

## 黄山夏季气溶胶吸湿性及与化学组分闭合

陈卉 杨素英\* 李艳伟 银燕 张泽锋 于兴娜 康娜 严殊祺 夏航

(南京信息工程大学气象灾害教育部重点实验室,气候与环境变化国际合作联合实验室,气象灾害预报预警与评估协同创新中心,中国气象局气溶胶与云降水重点开放实验室,南京 210044)

摘要: 大气气溶胶的吸湿性对其光学性质、云凝结核的活性以及人体健康都有重要影响。利用 2014 年 7 月在黄山光明顶观测获得的气溶胶的吸湿增长因子(GF)和多尺度气溶胶离子化学成分的观测数据,进行气溶胶吸湿性与化学组分的闭合研究。结果表明,黄山夏季气溶胶(在 70~230 nm 范围内)中硫酸铵、有机物(OC)、不可溶的物质含量最多,硝酸铵含量次之,硫酸氢铵含量最少,其中主要无机成分含量随着粒径的增加而逐渐增加;气溶胶在白天的吸湿性强于夜间,并且气溶胶粒子的吸湿性随粒径增加有逐渐增强的趋势;根据所有粒径的气溶胶粒子化学组分计算出的吸湿性参数  $\kappa$  值与  $\kappa$  观测值呈现大致相同的波动变化趋势,并且较接近观测值,决定系数  $r^2$  达到 0.60。

关键词: 气溶胶; 吸湿性; HTDMA; 黄山; 闭合

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)06-2008-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.06.002

## Hygroscopic Properties and Closure of Aerosol Chemical Composition in Mt. Huang in Summer

CHEN Hui, YANG Su-ying\*, LI Yan-wei, YIN Yan, ZHANG Ze-feng, YU Xing-na, KANG Na, YAN Shu-qi, XIA Hang

(Key Laboratory of Meteorological Disaster, Ministry of Education (KLME), Joint International Research Laboratory of Climate and Environment Change (ILCEC), Collaborative Innovation Center on Forecast and Evaluation of Meteorological Disasters (CIC-FEMD), Key Laboratory for Aerosol-Cloud-Precipitation of China Meteorological Administration, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China)

**Abstract:** The hygroscopic properties of aerosol have significant impact on aerosol optical properties, cloud condensation nuclei activity and human health. Aerosol particles growth factor and size-resolved ions chemical compositions were monitored in Mt. Huang. The hygroscopic properties of aerosol particles in Mt. Huang were studied. The results demonstrated that between 70 nm and 230 nm, the mass fractions of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , organic matter and other insoluble materials were the highest. The fraction of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  standed in the medium. The fraction of  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  was the lowest. The fraction of inorganic salts increased with increasing particle diameter. Aerosol particles during daytime had stronger hygroscopicity than that at night and the hygroscopicity of aerosol became stronger when its diameter increased. The calculation hygroscopic parameter  $\kappa$  of aerosol particles showed similar diurnal variation characteristics to the observation  $\kappa$ . Good closure could be achieved when ZSR mixing rule was used based on aerosol chemical composition to calculate aerosol hygroscopic parameter  $\kappa$  and the coefficient of determination was 0.60 for all the diameters.

**Key words:** aerosol; hygroscopicity; HTDMA; Mt. Huang; closure

气溶胶的吸湿性是指气溶胶在周围环境相对湿度增加时吸收水分的能力<sup>[1-2]</sup>,是联系气溶胶微物理、化学参数的桥梁和纽带之一,是气溶胶光学性质的决定性参数之一。气溶胶的吸湿增长特性可以改变粒子散射指数<sup>[3]</sup>、吸收系数<sup>[4]</sup>、消光效率<sup>[5]</sup>等光学特性,进而对大气能见度以及直接辐射强迫产生影响<sup>[3]</sup>,并且徐博等<sup>[3]</sup>明确指出,对气溶胶吸湿特性认识的缺乏可导致对气溶胶直接气候效应估计的巨大误差。气溶胶的吸湿性可以改变云凝结核的活化能力<sup>[6]</sup>,例如,Dusek 等<sup>[6]</sup>研究发现,几乎不吸湿的黑碳气溶胶若表面被包裹了一层氯化钠(NaCl),其活化能力大大增强,而对于包裹一层不

可溶有机物的黑碳粒子,其活化能力较纯黑碳粒子更弱。此外,气溶胶的吸湿增长决定了颗粒物在呼吸道中的位置及沉积速率,对人体健康具有深远影响<sup>[7]</sup>。因此气溶胶吸湿性的研究在整个大气气溶胶科学研究中处于基础地位<sup>[8-15]</sup>。

半经验化学平衡模式是基于气溶胶化学组分预

收稿日期: 2015-10-28; 修订日期: 2016-01-20  
基金项目: 国家自然科学基金项目(41275152, 41575133, 41475142, 41030962, 41575132); 公益性行业(气象)科研专项(201206004); 气象灾害省部共建教育部重点实验室开放课题项目(KLME1106); 江苏省高等学校大学生创新创业训练计划项目(201510300053y, 201510300065y)

