

南京北郊大气气溶胶的吸湿性观测研究

吴奕霄¹, 银燕^{1*}, 顾雪松¹, 谭浩波^{1,2}, 汪亚¹ (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.中国气象局广州热带海洋气象研究所, 广东广州 510080)

摘要: 大气气溶胶的吸湿性不仅影响气溶胶的光学特性进而影响大气能见度, 并且影响气溶胶的直接和间接气候效应。本文利用加湿串联差分迁移分析仪 H-TDMA, 于 2012 年 5~7 月在南京地区, 对 40~200nm 大气气溶胶粒子在不同相对湿度下的吸湿增长因子进行了观测研究。统计结果表明: 在 90% 相对湿度下, 颗粒物的吸湿增长因子 GF 多为双峰分布, 分为 GF<1.15 的弱吸湿组分和 GF>1.15 的强吸湿组分。弱吸湿组分的吸湿增长因子(GF_{LH}) 在 1.10~1.14 之间; 对应的强吸湿组分增长因子(GF_{MH}) 范围在 1.47~1.58 之间变化。相同粒径下的离散程度(σ) 强吸湿组大于弱吸湿组, 说明强吸湿组的粒子化学成分更复杂, 异质性更强。相对湿度的变化对粒子吸湿增长的影响与粒子大小及化学组分有关, 爱根核模态和积聚模态粒子在相同的相对湿度下潮解点不同, 硝酸铵和硫酸铵是颗粒物中的主要吸湿成分。对不同天气条件下的气溶胶吸湿性分析, 发现污染期间的吸湿增长因子(GF)和强吸湿组的数目比例(NF_{MH})都高于清洁期间, 这与当时的气象条件以及粒子的内外部混合状态相关。观测还发现气溶胶粒子的吸湿性有明显的日变化特征, 白天光照所引发的光化学反应以及混合层演变而造成粒子的吸湿性较强。机动车尾气排放的黑碳等不吸湿或弱吸湿颗粒物也会因为影响颗粒物的化学成分并进而对气溶胶吸湿性产生影响。

关键词: 大气气溶胶; 吸湿增长; H-TDMA; 南京

中图分类号: X513 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-9623(2014)08-1938-12

An observational study of the hygroscopic properties of aerosols in north suburb of Nanjing. WU Yi-xiao¹, YIN Yan^{1*}, GU Xue-song¹, TAN Hao-bo^{1,2} (1.Key Laboratory for Aerosol-Cloud-Precipitation, China Meteorological Administration, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China; 2.Institute of Tropical and Marine Meteorology, China Meteorological Administration, Guangzhou 510080, China). *China Environmental Science*, 2014,34(8): 1938~1949

Abstract: Aerosol hygroscopicity influences the aerosol optical properties as well as the atmospheric visibility, and hence affects the aerosol direct and indirect climatic effects. In this study, the hygroscopicity of submicron particles in urban Nanjing was studied from May to July 2012. A Humidity Tandem Differential Mobility Analyser (H-TDMA) instrument was applied to measure the hygroscopic growth factor (GF) at 90% relative humidity (RH) for particles with dry diameter between 40~200nm. The statistical results show that, the GFs of the aerosol show a distinct bimodal distribution, and classified into less-hydrophobic (LH) group (GF<1.15) and more-hygroscopic (MH) group (GF>1.15). For less-hydrophobic group, the GF_{LH} was 1.10~1.14, while the GF_{MH} varied between 1.47~1.58 for more-hygroscopic group. The spread of GF-PDF (σ) are higher in more-hygroscopic group than in less-hydrophobic group with the same size. It means that the compositions of MH group are more complex. The change of relative humidity has an effect on particle hygroscopic growth which is associated with particle size and chemical compositions. Aitken nuclei and condensation nuclei have different deliquescence point under the same relative humidity. The main moisture absorption components are ammonium nitrate and ammonium sulfate. The result of the measurement under different weather condition shows that GF and NF_{MH} are bigger in polluted periods than in clean periods. Obvious diurnal variation characteristics were also observed. The hygroscopicity of particles become stronger mainly caused by photochemical reaction and the evolution of the atmospheric mixing layer. The black carbon from automobile exhausts effect the hygroscopicity of aerosol particles by changing the chemical components of aerosol particle.

Key words: ambient particles; hygroscopic growth; H-TDMA; Nanjing

收稿日期: 2013-11-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(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

大气气溶胶是指大气中悬浮的固体和液体颗粒物,它对全球的气候产生重要影响^[1].首先,大气气溶胶可直接吸收以及散射太阳辐射,来影响大气能见度和温度^[2-6];其次,大气气溶胶作为云凝结核(CCN),从而影响云的微观结构、光学性质和生命周期而间接地影响大气辐射平衡^[7-8].再次,由于大气气溶胶具有较大的表面积,其表面对痕量气体的吸附、催化作用和非均相化学反应过程都会影响大气的气相组成和气溶胶本身的化学组分^[9].大气气溶胶具有健康效应,尤其是可吸入气溶胶,可以进入人体相对湿度接近饱和的肺部,并沉积在支气管和肺部,其本身的毒性及其所携带病毒对人体健康造成危害^[10].

气溶胶的吸湿增长是指气溶胶在周围环境相对湿度增加时的吸水能力^[11-12],它是联系气溶胶微物理和化学参数的桥梁和纽带之一,也是气溶胶光学性质的决定性参数之一.颗粒物的吸湿增长特性可以影响颗粒物在大气中的真实尺寸,同时也能改变粒子的光学性质,例如 Fitzgerald^[13], Pan^[14], Yan^[15]等针对城市气溶胶的吸湿性对光学的影响方面做了一些研究.结果表明,在相对湿度从 40%增大到 92%时,城区与郊区监测站点的 $f(\text{RH})$ (光学吸湿增长因子)分别增大;在污染状况下,城区的 $f(\text{RH})$ 比郊区的高,但在清洁状况下,两个地区的结果相似.因此气溶胶吸湿性质在整个大气气溶胶科学研究中处于基础地位.

为了研究大气气溶胶的吸湿性,国外研究人员开发了多种试验观测系统,针对环境气溶胶吸湿性观测的主要有 H-TDMA (Hygroscopic Tandem Differential Mobility Analyzer)^[16],也有使用 H-DMPS(Humidified Differential Mobility Particle Sizer)以及串/并联浊度计等方式.其中 H-TDMA 不仅能测量不同相对湿度下分粒径气溶胶的吸湿增长因子,还能据此推断粒子的混合状态信息,因而被广泛使用.尽管如此,在全球范围内开展城市气溶胶吸湿性的研究并不多,多局限在欧洲^[17-18],美国^[19-20],日本^[21]地区,而且最长持续时间也只有几周.

