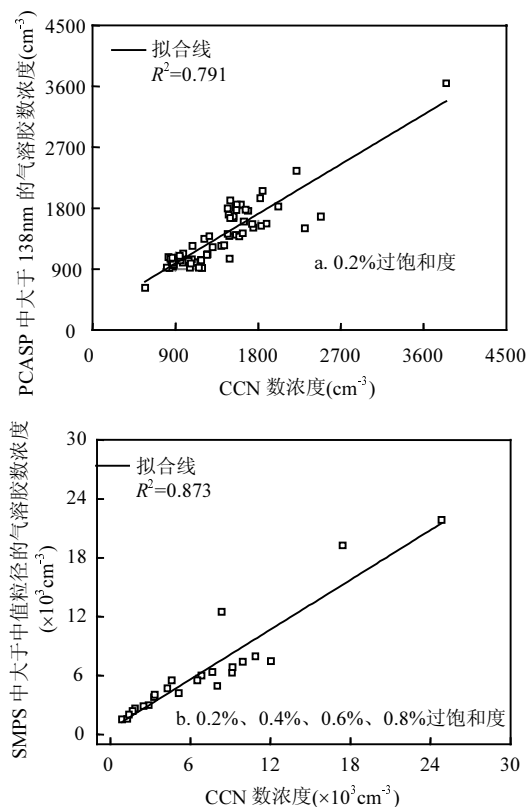


图6 由吸湿性参数结合气溶胶谱计算的 $N_{\text{CCN}}$ 和实际观测的 $N_{\text{CCN}}$ 之间的闭合

Fig.6  $N_{\text{CCN}}$  calculated from hygroscopic parameters combined with aerosol spectrum compared with measured  $N_{\text{CCN}}$

(a)8月22~24日, $N_{\text{CN}}$ 由PCASP提供;(b)8月21~23日, $N_{\text{CN}}$ 由SMPS提供



### 3 结论

3.1 夏季南京市气溶胶粒子的组成主要以细粒子为主,来源多为交通和人为活动排放以及新粒子的生成,其数浓度的日变化主要依赖于局地排放、光化学反应以及边界层高度的变化。

3.2 通过对亚微米级气溶胶吸湿增长因子的观测发现,南京市不溶性物质所占比重较大,尤其是在小于 100nm 的爱根核模态,这部分不溶物主要来源于局地排放,并且认为夏季太阳辐射的增强使得光化学反应活跃,通过气粒转化过程,生成大量的二次气溶胶,这部分气溶胶对粒子整体的吸湿性也有一定的贡献。

3.3 对 CCN 数浓度的日变化分析可以得到,在高过饱和度下表现出明显的日变化趋势,表明粒子的组成多以细粒子为主且易受到不同程度局地排放变化的影响。同时,不同过饱和度下 CCN 数浓度的较大差值及光化学反应会直接产生部分小的质粒这两点也解释了夏季气溶胶粒子在南京市,即典型城市背景下的构成特点。而气象要素对 CCN 数浓度的影响,主要是降水的湿清除作用和风的扩散作用,由于观测期间无明显降水过程,且平均风速较低,致使污染物不易扩散,从而使 CCN 数浓度始终保持在较高的水平。

3.4 通过使用 H-TDMA 观测得到的气溶胶吸湿性参数来计算 CCN 数浓度,并与 CCNC 观测得到的 CCN 数浓度相比较,这种闭合方案通过寇拉理论试图将气溶胶吸湿和活化特性联系在一起。虽然在计算过程中存在着一定的误差,但也表现出了较好的相关性,即用未饱和条件下气溶胶的吸湿性参数可以较好的预测过饱和条件下能够活化成为云凝结核的气溶胶数浓度。

#### 参考文献:

- [1] Gassó S, Hegg D A, Covert D S, et al. Influence of humidity on the aerosol scattering coefficient and its effect on the upwelling radiance during ACE - 2 [J]. *Tellus B*, 2000,52(2):546-567.
- [2] Petters M D, Kreidenweis S M. A single parameter representation of hygroscopic growth and cloud condensation nucleus activity [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2007,7(8):1961-1971.
- [3] Svenningsson B, Rissler J, Swietlicki E, et al. Hygroscopic