作者简介: 陈卉(1990~),女,硕士研究生,主要研究方向为气溶胶气候效应, E-mail: chenhuinui@163.com

\* 通讯联系人, E-mail: ysy@nuist.edu.cn

测其吸湿增长因子的重要工具,如 AIM<sup>[16]</sup>、ISORROPIA<sup>[17]</sup>、EQSAM<sup>[18]</sup>等,这类模式是一些气候模式、空气污染预报模式的重要组成部分.不同粒径气溶胶无机物与有机物含量的比值关系是影响该类模式对气溶胶吸湿增长因子预报能力的重要参数,但是该参数的数值存在很大的不确定性,因此造成气溶胶吸湿增长因子的预报结果存在较大的不确定性.有研究表明,实际大气气溶胶成分复杂,既包含无机组分,也包含有机组分.其中,有机组分种类繁多,其含量随着气溶胶粒径的变化而变化<sup>[19]</sup>,并且在不同时间、不同背景<sup>[20~23]</sup>也会呈现不同的分布特征,如 Cabada 等<sup>[20]</sup>通过观测发现 Pittsburgh 的气溶胶成分中有机物的含量在冬季大于夏季,芦亚玲等<sup>[21]</sup>研究表明庐山有机颗粒物数浓度远低于受华北区域污染影响的泰山<sup>[22]</sup>;而 Shah 等<sup>[23]</sup>研究表明 OC 的年平均质量含量在乡村地区为  $1.2 \sim 3.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ,而在城市地区为  $2.7 \sim 13.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .此外,一些观测实验表明,有机物可以改变气溶胶的吸湿性.例如,Andrews 等<sup>[24]</sup>对包裹表面活性剂的 NaCl 气溶胶的吸湿性进行检测,认为混合气溶胶的吸水能力相对同粒径的纯 NaCl 气溶胶大大降低. Carrico 等<sup>[25]</sup>研究发现在气溶胶中当有机组分所占比例上升时,气溶胶的吸湿性将下降.研究发现,给定无机物质与有机物含量的比值,可以改善模式的预报结果.如 Topping 等<sup>[26,27]</sup>运用化学平衡模式预报气溶胶吸湿增长因子,只考虑气溶胶中的无机组分时,85%、90%相对湿度下预报误差分别为 3.4%、9.5%,而给定气溶胶无机物质与有机物含量的比值时,则 85%、90%相对湿度下预报误差分别为 1.4%、2.3%.

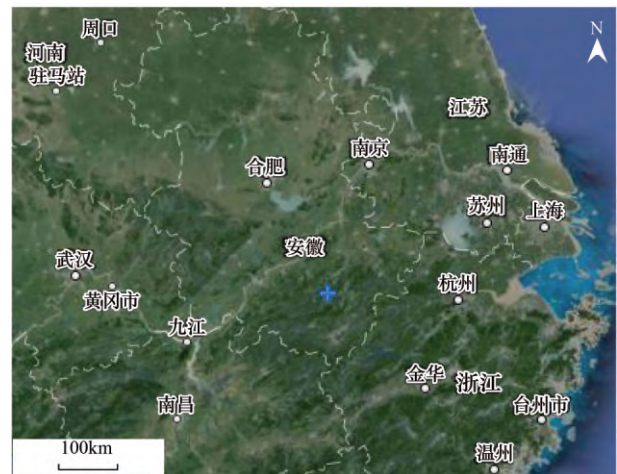
中国区域性污染情况比较显著,华东地区污染比较严重,黄山地处华东地区,但由于黄山的海拔较高,环境受人为局地影响相对较小,气溶胶的采样更具有区域代表性.因此,本文选取黄山以开展研究工作,拟用 2014 年夏季在黄山光明顶观测获得的气溶胶吸湿增长因子与多尺度离子成分数据,进行气溶胶吸湿性与化学组分闭合研究,进而评估基于不同尺度化学组分建立的气溶胶吸湿性参数预报效果的优劣程度,该研究有利于提高半经验化学平衡模式的预报能力,以期为该区域的大气辐射效应、气溶胶消光能力等研究工作奠定基础.

## 1 材料与方法

### 1.1 观测地点和观测资料

本文中所选择的观测地点位于黄山光明顶气象

观测站(30°08'N,118°09'E),海拔1840 m(图1).本研究所使用的资料包括 2014 年 7 月气溶胶离子成分膜采样数据、气溶胶数浓度数据、85%相对湿度下 70、150、230 nm 这 3 个粒径气溶胶的吸湿增长因子数据及常规气象要素等观测资料.



蓝色加号为黄山

图 1 黄山地理位置示意

Fig. 1 Geographic location of Mt. Huang

### 1.2 仪器介绍

(1) 宽范围粒径谱仪(WPS) 该仪器由美国 MSP 公司生产,用于气溶胶数浓度及谱分布的观测.由差分迁移率分析仪(DMA)、凝结核粒子计数器(CPC)及激光颗粒光谱仪(LPS)三部分组成,测量粒径范围为 10 nm ~ 10  $\mu\text{m}$  的粒子浓度,本次观测设定了 67 档.观测时间为 2014 年 7 月 3 ~ 28 日.

(2) 九级撞击式采样器(Anderson 采样器) 使用辽阳市康洁仪器研究所生产的 FA-3 型 Anderson 9 级撞击式采样器,对大气环境颗粒物进行采样,采样流量为  $28.3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ,水溶性离子采样使用特氟龙滤膜,元素碳(EC)、OC 采样使用石英膜.级粒径范围分别为:  $\leq 0.43$ 、 $0.43 \sim 0.65$ 、 $0.65 \sim 1.1$ 、 $1.1 \sim 2.1$ 、 $2.1 \sim 3.3$ 、 $3.3 \sim 4.7$ 、 $4.7 \sim 5.8$ 、 $5.8 \sim 9.0$ 、 $9.0 \sim 10.0 \mu\text{m}$ .采样时间为 2014 年 7 月 4 ~ 27 日,其中 7 月 5 ~ 6 日缺测.滤膜采样前后均用电子天平称重.使用瑞士万通 850 professional IC 型色谱仪测量各种水溶性离子成分.仪器检测的主要离子成分为  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{Cl}^-$ .

(3) 双电迁移性颗粒物吸湿粒径分析仪(HTDMA) 使用 MSP 公司生产的 HTDMA 1500 (用于选定发生粒子)以及 HTDMA 1040(用于加湿并测量吸湿后的谱分布),对气溶胶粒子的吸湿增

长因子进行观测. HTDMA 由 3 部分组成: ①微分迁移率分析仪 DMA1 及凝结粒子计数器 CPC1, DMA 用来区分不同的粒径, CPC 用来计数; ②相对湿度 RH 控制部分, 调节颗粒物的环境相对湿度; ③DMA2 和 CPC2, 用来区分吸湿长大后的粒径并计数. 颗粒物通过采样口, 经过干燥器成为干燥粒子, 然后进入 DMA1 和 CPC1, 随后进入加湿系统, 颗粒物吸湿长大后进入 DMA2 和 CPC2, 完成一个测试循环<sup>[8]</sup>. 观测时间为 2014 年 7 月 4~27 日, 其中 7 月 5~6 日、13 日、15 日、24 日缺测, 其余观测时间每日每 30 min 观测一次, 观测粒径分别为 70、150、230 nm, 相对湿度设置为 85%.