国内关于利用 H-TDMA 对气溶胶粒子吸湿性的研究很少. Massling 等^[22]报道了北京大气亚

微米颗粒物的吸湿性,指出颗粒物的吸湿性质与颗粒物的粒径大小和污染程度以及季节有关;Eichler 等^[23]人在广东的研究中测定了描述性吸湿增长因子,并用来计算散光系数;谭浩波等^[24]人对珠江三角洲地区气溶胶的吸湿性进行了短期观测实验,阐明了吸湿因子和粒子混合状态之间的关系;叶兴南等^[25]人在上海的实验中观察了两个模态分布的吸湿增长因子.刘鹏飞等^[26]人在天津武清开展的 HaChi 外场试验,观测了 90%~98.5%相对湿度下气溶胶粒子的吸湿增长特性.

长江三角洲是中国典型 4 个灰霾区之一^[27].南京地处长江三角洲,有着典型南方城市夏季高温相对湿度大的特点.经济迅速发展的同时,也伴随着工业废气排放,建筑工地扬尘和机动车尾气排放等环境问题.近 10 几年来,国内学者对南京地区的气溶胶进行了大量的研究,指出南京地区气溶胶污染日趋严重,直径为 0.01~1 μm 的细颗粒物浓度显著增加,并且表现出了明显的日变化特征^[28],但是这些研究中没有给出关于气溶胶吸湿性的报道.在此,本文利用 H-TDMA 系统在 2012 年 5~7 月对南京地区气溶胶吸湿增长进行观测.从对比分档粒径的吸湿增长因子、研究不同相对湿度下的变化趋势以及不同天气条件对吸湿性的影响等方面来深入探索南京气溶胶的吸湿特性.

1 实验设置与数据处理方法

1.1 实验地点

选取 2012 年 5 月 10 日到 7 月 6 日之间的观测数据,观测点设在南京北郊的南京信息工程大学气象楼 12 楼(北纬 32°20'7",东经 118°7'17",海拔高度 60m).在其东北和东南方向上分布有南京钢铁集团、扬子石化等大型化工企业,工业污染比较严重,再加上紧邻交通要道宁六公路,该地区空气质量具有一定的污染区域代表性.

1.2 仪器介绍

主要仪器为中国气象局广州热带海洋气象研究所自主搭建的 H-TDMA 系统^[29],用于观测气溶胶粒子谱分布、分粒径吸湿增长因子以及混

合状态.

H-TDMA 的核心部件是两台 DMA 和两台 CPC 以及中间的加湿控温装置.观测期间,H-TDMA 置于室内,室内气温保持在 25℃,仪器箱内温度设为 28℃.试验流程如图 2 所示,气溶胶样流先通过膜渗透式干燥器干燥至相对湿度 (RH)<10%,继而通过双极充电器使气溶胶粒子辐射带电随后进入 DMA1.DMA1 通过改变电压来筛选出单一粒径分布的粒子,筛选出来的粒子分成数浓度相同的两部分,一部分进入 CPC1 统计数浓度,另外一部分粒子,再经过膜渗透式加湿装置加湿至 RH=90%.加湿之后的气流进入 DMA2 后通过对粒子的扫描来选取和分离粒子,最终进入 CPC2 来统计粒子尺度分布.这个尺度分布(常以离散度来表示其特征)包含了关于粒子组分的信息.为了确保粒子保持在一个稳定的湿度环境下,温度和湿度控制模块贯穿于整个系统.H-TDMA 系统还包括其他配件部分,例如一个真空泵,用来产生气溶胶样品收集所需的吸力,被摆放在管道末端.一个自动的球阀用来改变气流的方向,一个定量阀自动调整气流的体积,还有一个软件包同时控制系统和数据的采集.



图 1 观测地点
Fig.1 Measurement site

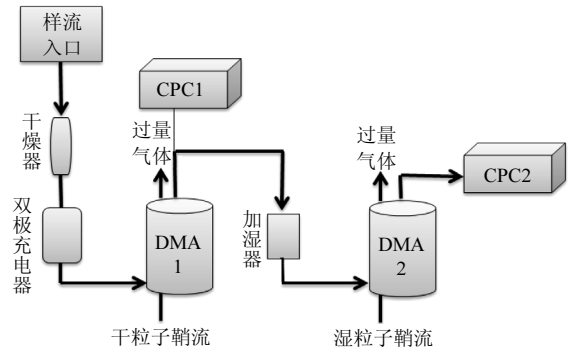


图 2 H-TDMA 系统构造
Fig.2 H-TDMA system diagram

1.3 数据处理方法

气溶胶的吸湿增长因子(GF)定义为在设定好的相对湿度下吸湿后的粒子直径与干粒子直径之比:

$$GF = d_w / d_d \tag{1}$$

式中: d_w 表示吸湿后粒子直径; d_d 为干粒子直径.通过 H-TDMA 测量获得的数据来分析不同吸湿模态吸湿增长因子的特点以及各模态的数目比例.由于两个 DMA 在选择粒子的粒径范围时有一定的差距,所以直接观测得到的 GF 的测量分布函数(MDF)并不是真正的吸湿增长因子的概率分布密度(PDF),需要利用 MDF 通过数据反演来得到真实的 GF-PDF.

常用的反演算法有两种,一是 Stolzenburg 等^[30]设计的 TDMAfit 算法.这种算法假设 GF-PDF 由 2~3 个正态分布的模态组成,其反演质量依赖于模态参数初始值的给定.此算法在假设每种粒子遵从高斯分布、化学组分不同的条件下,可以有效的反演多种具有不同吸湿特性粒子的 GF-PDF.但在迭代计算过程中,对于吸湿特性相近的 2 种粒子有时会出现不收敛现象,这时就需要调整初始猜想值.另一套算法是 Gysel^[31]设计的 TDMAinv 反演算法.在 TDMAinv 反演算法中,GF-PDF 被假设成在一个 GF 坐标下等间隔划分的分段线性函数,该函数经过 TDMA 系统的积分变换之后可以得到和 MDF 有最小残差的分布函数,就是作者所认为的真实 GF-PDF.TDMAinv 算法无需给出最优优化算法的初始值,迭代计算有良好的收敛性,因而适合处理大量的观测数据.本文

使用 TDMAfit 算法,通过对数正态分布拟合 GF-PDF,并使用软件编程实现了对初值的自动调整、错误拟合参数的判别以及湿度校正等功能.以 $c(g)$ 表示 GF-PDF,对其归一化后有 $\int c(g)dg=1$, 式中 g 代表 GF.为方便 TDMAFit 和 TDMAInv 的结果分析,Gysel 给出如下常用统计量:

$$g_{\text{mean}} = \int_0^1 gc(g)dg \quad (2)$$

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

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

$$\varepsilon_{\text{AS}} = \frac{\text{GF}^3 - 1}{\text{GF}_{\text{AS}}^3 - 1} \quad (5)$$

式(2)~式(5)中: g_{mean} 、 σ (即表格中的半宽)、 $N^{a,b}$ 分别表示等效粒径平均 GF、GF 标准差和 $a < \text{GF} < b$

的粒子数比例.对于不同反演方式得到的 GF-PDF,上述统计量都可以由概率谱分布计算得到. ε 是可溶性物质体积比,GF_{AS} 是指在相对湿度为 90%时直径为 100nm 纯硫酸铵粒子的吸湿增长因子.因为开尔文效应使得相同化学组分的粒子的 GF 随着尺寸的变小而变小,所以 ε 常被用来界定不同的吸湿模态^[32].因为弱吸湿与非吸湿的 GF 峰值比较接近,从观测结果上较难直接区分;而且从物理意义上讲,弱吸湿粒子更多属于一种粒子老化的过渡阶段,具有明显日变化特征^[33].所以本文将非吸湿和弱吸湿模态统一划分为弱吸湿模态.以 $\varepsilon = 0.135$ (GF=1.15)为界限,当 $\varepsilon < 0.135$ (GF<1.15)时为弱吸湿组,说明此时硫酸铵含量很低,吸湿性较弱.当 $\varepsilon > 0.135$ (GF>1.15)时为强吸湿组.