- growth and critical supersaturations for mixed aerosol particles of inorganic and organic compounds of atmospheric relevance [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006,6(7):1937-1952.
- [4] Chan H K, Eberl S, Daviskas E, et al. Changes in lung deposition of aerosols due to hygroscopic growth: a fast SPECT study [J]. *Journal of aerosol medicine*, 2002,15(3):307-311.
- [5] Löndahl J, Massling A, Pagels J, et al. Size-resolved respiratory-tract deposition of fine and ultrafine hydrophobic and hygroscopic aerosol particles during rest and exercise [J]. *Inhalation toxicology*, 2007,19(2):109-116.
- [6] Carrico C M, Kreidenweis S M, Malm W C, et al. Hygroscopic growth behavior of a carbon-dominated aerosol in Yosemite National Park [J]. *Atmospheric Environment*, 2005,39(8):1393-1404.
- [7] 王 轩.气溶胶吸湿特性研究 [D]. 北京:中国环境科学研究院, 2010.
- [8] Seinfeld J H, Pandis S N. *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change* [M]. John Wiley & Sons, 2012.
- [9] Wex H, Hennig T, Salma I, et al. Hygroscopic growth and measured and modeled critical super-saturations of an atmospheric HULIS sample [J]. *Geophysical research letters*, 2007,34:2818.
- [10] Gysel M, Crosier J, Topping D O, et al. Closure study between chemical composition and hygroscopic growth of aerosol particles during TORCH2 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2007,7(24):6131-6144.
- [11] Henning S, Ziese M, Kiselev A, et al. Hygroscopic growth and droplet activation of soot particles: uncoated, succinic or sulfuric acid coated [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012,12(10):4525-4537.
- [12] Liu P F, Zhao C S, Göbel T, et al. Hygroscopic properties of aerosol particles at high relative humidity and their diurnal variations in the North China Plain [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011,11(7):3479-3494.
- [13] Lance S, Raatikainen T, Onasch T B, et al. Aerosol mixing state, hygroscopic growth and cloud activation efficiency during MIRAGE 2006 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, 13(9):5049-5062.
- [14] Massling A, Leinert S, Wiedensohler A, et al. Hygroscopic growth of sub-micrometer and one-micrometer aerosol particles measured during ACE-Asia [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2007,7(12):3249-3259.
- [15] Massling A, Stock M, Wehner B, et al. Size segregated water uptake of the urban submicrometer aerosol in Beijing [J]. *Atmospheric Environment*, 2009,43(8):1578-1589.
- [16] Meier J, Wehner B, Massling A, et al. Hygroscopic growth of