### 1.3 气溶胶化学组分的配对方案

研究中气溶胶化学组分的配对方法参考文献 [28], 其具体配对方案如下:

$$n_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = n_{\text{NO}_3^-} \quad (1)$$

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \max(0, n_{\text{SO}_4^{2-}} - n_{\text{NH}_4^+} + n_{\text{NO}_3^-}) \quad (2)$$

$$n_{\text{NH}_4\text{HSO}_4} = \min(2n_{\text{SO}_4^{2-}} - n_{\text{NH}_4^+} + n_{\text{NO}_3^-}, n_{\text{NH}_4^+} - n_{\text{NO}_3^-}) \quad (3)$$

$$n_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = \max(0, n_{\text{NH}_4^+} - n_{\text{NO}_3^-} - n_{\text{SO}_4^{2-}}) \quad (4)$$

$$n_{\text{HNO}_3} = 0 \quad (5)$$

其中  $n$  表示物质的量 (mol). 在气溶胶化学成分中的  $\text{NH}_4^+$  完全被中和没有剩余的情况下, 式 (1) ~ (5) 所示的方案与文献 [29] 的方案给出了一致的结果.

### 1.4 后向轨迹模式 Hysplit4 的简介

Hysplit4 模型是由美国国家海洋和大气管理局 (NOAA) 的空气资源实验室和澳大利亚气象局在过去 20 年间联合研发的一种用于计算和分析大气污染物输送、扩散轨迹的专业模型. 该模型具有处理多种气象要素输入场、多种物理过程和不同类型污染物排放源功能的较为完整的输送、扩散和沉降模式, 已经被广泛地应用于多种污染物在各个地区的传输和扩散的研究中<sup>[30]</sup>.

### 1.5 气溶胶的吸湿性参数

(1) 气溶胶的吸湿增长因子 GF 定义为在设定的相对湿度下, 气溶胶吸湿后的粒径与其干粒径之比:

$$\text{GF} = D_p/D \quad (6)$$

式中  $D_p$ 、 $D$  分别为气溶胶粒子吸湿后的直径、气溶胶粒子的干粒径 (m).

(2) Petters 等<sup>[31]</sup> 在寇拉方程中引入了吸湿性参

数  $\kappa$  来表征气溶胶的吸湿活化能力, 它与观测 GF、相对湿度有着以下联系:

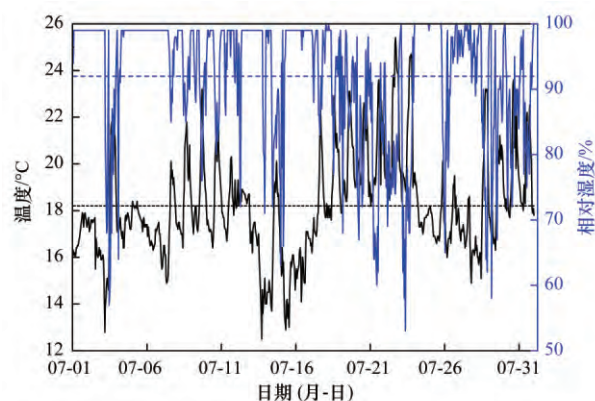
$$\kappa = (\text{GF}^3 - 1) \left[ \frac{1}{\text{RH}} \exp\left(\frac{4\sigma M_w}{RT\rho_w D \text{GF}}\right) - 1 \right] \quad (7)$$

式中, GF 为吸湿增长因子, RH 为相对湿度 (本研究中为 85%),  $\sigma$  为溶液和空气的表面张力 ( $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ),  $M_w$  为水的摩尔质量 ( $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $R$  为理想气体常数,  $T$  为温度 (K),  $\rho_w$  为水的密度 ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ),  $D$  为气溶胶粒子的干粒径 (m). 将 GF 观测值代入 (7) 得到吸湿性参数  $\kappa$ .

## 2 结果与分析

### 2.1 气象条件和气溶胶数浓度特征

观测期间内, 黄山夏季气温 (图 2) 呈现波动变化特征, 最低气温为 12.5℃, 最高气温为 25.4℃, 平均值为 18.2℃; 相对湿度 (图 2) 的波动程度较大, 最低值为 53%, 最高值为 100%, 平均值为 92%. 相对湿度与温度大致呈现反位相的变化特征, 尤其在 7 月 3 日、7 月 14 日、7 月 21 日、7 月 23 日、7 月 26 日、7 月 29 日 相对湿度的极小值对应温度的极大值. 观测期间主要有 5 次降水过程 (图 3), 出现在 7 月 1~9 日、7 月 11~16 日、7 月 20~21 日、7 月 23~27 日和 7 月 30~31 日, 其余均为多云或晴好天气.