2 结果分析

2.1 气象条件概况

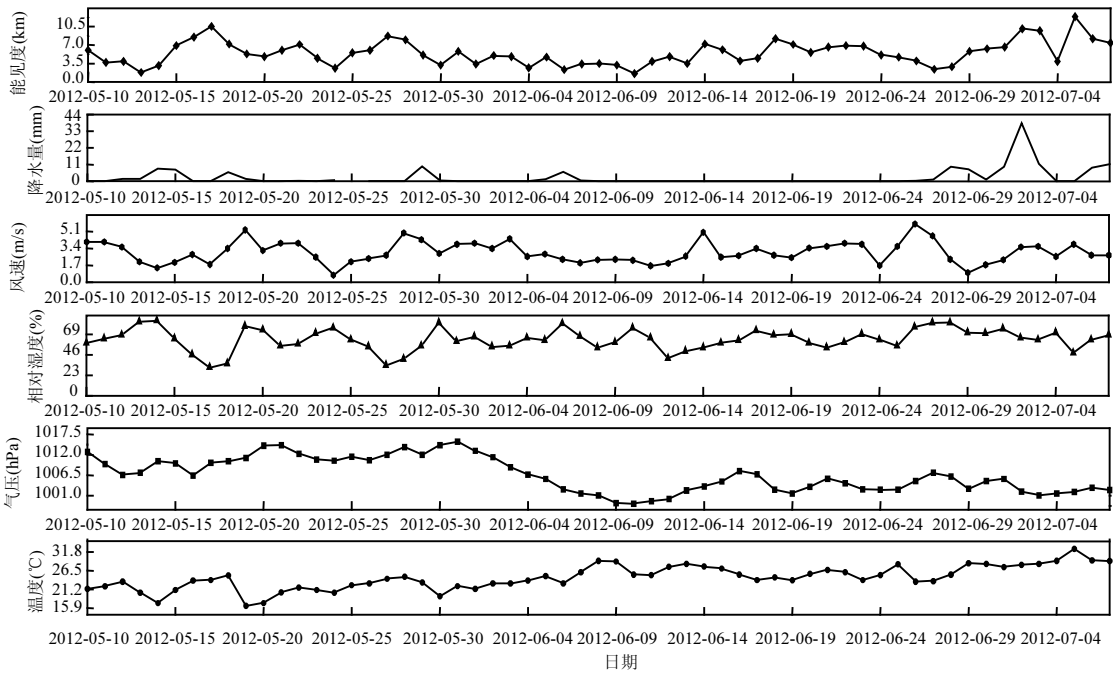


图 3 观测期间气象要素变化情况

Fig.3 Meteorological conditions over the whole observational period

观测实验开始于 2012 年 5 月 10 日,结束于 7 月 6 日.期间在 5 月 17 日~20 日,6 月 22 日~23 日以及 6 月 26 日~28 日有 3 次缺测.图 3 给出了观

测期间各气象要素的变化情况.可以看出,观测期间 5 月 30 日之后气压有明显的降低,温度开始持续升高,除了 7 月 2 日外基本无大的降水,能见度

在 6 月 9~10 日达到观测期间的最低值,这与那 2d 秸秆焚烧活动有关.根据南京市环境监测中心站的数据,从 9 日晚上 6:00 开始,全市各个监测点的可吸入颗粒物 PM_{10} 开始迅速上升,晚上 8:00 PM_{10} 达到 $478\mu\text{g}/\text{m}^3$,为重度污染级别.到了 10 日下午 13:00 左右,各个监测点的 PM_{10} 监测浓度也超过 $300\mu\text{g}/\text{m}^3$, $PM_{2.5}$ 浓度最高值达到 $400\mu\text{g}/\text{m}^3$.

2.2 不同粒径粒子的吸湿增长特征

通常大陆地区亚微米气溶胶在吸湿增长后所呈现的不是一个连续的谱分布,而是多呈现单峰和双峰分布的吸湿现象^[34-37].吸湿性气溶胶大部分为硫酸盐、硝酸盐和铵盐等无机成分以及部分有机酸等吸湿性有机物^[38].多数情况下,实际观测到的颗粒物的吸湿性往往会小于由气溶胶中主要无机离子组成的完全可溶性颗粒物.这是因为这些大气气溶胶中包含有吸湿性较弱的或者是不溶于水的化学组分.从表中可以看出,等效直径为 40,80, 110,150,200nm 的 GF_{LH} 分别为 1.14,1.14, 1.13, 1.12,1.10;对应粒径的 GF_{MH} 分别为 1.47, 1.48, 1.51,1.55,1.58.强吸湿组的数目比例(NF_{MH})随着粒径由 40 到 200 的增大也从 0.71 增加到了 0.78.对于 GF_{LH} 来说,由于非吸湿和弱吸湿性物质多是黑炭和不溶以及部分可溶有机物组成,同时有机物在小粒径的气溶胶中所占的比例较多^[39],因此 GF_{LH} 随着粒径的增大而减

小. GF_{MH} 随着粒径的增大明显上升,这是由于可溶性无机盐随着粒子粒径的增大所占的比例也在增大.因为机动车排放的黑炭多集中在爱根核模态,且有机物也多集中在小颗粒物上,所以随着粒径的增大, NF_{LH} 则会不断减小;而对于 NF_{MH} 来说,粒径增大的过程伴随着气溶胶的老化以及可吸湿性物质的增加,并且积聚模态的粒子中可溶性比例大于爱根核模态,所以积聚模态的 NF_{MH} 大于爱根核模态.这也同之前 Aichert 等^[40]给出的华北平原颗粒物吸湿性的试验结论相吻合,粒径超过 100nm 的积聚模态粒子吸湿性远大于粒径小于 100nm 的爱根核模态粒子,而且通过化学分析确定积聚模态颗粒物的 GF 与颗粒物中硫酸盐离子含量呈显著相关.气溶胶粒子的混合状态较为复杂,可以是单个粒子中有不同成分的,为内混合.也可以是每个粒子含有单一成分,但粒子群体有不同化学成分构成,即外部混合.可以从表格中看出 40、80、110、150 和 200nm 粒径的强吸湿组 σ 分别为 0.5、0.51、0.54、0.56 和 0.54.相同粒径下的弱吸湿组的 σ 分别为 0.53、0.52、0.56、0.61 和 0.63.两者对比发现强吸湿组的 σ 大于弱吸湿组值,说明强吸湿模态的粒子,异质性更明显.相同吸湿模态下,积聚模态粒子的 σ 大于爱根核模态,也说明积聚模态的粒子化学成分分布较分散,外部混合明显.