- urban aerosol particles in Beijing (China) during wintertime: a comparison of three experimental methods [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009,9(18):6865–6880.
- [17] Mircea M, Facchini M C, Decesari S, et al. Importance of the organic aerosol fraction for modeling aerosol hygroscopic growth and activation: a case study in the Amazon Basin [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2005,5(11):3111–3126.
- [18] Su H, Rose D, Cheng Y F, et al. Hygroscopicity distribution concept for measurement data analysis and modeling of aerosol particle mixing state with regard to hygroscopic growth and CCN activation [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010,10(15):7489–7503.
- [19] Svenningsson B, Rissler J, Swietlicki E, et al. Hygroscopic growth and critical supersaturations for mixed aerosol particles of inorganic and organic compounds of atmospheric relevance [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006,6(7):1937–1952.
- [20] Tan H, Yin Y, Gu X, et al. An Observational Study of the Hygroscopic Properties of Aerosols over the Pearl River Delta Region [J]. *Atmospheric Environment*, 2013,77:817–826.
- [21] Ye X, Ma Z, Hu D, et al. Size-resolved hygroscopicity of submicrometer urban aerosols in Shanghai during wintertime [J]. *Atmospheric Research*, 2011,99(2):353–364.
- [22] Zamora I R, Jacobson M Z. Measuring and modeling the hygroscopic growth of two humic substances in mixed aerosol particles of atmospheric relevance [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013,13(17):8973–8989.
- [23] 吴奕霄,银燕,顾雪松,等.南京北郊大气气溶胶的吸湿性观测研究 [J]. *中国环境科学*, 2014,34(8):1938–1949.
- [24] Baumgardner D, Raga G B, Muhlia A. Evidence for the formation of CCN by photochemical processes in Mexico City [J]. *Atmospheric Environment*, 2004,38(3):357–367.
- [25] Kuwata M, Kondo Y, Miyazaki Y, et al. Cloud condensation nuclei activity at Jeju Island, Korea in spring 2005 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008,8(11):2933–2948.
- [26] Reade L, Jennings S G, McSweeney G. Cloud condensation nuclei measurements at Mace Head, Ireland, over the period 1994–2002 [J]. *Atmospheric research*, 2006,82(3):610–621.
- [27] 石立新,段英.华北地区云凝结核的观测研究 [J]. *气象学报*, 2007,65(4):644–652.
- [28] 岳岩裕,牛生杰,桑建人,等.干旱区云凝结核分布及其影响因子的观测研究 [J]. *中国环境科学*, 2010,30(5):593–598.
- [29] 赵永欣,牛生杰,吕晶晶,等.2007年夏季我国西北地区云凝结核的观测研究 [J]. *高原气象*, 2010,(4):1043–1049.
- [30] 王婷婷.华北地区云凝结核特性研究 [D]. 北京:中国气象科学研究院, 2011.
- [31] 李力,银燕,顾雪松,等.黄山地区不同高度云凝结核的观测分析 [J]. *大气科学*, 2014,38(3):410–420.
- [32] 陈魁,银燕,魏玉香,等.南京大气 PM<sub>2.5</sub> 中碳组分观测分析 [J]. *中国环境科学*, 2010,30(8):1015–1020.
- [33] 史军,崔林丽,贺千山,等.华东雾和霾日数的变化特征及成因分析 [J]. *地理学报*, 2010,65(5):533–542.
- [34] 王珏,孟维宸,张奇漪,等.南京市灰霾期间颗粒物污染的主要影响源识别 [J]. *环境保护科学*, 2012,38(4):6–11.
- [35] Gysel M, McFiggans G B, Coe H. Inversion of tandem differential mobility analyser (TDMA) measurements [J]. *Journal of Aerosol Science*, 2009,40(2):134–151.
- [36] Kulmala M, Vehkamäki H, Petäjä T, et al. Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations [J]. *Journal of Aerosol Science*, 2004,35(2):143–176.
- [37] Swietlicki E, HANSSON H C, Hämeri K, et al. Hygroscopic properties of submicrometer atmospheric aerosol particles measured with H<sup>+</sup> TDMA instruments in various environments—A review [J]. *Tellus B*, 2008,60(3):432–469.
- [38] Chen L Y, Jeng F T, Chen C C, et al. Hygroscopic behavior of atmospheric aerosol in Taipei [J]. *Atmospheric Environment*, 2003,37(15):2069–2075.
- [39] Santarpia J L, Li R, Collins D R. Direct measurement of the hydration state of ambient aerosol populations [J]. *Journal of Geophysical Research:Atmospheres*(1984–2012), 2004,109(D18):18209.
- [40] Zhang X Y, Wang Y Q, Niu T, et al. Atmospheric aerosol compositions in China: spatial/temporal variability, chemical signature, regional haze distribution and comparisons with global aerosols [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012,12(2):779–799.
- [41] 华蕾,郭婧,徐子优,等.北京市主要 PM<sub>10</sub> 排放源成分谱分析 [J]. *中国环境监测*, 2006,(6):64–71.
- [42] Brock J R. Condensational growth of atmospheric atmospheric aerosols [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1972, 39(1):32–36.

**作者简介:** 李琦(1990–),男,内蒙古呼和浩特市人,南京信息工程大学硕士研究生,主要从事气溶胶吸湿和活化特征研究。