黑色、蓝色实线分别表示观测期间温度、相对湿度, 黑色、蓝色虚线分别表示温度、相对湿度的平均值  
图 2 观测期间黄山温度和相对湿度的逐日分布特征

Fig. 2 Daily distribution characteristics of temperature and relative humidity in Mt. Huang during the observation period

总气溶胶粒子数浓度 (图 4) 呈现波动起伏变化的特征, 气溶胶数浓度最低值为  $573 \text{ cm}^{-3}$ , 最高值为  $8114 \text{ cm}^{-3}$ , 平均值为  $3076 \text{ cm}^{-3}$ , 这与庐山晴天天气的平均气溶胶数浓度相当<sup>[32]</sup>, 而远低于受华北区域污染影响的泰山<sup>[22]</sup>. 观测期间内 7 月 3 日、7 月

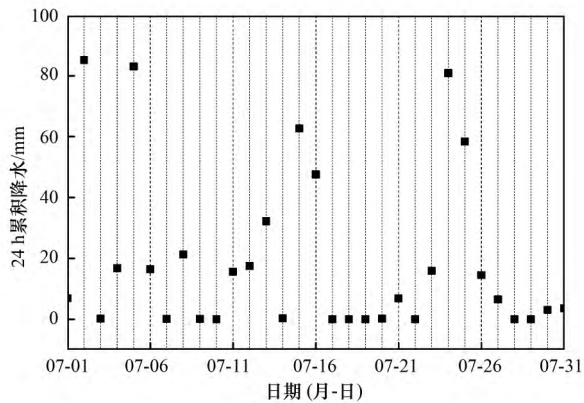
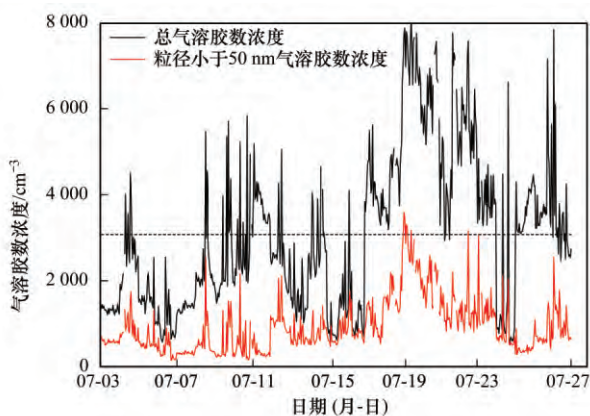


图3 观测期间黄山 24 h 累积降水的变化

Fig. 3 Variations of 24 h cumulative precipitation in Mt. Huang during the observation period

6日、7月13日、7月15~16日、7月21日、7月24~25日总气溶胶数浓度较低,这些天的降水过程使得部分气溶胶被清除,导致气溶胶数浓度降低。7月17日、7月19日、7月22日观测站气溶胶总浓度均达到了峰值,而这3d天气晴好,空气质量指数AQI均在50以下<sup>[33]</sup>,为了找到气溶胶数浓度在空气质量指数较低的条件出现峰值浓度的原因,本文进一步统计了观测期间粒径小于50 nm的气溶胶数浓度(图4),发现由于7月17~29日之间(除降水日以外)粒径小于50 nm的粒子的数浓度比其他时间段多,说明在晴好天气背景下,大气环境中新生出大量超细粒子,对总气溶胶数浓度产生较大贡献。



黑色虚线表示观测期间总气溶胶数浓度的平均值

图4 观测期间黄山气溶胶数浓度的逐日分布特征

Fig. 4 Daily distribution characteristics of aerosol number concentration in Mt. Huang during the observation period

## 2.2 影响黄山夏季的气团来源分析

由于不同来源的气团在移动过程中会沿途携带并输送大量气溶胶粒子,造成不同气团来源的气溶胶理化性质差别很大,进而会造成不同气团来源的

气溶胶吸湿特性存在一定的差异,因此利用后向轨迹模式 Hysplit4 对影响 2014 年黄山夏季的气团来源进行分类,在此基础上按照气团的来源组合气溶胶化学组分,并进行气溶胶吸湿性闭合研究。模拟研究采用美国国家环境预测中心(NCEP)的再分析气象资料作为初始场进行 36 h 后向轨迹模拟,起始点(30°08'N, 118°09'E),海拔1500 m。研究结果表明 2014 年 7 月黄山气溶胶的气团来源主要分为四类(图5),分别为西北向、局地、西南向和东南向。第一类为西北气团,途经湖北地区输送至黄山,所占比例为 24%(7月7日、7月10~11日、7月13日、7月25日)。第二类为局地气团,由浙江地区输送至黄山,所占比例为 39%(7月8~9日、7月14日、7月17~22日),反映了浙江地区局地污染输送的影响。第三类为西南向气团,途经湖南、江西地区输送至黄山,所占比例为 27%(7月12日、7月15~16日、7月26~27日)。第四类为东南向气团,途经东海、浙江地区输送至黄山,所占比例为 10%(7月23~24日)。

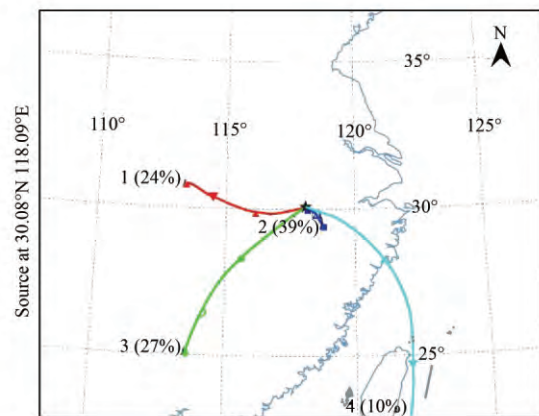


图5 影响黄山夏季的气团来源

Fig. 5 Origin of the air mass affecting Mt. Huang in summer

## 2.3 黄山夏季不同气团来源的气溶胶细粒子化学组分的尺度分布特征

由于观测期间缺少粒径小于 300 nm 的气溶胶离子化学组分的观测资料,因此本研究利用 Anderson 采样器获得的分粒径气溶胶离子化学组分资料,经计算给出主要可溶性离子成分和 OC 质量浓度谱分布(图6),其中  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  以及 OC 的质量浓度在小粒径范围均呈现随气溶胶尺度的增加而增多的分布特征,并大致在粒径 500 nm 达到最大浓度,该分布特征与张养梅等<sup>[34]</sup>所给出的气溶胶主要成分的质量谱分布特征相类似。本研究在此基础上进一步由式(1)~(5)的方案将气溶胶离