表 1 南京地区气溶胶吸湿增长特性观测统计结果

Table 1 Summary of the H-TDMA Observations of Aerosol Hygroscopic Properties Made at Nanjing over the whole observation

组别	项目	粒径(nm)				
		40	80	110	150	200
	样本次数	2250	2397	2488	2510	2460
弱吸湿组	数目比例(NF)	0.29±0.158	0.23±0.141	0.23±0.122	0.22±0.112	0.22±0.105
	吸湿增长因子(GF)	1.14±0.095	1.14±0.098	1.13±0.097	1.12±0.091	1.10±0.106
	半宽(σ)	0.05±0.038	0.051±0.033	0.054±0.033	0.056±0.034	0.054±0.035
强吸湿组	数目比例(NF)	0.71±0.161	0.77±0.144	0.77±0.127	0.78±0.112	0.78±0.105
	吸湿增长因子(GF)	1.47±0.079	1.48±0.053	1.51±0.054	1.55±0.056	1.58±0.051
	半宽(σ)	0.053±0.027	0.052±0.02	0.056±0.021	0.061±0.02	0.063±0.018
	平均 GF(g_{mean})	1.39±0.079	1.41±0.056	1.44±0.056	1.47±0.061	1.49±0.058
	平均半宽(σ)	0.138±0.034	0.138±0.028	0.154±0.026	0.172±0.026	0.186±0.026

表 2 将本文与中国其他几个典型的污染城市的气溶胶吸湿增长因子做了对比.北京和武

清的观测结果值很近似,因为两地地理位置较近,污染背景类似.北京、武清和上海三地的 GF

比其他城市要高,根据文献[41]报道因为这些超大城市的主要空气污染源是颗粒物污染.上海地区观测时期风向主要为东南风,来自东海的气团相比于内陆气团,化学成分中所包含的海盐粒子更多,粒径更大且吸湿性更强,所以上海地区的 GF 高于其他城市.相比与其他大城市,南京大气气溶胶吸湿增长因子略低一些,首先因为南京较其他城市相比规模稍小,人口分布没有以上几个超大城市密集,导致人为活动排放的污染源较超大城市少;其次可能是由于南京夏季主导风向为东风和东南风,来自南方的气团相对较干净一些[42].武清地区的观测中也涉及到了关于半宽 σ 的观测,50、100、200nm 粒子的平均半宽分别为 0.14、0.17 和 0.2.与本文的结果相比较,相同粒径下的平均半宽武清地区均高于南京.这也说明了武清的污染物化学成分分布比南京污染物分散.也部分解释了武清地区的吸湿增长因子大于南京的原因.南京近年来也面临着严重的空气污染问题,尤其是 $PM_{2.5}$ 污染严重,超标率很高[43].南京北郊因为临近大厂工业区,受到周围大型钢铁化工企业排放的污染物的影响,细粒子污染十分严重,导致霾天气增加[44].有报道称[45],北京、上海、广州、南京等城市的黑碳气溶胶数量在迅速增长,这也与交通状况密不可分.这些地区近年来机动车数量急剧上升,汽车尾气的排放是细粒子的主要来源,对气溶胶的吸湿性造成影响.

表 2 中国各地区气溶胶吸湿性对比

Table 2 Comparison of aerosol hygroscopicity in different observations in China

城市	粒径(nm)				
	30	50	80	150	200
北京 ^[22]	1.26	1.39	1.43	1.51	1.58(250)
武清 ^[26]		1.39	1.48	1.54	1.57(250)
上海 ^[25]	1.31	1.42	1.50	1.54	1.57
广州 ^[23-24]		1.45	1.48	1.51	1.54(250)
		1.34(40)	1.37	1.41	1.43
南京(本研究)		1.39(40)	1.41	1.47	1.49

注:()内数据为粒子直径

2.3 不同相对湿度下分档粒子吸湿增长因子

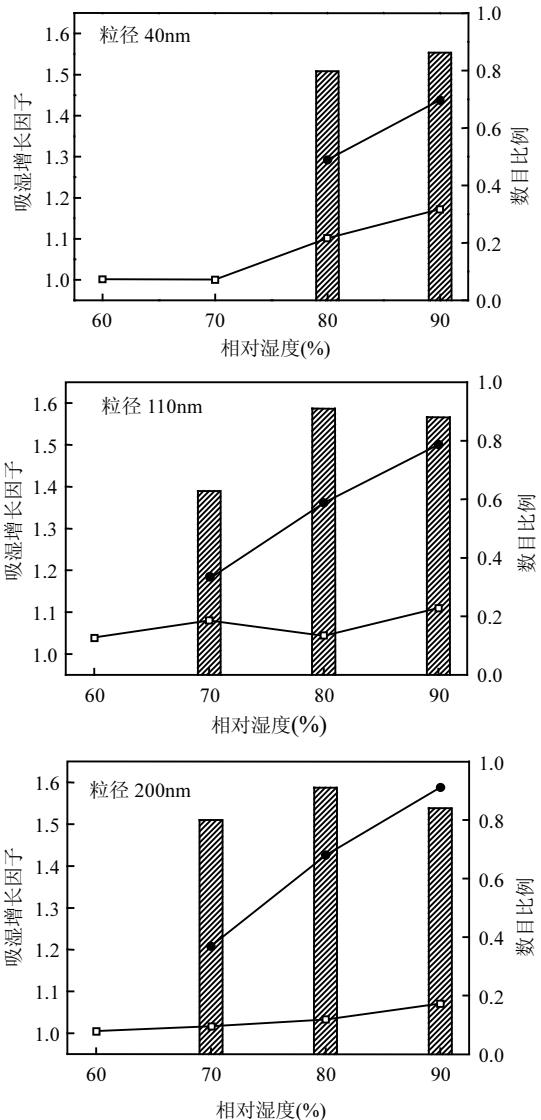


图 4 不同相对湿度下 40,110,200nm 的吸湿增长因子和数目比例变化

Fig.4 Variations of the hygroscopic growth factor and the number fraction of 40,110,200nm particles against RH

□-弱吸湿组 ○-强吸湿组 ■ 数目比例

为了研究相对湿度对吸湿增长现象的影响,在7月6号进行了不同相对湿度下分档粒子吸湿增长变化的实验.图 4 中所示为 40nm 粒子在 60%、70%、80%和 90%的相对湿度下 GF 以及 NF_{MH} 的分布.40nm 粒子在低于 70%的相对湿度下 GF 在 1.0 左右,说明此时还没有发生潮解现象.当相对湿度增大到 70%和 80%之间,可以看到一

个明显的增长现象, GF_{LH} 由 1.0 迅速上升到 1.1. 在相对湿度大于 80% 之后, GF 继续变大, 而且呈现出双峰分布, GF_{MH} 出现且随着相对湿度的变大也在增长. 在 80% 相对湿度之后, 40nm 粒子的 GF_{MH} 从 1.3 增长到了 1.44, 同时图 4(a) 右侧显示的 NF_{MH} 值也很好的说明了这一快速增长现象. 有学者应用 H-TDMA 系统对 50nm 和 100nm 的 $(NH_4)_2SO_4$ 气溶胶进行吸湿性观测, 发现其潮解点为 $80\% \pm 2\%$ ^[46]. 因此, 80% 相对湿度之后对于吸湿增长贡献最大的就是硫酸铵盐. 110nm 和 200nm 与 40nm 粒子所呈现的变化不同. 如图 4 在相对湿度为 70% 的时候, 110nm 和 200nm 的粒子就已经发生了吸湿增长现象, GF_{MH} 伴随着相对湿度的增加而不断增大. 当相对湿度大于 70% 后, 可以看出, 部分 110nm 的粒子的 GF_{LH} 有轻微的波动, 而 GF_{MH} 持续的增大. 积聚模态中 110nm 粒子在 70% 相对湿度下的 NF_{MH} 为 0.63, 200nm 粒子的 NF_{MH} 为 0.8, 从形态上分析这说明在相同的相对湿度下, 尺寸大的粒子中可溶性体积分数更大, 所以吸湿性更强^[47]. 从整体趋势来看, 当粒子达到潮解点之后, 随着相对湿度的增加, 强吸湿模态粒子的 GF 不断增长.

2.4 吸湿增长因子的日变化

图 5 给出了不同粒径的 GF_{MH} , GF_{LH} , g_{mean} , NF_{MH} , σ , σ_{MH} , σ_{LH} 在观测期间的平均日变化. 从图 5(a) 可以看出 GF_{MH} 的趋势很平稳, 没有明显的日变化; GF_{LH} 日变化比较剧烈, 在 10:00~16:00 间平均值较大, 在爱根核模态中这种趋势更加明显. 可能是粒子表面的弱吸湿物质在大气中发生了光化学反应^[48], 表面吸附和凝结了光化学的产物例如有机酸、硫酸盐和硝酸盐等物质^[49], 这些物质有一定吸湿性. 同时这时段太阳辐射增强, 逆温结构被破坏, 大气对流运动逐渐加强, 黑碳气溶胶浓度不断下降^[50]. 从而可以看到弱吸湿性向强吸湿性转换的一个过程, 这同之前 Väkevä 等^[51] 研究结果一致. 其次, 本时段内的边界层对流活动明显, 对流运动会把上层老化的气溶胶带到近地面. 从图中还可以看出 g_{LH} 在 8:00 和 18:00 达到一天的谷值, 这一变化趋势与 Massling 等^[47] 在德国莱比锡一个接近交通源的

采样点得到的结果类似. 这 2 个时段是一天中的上下班高峰期, 由于观测地点紧挨着交通要道, 这一现象主要是由于机动车尾气排放出来较多的黑碳等弱吸湿或者不吸湿的物质造成的^[52], Tan 等^[24] 在广州的实验中利用黑碳仪和 H-TDMA 系统结合观测得到了相同的结论. 图 5(b) 中 g_{mean} 的日变化总体趋势比较平稳, 从图中可以看出凌晨和正午时段的 g_{mean} 较高, 凌晨时段的吸湿性增强是因为夜间的非均相反应生成的硝酸铵吸附在了较大颗粒物上^[53], 造成了夜间的吸湿增长因子变大; 而硝酸铵又不稳定, 在白天日出时又挥发成了气相从而脱离了颗粒物, 如图所示日出之后 g_{mean} 有所减小. 在 20:00 达到的谷值可能与交通排放的黑碳粒子的积聚沉淀以及边界层活动减弱有关. 如图 5(c) 所示, 40nm 的 NF_{MH} 变化比较剧烈, 分别在 7:00 和 16:00 开始有两次明显的下降, 直到 13:00 和 21:00 达到谷值, 正午至下午则处于上升期, 其余时间基本保持在 0.72 左右. 其余各粒径的 NF_{MH} 全天只有轻微变化并且趋势较为一致, 在 16 点前后达到最大值. 同时, NF_{MH} 的日变化也相应地解释了 g_{mean} 的变化, 说明白天粒子的 g_{mean} 由于 NF_{MH} 的升高而加大. 40nm 和 80nm 的 NF_{MH} 日变化特征较其它大粒径明显, 说明埃根模态粒子的吸湿性受排放的黑碳、一次有机碳、二次有机碳等非、弱吸湿粒子影响最大, 此类物质排放或生成较多的时段爱根核模态粒子 NF_{MH} 所占比例减小. 图 5(d) 是 GF -PDF 的离散程度 (σ) 日变化, 可看出白天各粒径的异质性较低, 化学成分更趋于集中, 外部混合程度较低. 图 5(e) 分别给出了 40nm 和 200nm, 弱吸湿模态 σ_{LH} (虚线) 和强吸湿模态 σ_{MH} (实线) 的离散程度. 两个粒子的强吸湿模态半宽变化幅度都小于弱吸湿模态的, 尤其是 200nm 粒子的强吸湿模态, 基本都维持在 0.06 上下. 40nm 粒子的波动稍大, 但是基本都是低于 200nm 粒子. 这说明粒径大的粒子的离散程度大于粒径小的粒子, 大粒径的颗粒所包含的化学成分更复杂. 40nm 和 200nm 的弱吸湿模态的粒子异质性与强吸湿模态的变化差别不大, 在白天时段异质性较弱, 夜间离散程度较大, 异质性较强, 这说明

白天不同大小的粒子包含的化学成分分布更均匀,分散程度较小.而夜间不吸湿及弱吸湿物质 的新鲜排放^[54-55],使得与其他吸湿性粒子的外部混合状态明显.

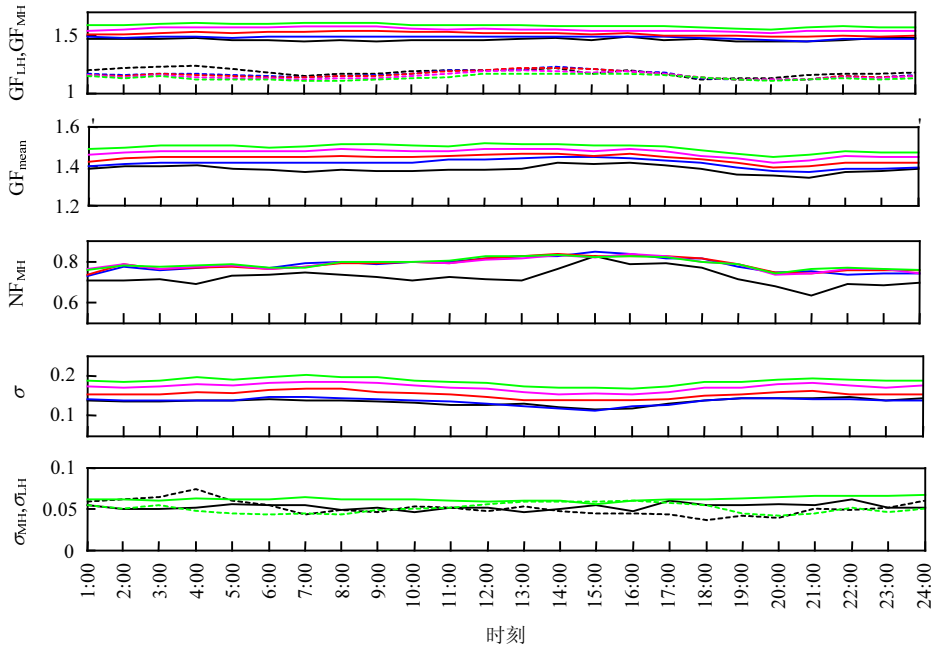


图 5 不同粒径的 GF_{MH} , GF_{LH} , g_{mean} , NF_{MH} , σ , σ_{MH} (实线), σ_{LH} (虚线) 的平均日变化
Fig.5 Average diurnal variations of hygroscopic parameters for different particle diameters