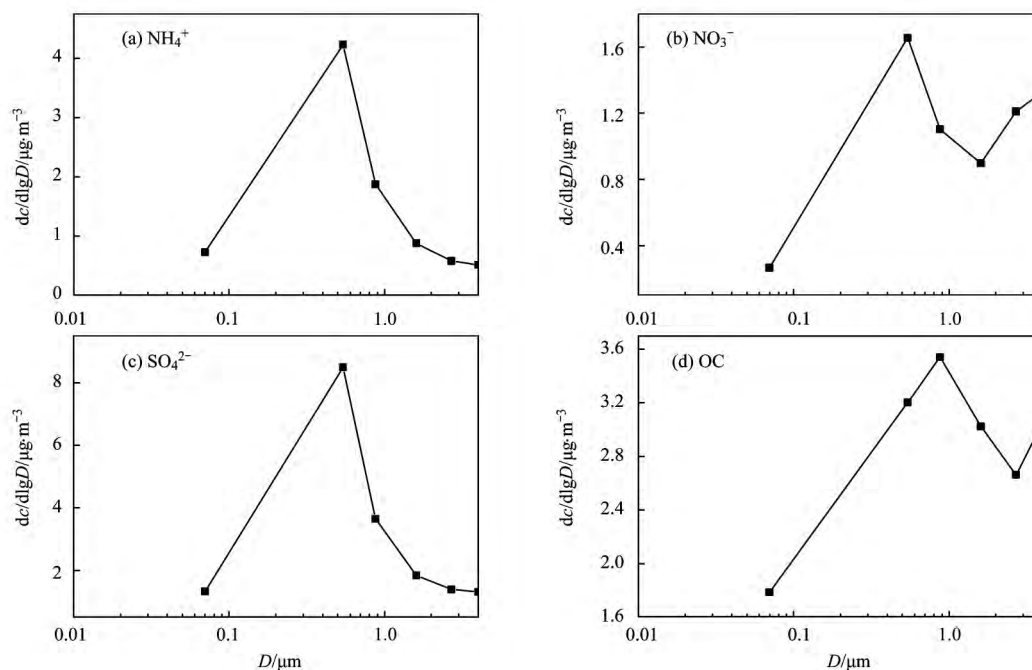


图 6 主要可溶性离子及 OC 的质量浓度谱分布

Fig. 6 Mass concentration spectrum distributions of major ions and OC

子成分进行组合,得到 70、150、230 nm 气溶胶化学组分的尺度分布特征,具体主要化学组分的尺度分布特征如图 7 所示,黄山气溶胶中硫酸铵  $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ 、OC、不可溶的物质含量最多,硝酸铵  $(\text{NH}_4\text{NO}_3)$  含量次之,硫酸氢铵  $(\text{NH}_4\text{HSO}_4)$  含量最少. 这些主要化学组分的含量会随着气团背景的不同而存在明显的日变化特征,进而造成气溶胶的吸湿增长因子变化特征显著.

#### 2.4 气溶胶吸湿性特征分析

Gysel 等<sup>[35]</sup>给出了等效粒径平均吸湿增长因子  $\text{GF}_{\text{mean}}$ ,

$$\text{GF}_{\text{mean}} = \int_0^{\infty} \text{GF} \cdot c(\text{GF}) \text{dGF} \quad (8)$$

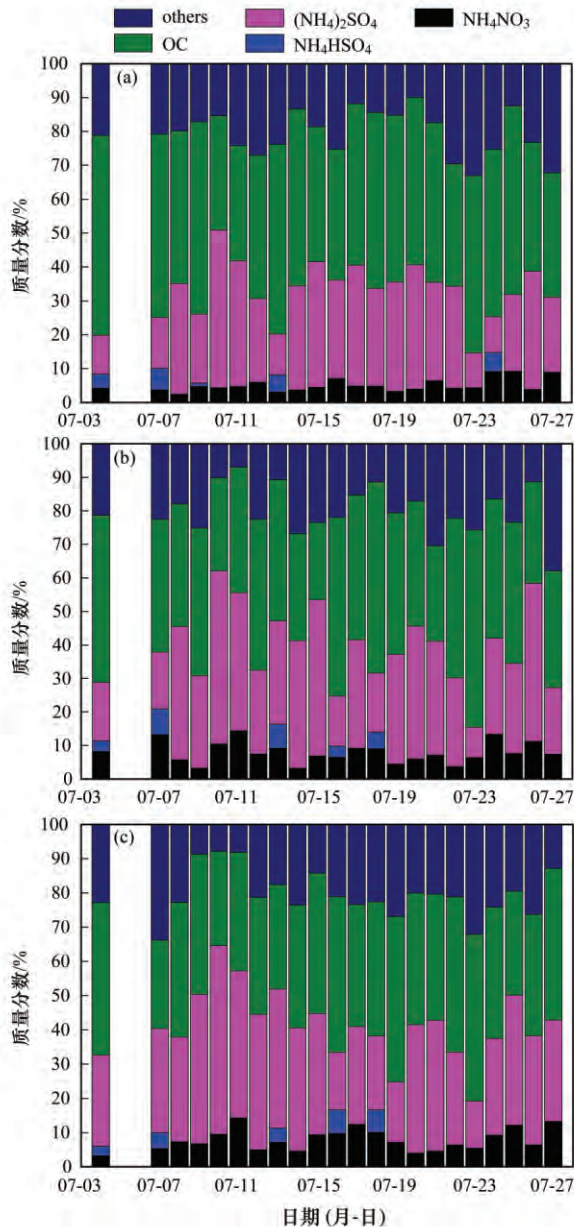
式中  $c(\text{GF})$  为 GF 的概率分布函数. 根据式(8)计算出每日不同时段平均 GF 观测值,并给出每日的平均 GF 观测值(图 8)、白天(18:00 之前)和夜间(18:00 之后)的平均 GF 观测值(图 9).