— 40nm — 80nm — 110nm — 150nm — 200nm

2.5 不同天气条件对吸湿性的影响

为了进一步分析不同天气条件对于气溶胶粒子吸湿性的影响,结合基本气象要素,以及图 6 显示的气溶胶粒子数浓度、 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 的数据(6 月 18 日之后仪器故障无观测数据).选择 6 月 9~15 日作为研究对象.6 月 9~10 日江苏、安徽、河南等地有焚烧秸秆现象,在短时间之内空气质量迅速下降,6 月 9 日夜间,本文观测到的瞬时浓度超过 $1000\mu g/m^3$,属于严重污染.这 2d 的平均风速小于 $2.5m/s$,又是入夏以来最高温,伴随着低压,非常不利于污染物扩散,而且相对湿度较高,污染物粒子很容易和空气中水分结合形成雾霾,所以本文将这两日定为污染时段.6 月 14~15 日温度开始下降,平均风速为 $6.7m/s$,气象条件利于污染物扩散,能见度是观测过程中相对较高的,所以将这两日定为清洁时段.结合污染时段和清洁时段气溶胶 g_{mean} 和 NF_{MH} 的变化图,可以看出,污染时

段的 g_{mean} 和 NF_{MH} 值比清洁时段间要大,说明静风高温条件下,污染性气体和颗粒物均不易扩散,气溶胶颗粒可以有更丰富的老化时间,导致粒子中含有吸湿性物质的比例更高所以 g_{mean} 较大,又因为受到新排放粒子和已老化粒子的共同影响,所以吸湿性的变化也较大.然而清洁期间东风强度大,粒子(尤其是积聚模态的粒子)化学成分则较为一致,且粒子的老化程度较低,其中含有的吸湿性成分也比较少.

除了局地排放的污染物通过大气光化学反应新生成的物质会对颗粒物造成影响,气溶胶的远距离输送也会对南京地区的大气污染有一定的影响.结合 6 月 9 日和 10 日气团的后向轨迹图可以看出,污染气团主要来源于西方和西南方向,与安徽河南地区大面积焚烧秸秆所导致的污染气团有关.从污染时段和清洁时段的 g_{mean} 对比可以看出,污染时段各粒径气溶胶的吸湿性都大于

清洁时段,特别是对于爱根核模态粒子来说,污染时段 40nm 颗粒的 g_{mean} 是 1.41 而同粒径下清洁时段是 1.33,这是由于当天秸秆焚烧生成的新粒子较多,气象条件不利于扩散导致粒子累积老化,吸湿性增强.从图 8 中的数目比例也可以看出,污染期间的 NF_{MH} 也大于清洁时期,40~200nm 粒子的 NF_{MH} 一直在 0.73 左右变化.相同粒径清洁时期的 NF_{MH} 在 40nm 的时候只有 0.35,随后 80nm 上升到 0.66,110nm 和 150nm 都为 0.69,在 200nm

时上升到 0.72.这说明由于局地排放的小粒子累积并且和周围积聚模态粒子结合增强吸湿性,还有来自西南方向的污染气团的远距离输送,带来了更多老化了的粒子,这些颗粒在传输的过程中表面会吸附更多的硫酸盐,硝酸盐和铵盐等化学物质,使得积聚模态的粒子有强烈的外部混合现象,并且吸湿行为增强.同时也可以看出,污染物的远距离输送对于小粒径的粒子吸湿性影响比较大.

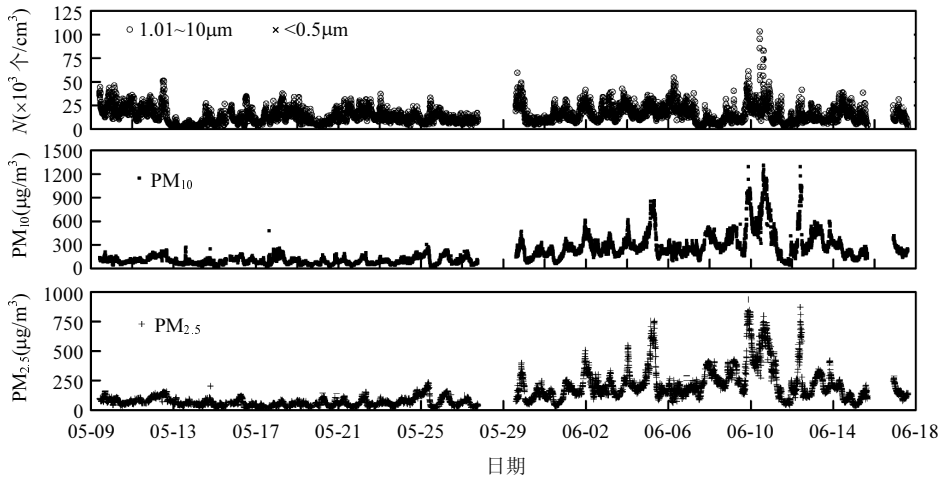


图 6 5月9日到6月18日 $PM_{2.5}$ 、 PM_{10} 和气溶胶数浓度

Fig.6 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ and Aerosol total number concentration from May 9–June 18

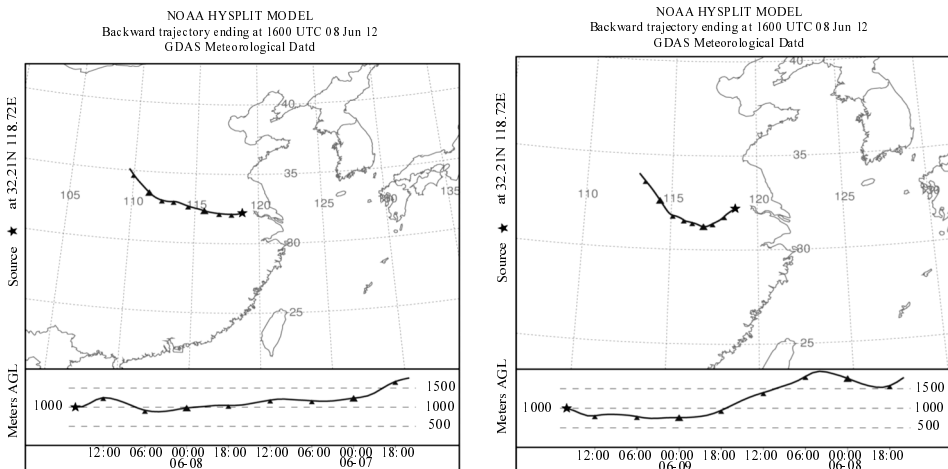


图 7 6月9日和6月10日气团后向轨迹

Fig.7 Air mass backward trajectories for June 9 and June 10

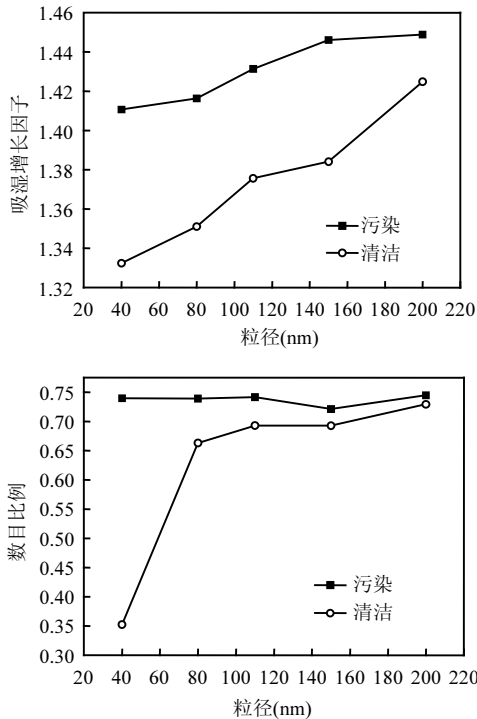


图 8 污染时段(6月9~10日)和清洁时段(6月14~15日)的 g_{mean} 和 NF_{MH} 对比

Fig.8 Comparisons of g_{mean} and NF_{MH} during Polluted Period (June 9-10) and Clean Period (June 14-15)

3 结论

3.1 观测到在 90%相对湿度下大部分颗粒物的 GF-PDF 都呈双模态分布.直径 40~200nm 的粒子的 GF_{LH} 在 1.10~1.14 左右,对应直径的 GF_{MH} 在 1.47~1.58 之间变化. NF_{MH} 随着粒径由 40 到 200 的增大也从 0.71 增加到了 0.78,相同粒径的 σ 对比强吸湿组的大于弱吸湿组的,说明强吸湿模式中粒子化学物质分布更广,异质性更强.相同吸湿模式下,积聚模态粒子的 σ 大于爱根核模态的,说明积聚模态的粒子外部混合更明显.

3.2 在不同相对湿度下气溶胶粒子吸湿增长状况有很大差别,爱根核模粒子在相对湿度低于 70%下几乎不潮解吸湿.积聚模态的粒子在 70%的相对湿度下已经潮解,粒径大的粒子因为包含的可溶性分数多而吸湿性更强.在相对湿度 80%之后对吸湿行为贡献最大的就是硫酸铵盐,并且伴随着相对湿度的增大, GF_{MH} 也持续增大.

3.3 对气溶胶吸湿性日变化进行分析后,得出的结论是: GF_{MH} 日变化趋势不大, GF_{LH} 日变化比较剧烈.白天边界层的对流运动剧烈,湍流将上空老化气溶胶带到地面,强吸湿组数目比例上升.夜间的非均相化学反应生成的硝酸铵吸附在了较大颗粒物上,造成了夜间的 g_{mean} 变大.正午期间 GF_{LH} 较大,是由于中午时分光照强烈,光化学反应生成的产物有一定吸湿性. GF_{LH} 在 8:00 和 18:00 达到了一天的谷值,这一现象是由于早晚上班高峰期机动车尾气排放出来较多的黑碳等弱吸湿或者不吸湿的物质造成的.

3.4 结合基本气象要素和后向轨迹模式分析了不同天气条件下吸湿增长因子的变化.由于秸秆焚烧使得污染时段的 g_{mean} 和 NF_{MH} 值比清洁时段要大,说明高温静风低压条件下,局地排放的和远距离输送来的污染性气团以及颗粒物不易扩散,粒子有更长的时间老化凝聚,颗粒物中所包含的吸湿性化学物质更多,又因为受到新排放粒子和已老化粒子的共同影响,所以吸湿性变化也较大.经历大气老化过程后,粒子转呈内部混合状态.清洁时段东风强度大,气象条件利于污染气团扩散,气团中化学成分则较为一致,以强吸湿性和部分弱吸湿性的粒子为主.

参考文献:

- [1] Seinfeld J H, Pandis S N. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change [M]. John Wiley and Sons, 2012.
- [2] Stott P A, Tett S F B, Jones G S, et al. External control of 20th century temperature by natural and anthropogenic forcings [J]. Science, 2000,290(5499):2133-2137.
- [3] Climate change 2007—the physical science basis: Working group I contribution to the fourth assessment report of the IPCC [M]. Cambridge University Press, 2007.
- [4] Ramanathan V, Crutzen P J, Kiehl J T, et al. Aerosols, climate, and the hydrological cycle [J]. Science, 2001,294(5549):2119-2124.
- [5] Menon S, Genio A D D, Koch D, et al. GCM simulations of the aerosol indirect effect: Sensitivity to cloud parameterization and aerosol burden [J]. Journal of the Atmospheric Sciences, 2002, 59(3):692-713.
- [6] Yu F, Turco R P. Ultrafine aerosol formation via ion-mediated nucleation [J]. Geophysical Research Letters, 2000,27(6):883-