70、150、230 nm 的气溶胶粒子的 GF 在观测期间的平均值分别为 1.33、1.34、1.37,与庐山细粒径气溶胶的平均吸湿性相比,黄山的气溶胶吸湿性较强,然而当庐山的气溶胶呈现出表面被有机物覆盖的特征时,黄山与庐山的气溶胶吸湿增长因子大致相同<sup>[36]</sup>. 随着粒径的增加,黄山气溶胶粒子的吸湿性有逐渐增强的趋势,这与 Liu 等<sup>[37]</sup>得到的结论一致. 原因是观测期间 70、150、230 nm 的气溶胶

粒子的无机盐质量含量分别为 15%~42%、19%~58% 和 28%~62%,无机盐含量随粒径的增大而逐渐增加,尤其是  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,而且这两种物质的吸湿性较强<sup>[38]</sup>,导致了大粒子的吸湿性比小粒子的吸湿性强.

70、150、230 nm 的气溶胶粒子的日平均 GF 观测值均呈现波动变化的特征,在 7 月 10 日出现最大值,分别为 1.45、1.45、1.47,可能的原因是 7 月 10 日黄山主要受西北大陆气团的影响,该气团中的粒子经过西北大陆的远距离输送过程后,老化程度较高<sup>[39]</sup>,气溶胶中可溶性无机盐总计平均达到 55.2%,吸湿性较强. 而观测地点在 23 日气溶胶粒子的吸湿增长因子出现最小值,其数值分别为 1.22、1.25、1.27,该现象出现的可能原因是 7 月 23 日黄山主要受东南气团的影响,该气团中的粒子经过我国污染较严重的东南沿海地区,气溶胶中可溶性无机盐含量总计平均只有 22.7%,绝大部分为 OC、黑碳(BC)等有机物及其他物质,这是由于气团由海洋到达黄山光明顶之前经过大陆污染地区,人为排放造成气溶胶中不可溶有机物比例较高<sup>[40]</sup>,这些富含较多的弱吸湿、非吸湿性物质的气溶胶粒子被输送至黄山,导致该气团背景下气溶胶粒子的吸湿性较弱.

不同粒径气溶胶粒子白天的平均 GF 观测值与夜间的变化趋势基本一致,均呈现波动起伏变化.



(a)、(b)、(c) 分别对应的粒径为 70、150、230 nm

图 7 不同粒径气溶胶细粒子化学组分的质量分数

Fig. 7 Mass fractions of chemical components for submicron aerosol particles with different diameters

但在同一天内气溶胶粒子的吸湿性也有差别. 白天的吸湿增长因子高于夜间, 这是由于白天边界层升高, 上层老化的气溶胶被夹卷到地面, 在近地面层占主导, 因此白天吸湿性较弱的粒子比例下降, 所以气溶胶的吸湿性有所增强. 而夜间新鲜排放的黑碳或一次有机碳在近地面层积累, 导致吸湿性较弱的粒子的比例显著增加<sup>[39]</sup>, 进而导致夜间气溶胶粒子吸湿性减弱.

### 2.5 黄山夏季气溶胶吸湿性的闭合分析

描述气溶胶吸湿能力的参数有吸湿增长因子

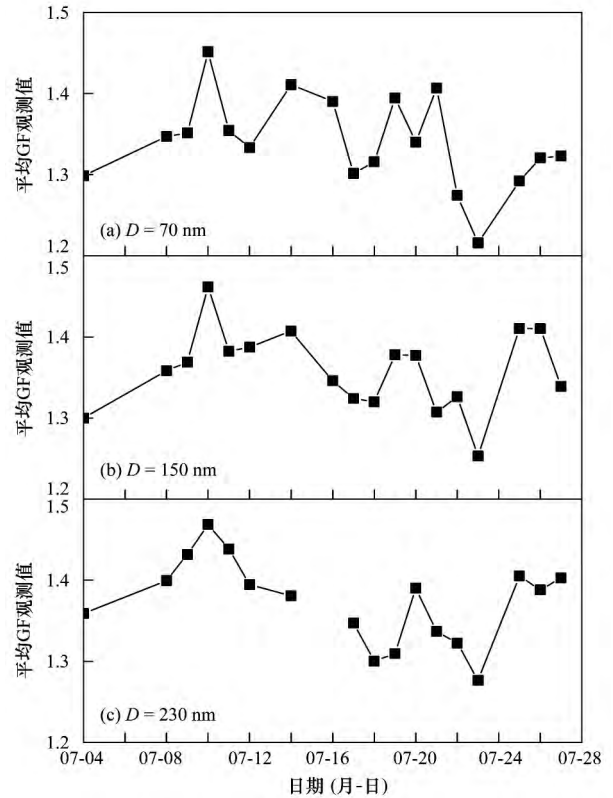


图 8 黄山夏季不同粒径气溶胶粒子平均 GF 观测值的逐日分布  
Fig. 8 Daily distribution of the mean observation growth factor for aerosol particles with different dry diameters in Mt. Huang in summer

GF 和吸湿性参数  $\kappa$ , 前者除了受气溶胶化学性质影响之外, 还会随相对湿度变化而改变, 而后者只由气溶胶化学属性所决定, 因此利用气溶胶吸湿性参数  $\kappa$  进行闭合分析更能凸显气溶胶化学组分对其吸湿能力的影响, 因此本研究采用吸湿性参数  $\kappa$  进行闭合分析, 文中  $\kappa$  与 GF 的换算关系满足式 (7).

对于一个多组分气溶胶粒子, 在 Zdanovskii-Stokes-Robinson (ZSR) 假设下, 即吸湿增长后气溶胶粒子中所含液态水的总体积等于各个成分分别吸收的水分体积之和, 因此气溶胶粒子的总吸湿性参数  $\kappa$  值满足<sup>[31]</sup>:

$$\kappa = \sum_i \varepsilon_i \kappa_i \quad (9)$$

式中  $\varepsilon_i$  与  $\kappa_i$  分别为组成气溶胶粒子各单一化学成分的体积分数和吸湿性参数. 结合 2.3 节中 70、150、230 nm 粒径中气溶胶主要化学组分的含量分布, 利用式 (9) 得到 3 个干粒径下气溶胶粒子的吸湿性参数  $\kappa$  的计算值. 由于 WSOC 在 OC 中的质量分数在 20% ~ 60% 之间<sup>[41]</sup>, 本研究假设观测期间 WSOC 占 OC 总含量的 30%. 各种纯物质的吸湿性参数见表 1.