- 886.
- [7] Twomey S. The influence of pollution on the shortwave albedo of clouds [J]. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 1977,34(7): 1149–1152.
- [8] Albrecht B A. Aerosols, cloud microphysics, and fractional cloudiness [J]. *Science*, 1989,245(4923):1227–1230.
- [9] Turšič J, Berner A, Podkrajšek B, et al. Influence of ammonia on sulfate formation under haze conditions [J]. *Atmospheric Environment*, 2004,38(18):2789–2795.
- [10] Broday D M, Georgopoulos P G. Growth and deposition of hygroscopic particulate matter in the human lungs [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2001,34(1):144–159.
- [11] Gasparini R, Li R, Collins D R. Integration of size distributions and size-resolved hygroscopicity measured during the Houston Supersite for compositional categorization of the aerosol [J]. *Atmospheric Environment*, 2004,38(20):3285–3303.
- [12] Liu B Y H, Pui D Y H, Whitby K T, et al. The aerosol mobility chromatograph: a new detector for sulfuric acid aerosols [J]. *Atmospheric Environment* (1967), 1978,12(1):99–104.
- [13] Fitzgerald J W, Hoppel W A, Vietti M A. The size and scattering coefficient of urban aerosol particles at Washington, DC as a function of relative humidity [J]. *Journal of Atmospheric Sciences*, 1982,39:1838–1852.
- [14] Pan X L, Yan P, Tang J, et al. Observational study of influence of aerosol hygroscopic growth on scattering coefficient over rural area near Beijing mega-city [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009,9(19):7519–7530.
- [15] Yan P, Pan X, Tang J, et al. Hygroscopic growth of aerosol scattering coefficient: A comparative analysis between urban and suburban sites at winter in Beijing [J]. *Particuology*, 2009,7(1): 52–60.
- [16] McMurry P H, Litchy M, Huang P F, et al. Elemental composition and morphology of individual particles separated by size and hygroscopicity with the TDMA [J]. *Atmospheric Environment*, 1996,30(1):101–108.
- [17] Ferron G A, Karg E, Busch B, et al. Ambient particles at an urban, semi-urban and rural site in Central Europe: hygroscopic properties [J]. *Atmospheric Environment*, 2005,39(2):343–352.
- [18] Tschiersch J, Busch B, Fogh C L. Measurements of concentration, size distribution and hygroscopicity of Munich winter aerosol [J]. *Journal of Aerosol Science*, 1997,28:S209–S210.
- [19] Zhang X Q, McMurray P H, Hering S V, et al. Mixing characteristics and water content of submicron aerosols measured in Los Angeles and at the Grand Canyon [J]. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 1993,27(10):1593–1607.
- [20] Sakurai H, Fink M A, McMurry P H, et al. Hygroscopicity and volatility of 4–10nm particles during summertime atmospheric nucleation events in urban Atlanta [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012),DOI:10.1029/ 2005JD00-5918, 2005.
- [21] Mochida M, Kuwata M, Miyakawa T, et al. Relationship between hygroscopicity and cloud condensation nuclei activity for urban aerosols in Tokyo [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012), 111(D23),DOI:10.1029/ 2005JD00-6980, 2006.
- [22] 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.
- [23] Eichler H, Cheng Y F, Birmili W, et al. Hygroscopic properties and extinction of aerosol particles at ambient relative humidity in South-Eastern China [J]. *Atmospheric Environment*, 2008,42(25): 6321–6334.
- [24] 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.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] 吴 兑.近十年中国灰霾天气研究综述 [J]. *环境科学学报*, 2012,32(2):257–269.
- [28] 钱 凌,银 燕,童尧青,等.南京北郊大气细颗粒物的粒径分布特征 [J]. *中国环境科学*, 2008,28(1):18–22.
- [29] Tan H, Xu H, Wan Q, et al. Design and Application of an Unattended Multifunctional H-TDMA System [J]. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, doi: 10.1175/JTECH-D-12-00129.1, 2013.
- [30] Stolzenburg M R, McMurry P H. Equations governing single and tandem DMA configurations and a new lognormal approximation to the transfer function [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2008,42(6):421–432.
- [31] 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.
- [32] Rissler J, Vestin A, Swietlicki E, et al. Size distribution and hygroscopic properties of aerosol particles from dry-season biomass burning in Amazonia [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006,6(2):471–491.
- [33] 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.

- [34] Gasparini R, Li R, Collins D R. Integration of size distributions and size-resolved hygroscopicity measured during the Houston Supersite for compositional categorization of the aerosol [J]. *Atmospheric Environment*, 2004,38(20):3285-3303.
- [35] Cocker Iii D R, Whitlock N E, Flagan R C, et al. Hygroscopic properties of Pasadena, California aerosol [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2001,35(2):637-647.
- [36] McMurry P H, Stolzenburg M R. On the sensitivity of particle size to relative humidity for Los Angeles aerosols [J]. *Atmospheric Environment*, 1989,23(2):497-507.
- [37] 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.
- [38] Swietlicki E, HANSSON H C, Hämeri K, et al. Hygroscopic properties of submicrometer atmospheric aerosol particles measured with H-TDMA instruments in various environments-A review [J]. *Tellus B*, 2008,60(3):432-469.
- [39] 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*, 2007,24(7):6131-6144.
- [40] Aichtert P, Birmili W, Nowak A, et al. Hygroscopic growth of tropospheric particle number size distributions over the North China Plain [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984-2012), DOI:10.1029/2008JD010921, 2009.
- [41] Chan C K, Yao X. Air pollution in mega cities in China [J]. *Atmospheric Environment*, 2008,42(1):1-42.
- [42] 沈毅, 王体健, 韩永, 等. 南京近郊主要大气污染物的观测分析研究 [J]. *南京大学学报(自然科学版)*, 2009,45(6):747-756.
- [43] 黄鹂鸣, 王格慧, 王荟, 等. 南京市空气中颗粒物 PM_{10} , $PM_{2.5}$ 污染水平 [J]. *中国环境科学*, 2002,22(4):334-337.
- [44] 童尧青, 银燕, 钱凌, 等. 南京地区霾天气特征分析 [J]. *中国环境科学*, 2007,27(5):584-588.
- [45] Feng Y, Chen Y, Guo H, et al. Characteristics of organic and elemental carbon in $PM_{2.5}$ samples in Shanghai, China [J]. *Atmospheric Research*, 2009,92(4):434-442.
- [46] Badger C L, George I, Griffiths P T, et al. Phase transitions and hygroscopic growth of aerosol particles containing humic acid and mixtures of humic acid and ammonium sulphate [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006,6(3):755-768.
- [47] Massling A, Stock M, Wiedensohler A. Diurnal, weekly, and seasonal variation of hygroscopic properties of submicrometer urban aerosol particles [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39(21):3911-3922.
- [48] Swietlicki E, Zhou J, Berg O H, et al. A closure study of sub-micrometer aerosol particle hygroscopic behaviour [J]. *Atmospheric Research*, 1999,50(3):205-240.
- [49] Khalizov A F, Zhang R, Zhang D, et al. Formation of highly hygroscopic soot aerosols upon internal mixing with sulfuric acid vapor [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984-2012), DOI:10.1029/2008JD010595, 2009.
- [50] 汤莉莉, 祝愿, 牛生杰, 等. 南京北郊大气细粒子中黑碳气溶胶的观测研究 [J]. *环境科学学报*, 2011,31(4):709-716.
- [51] Väkevä M, Kulmala M, Stratmann F, et al. Field measurements of hygroscopic properties and state of mixing of nucleation mode particles [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2002,2(1):55-66.
- [52] Huang X F, Yu J Z, He L Y, et al. Size distribution characteristics of elemental carbon emitted from Chinese vehicles: results of a tunnel study and atmospheric implications [J]. *Environmental science and technology*, 2006,40(17):5355-5360.
- [53] 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.
- [54] Petters M D, Prenni A J, Kreidenweis S M, et al. Chemical aging and the hydrophobic-to-hydrophilic conversion of carbonaceous aerosol [J]. *Geophysical Research Letters*, DOI:10.1029/2006GL027249, 2006.
- [55] Zhang R, Khalizov A F, Pagels J, et al. Variability in morphology, hygroscopicity, and optical properties of soot aerosols during atmospheric processing [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2008,105(30):10291-10296.

作者简介：吴奕霄(1988-),女,新疆乌鲁木齐人,硕士研究生,主要从事气溶胶吸湿方面的研究。