图 10 给出了逐日  $\kappa$  计算值与观测值的对比.

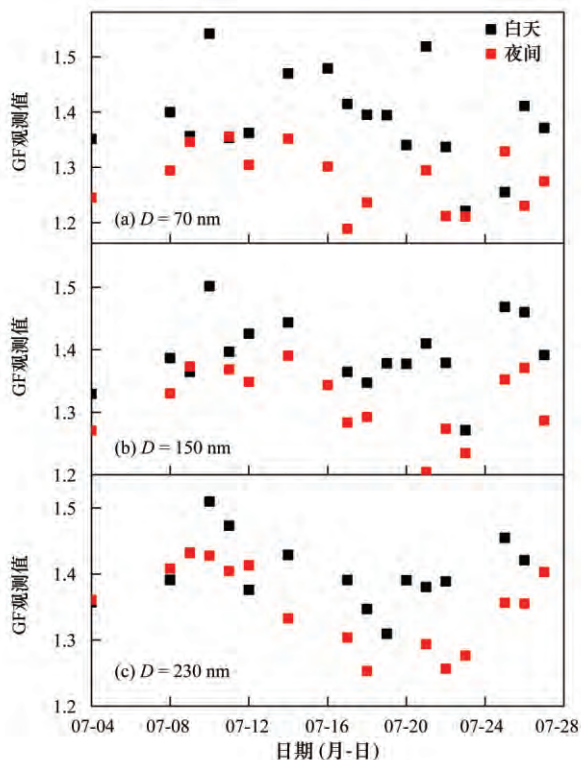


图 9 黄山夏季不同粒径气溶胶粒子白天和夜间平均 GF 观测值的分布

Fig. 9 Distribution of the mean observation growth factor during day and night for aerosol particles with different dry diameters in Mt. Huang in summer

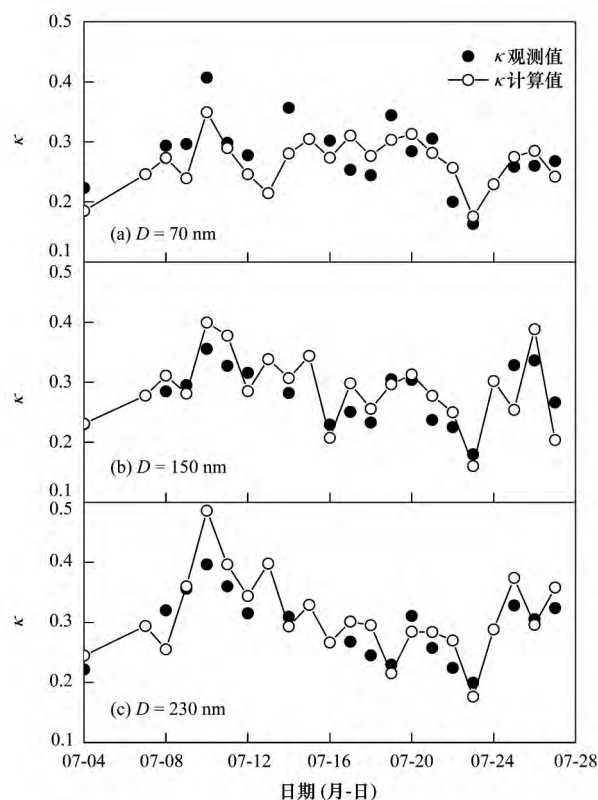


图 10 黄山夏季不同粒径气溶胶粒子  $\kappa$  观测值、 $\kappa$  计算值的逐日分布

Fig. 10 Daily distribution of the observation  $\kappa$  and calculation  $\kappa$  for aerosol particles with different dry diameters in Mt. Huang in summer

从中可以看出, 3 个干粒径下对应的  $\kappa$  观测值均在 7 月 10 日出现最大值, 在 7 月 23 日出现最小值. 而当观测  $\kappa$  出现最大值时, 无机成分含量最多, OC 含量相对较少, 当观测  $\kappa$  出现最小值时, 对应无机成分含量最少, OC 含量相对较多. 根据 70、150、230 nm 这 3 个粒径的气溶胶粒子化学组分计算出的  $\kappa$  值呈现波动变化的特征, 与  $\kappa$  观测值呈现大致相同的变化趋势, 并且较接近观测值, 决定系数  $r^2$  分别达到 0.48、0.63、0.65.  $\kappa$  计算值与观测值的回归方程已通过显著性检验 (置信度为 99%), 表明利用气溶胶化学组分预报  $\kappa$  的效果随着气溶胶干粒径的增加而增强.

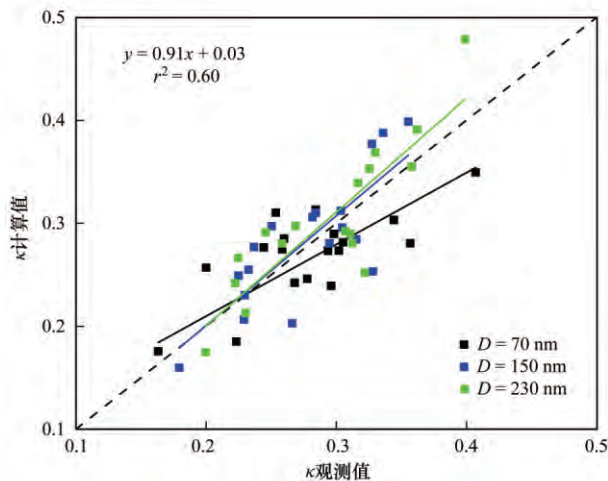
表 1 不同物质吸湿性参数  $\kappa$

Table 1 Hygroscopic parameter  $\kappa$  of different particle components

组分	吸湿性参数 $\kappa$	文献
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.61	[31]
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	0.67	[31]
$\text{NH}_4\text{HSO}_4$	0.56	[42]
WSOC	0.30	[43]

同时对吸湿性参数  $\kappa$  的预报效果进行了相关性

分析(图 11). 研究表明, 对于所有干粒径,  $\kappa$  计算值和观测值间的决定系数  $r^2$  达到 0.60, 通过置信度为 99% 的显著性检验, 说明  $\kappa$  计算值与观测值的变化趋势具有较好的一致性. 但是从图 11 中还可以发



黑色、蓝色、绿色实线分别代表 70、150、230 nm 的  $\kappa$  计算值与观测值的线性拟合, 黑色虚线代表  $y = x$

图 11 基于气溶胶化学组分的  $\kappa$  计算值与  $\kappa$  观测值的对比  
Fig. 11 Comparison between observation and calculation values of  $\kappa$  based on aerosol chemical composition

现,小粒径范围的  $\kappa$  计算值存在低估,该粒径  $\kappa$  计算值的回归方程的斜率只达到 0.70,这可能是受仪器观测精度的限制,造成小粒径范围气溶胶化学组分的含量估算存在误差造成的。此外,HTDMA 在吸湿性测量中有很高的精度(30 min),完全可以反映出气溶胶吸湿性随时间的变化,而本研究中的化学组分数据的时间精度为 24 h,忽略了气溶胶粒子化学组分的日变化,这也是计算  $\kappa$  产生误差的一个重要原因。

### 3 结论

(1) 黄山气溶胶中硫酸铵、OC、不可溶的物质含量最多,硝酸铵含量次之,硫酸氢铵含量最少。这些主要化学组分的含量会随着气团背景的不同而存在明显的日变化特征,进而造成气溶胶的吸湿增长因子变化特征显著。

(2) 气溶胶粒子的日平均 GF 观测值呈现波动变化的特征;西北大陆气团影响下的气溶胶粒子经远距离输送后,老化程度较高,无机盐的含量较高,平均 GF 观测值大。东南气团经过我国污染较严重的东南沿海地区,人为排放造成气溶胶中不可溶物质如 EC、OC 等比例较高,无机盐的含量较低,平均 GF 观测值小。

(3) 不同粒径气溶胶粒子白天的平均 GF 观测值与夜间均呈现波动起伏变化的趋势;白天边界层升高,上层老化的气溶胶被夹卷到地面,在近地面层占主导,导致白天吸湿性较弱的粒子比例下降,气溶胶的吸湿性有所增强。而夜间新鲜排放的黑碳或一次有机碳在近地面层积累,导致夜间吸湿性较弱的粒子比例显著增加,气溶胶粒子吸湿性减弱;在 70~230 nm 范围内,无机盐含量随着粒径的增加而逐渐增加,气溶胶粒子的吸湿性有逐渐增强的趋势。

(4) 观测  $\kappa$  出现最大值时,无机成分含量最多,OC 含量相对较少,当观测  $\kappa$  出现最小值时,对应无机成分含量最少,OC 含量相对较多;用所有粒径的气溶胶粒子化学组分计算出的  $\kappa$  值与  $\kappa$  观测值呈现大致相同的波动变化趋势,并且较接近观测值,决定系数  $r^2$  达到 0.60。

#### 参考文献:

[1] Gasparini R, Li R J, 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.

[2] 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** (1-3): 99-104.

- [3] 徐博,黄印博,范承玉,等. 吸湿性均匀混合气溶胶粒子等效吸收系数计算分析[J]. *光学学报*, 2013, **33** (1): 1-6.
- [4] 张立盛,石广玉. 相对湿度对气溶胶辐射特性和辐射强迫的影响[J]. *气象学报*, 2002, **60** (2): 230-237.
- [5] Yoon C S, Kim J. Influences of relative humidity on aerosol optical properties and aerosol radiative forcing during ACE-Asia [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40** (23): 4328-4338.
- [6] Dusek U, Reischl G P, Hitenberger R. CCN activation of pure and coated carbon black particles [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40** (4): 1223-1230.
- [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. 15-19.
- [8] 刘新望,张远航. 大气气溶胶吸湿性质国内外研究进展[J]. *气候与环境研究*, 2010, **15** (6): 808-816.
- [9] 刘保献,杨懂艳,张大伟,等. 北京城区大气 PM<sub>2.5</sub> 主要化学组分构成研究[J]. *环境科学*, 2015, **36** (7): 2346-2352.
- [10] 吴奕雷,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.
- [11] 杨毅红,瞿群,刘随心,等. 夏季珠江三角洲地区 PM<sub>2.5</sub> 化学组分特征及其对大气能见度的影响[J]. *环境科学*, 2015, **36** (8): 2758-2767.
- [12] 李贵玲,周敏,陈长虹,等. 2011 年春季沙尘天气影响下上海大气颗粒物及其化学组分的变化特征[J]. *环境科学*, 2014, **35** (5): 1644-1653.
- [13] 文彬,银燕,秦彦硕,等. 夏季黄山不同高度大气气溶胶水溶性离子特征分析[J]. *环境科学*, 2013, **34** (5): 1973-1981.
- [14] 牟莹莹,楼晟荣,陈长虹,等. 利用 SPAMS 研究上海秋季气溶胶污染过程中颗粒物的老化与混合状态[J]. *环境科学*, 2013, **34** (6): 2071-2080.
- [15] Hallar A G, Lowenthal D H, Clegg S L, *et al.* Chemical and hygroscopic properties of aerosol organics at Storm Peak Laboratory [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2013, **118** (10): 4767-4779.
- [16] Clegg S L, Brimblecombe P, Wexler A S. Thermodynamic model of the system H<sup>+</sup>-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Na<sup>+</sup>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Cl<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O at 298.15 K [J]. *The Journal of Physics and Chemistry A*, 1998, **102** (12): 2155-2171.
- [17] Nenes A, Pandis S N, Pilinis C. ISORROPIA: A new thermodynamic equilibrium model for multiphase multicomponent inorganic aerosols [J]. *Aquatic Geochemistry*, 1998, **4** (1): 123-152.
- [18] Metzger S, Dentener F, Krol M, *et al.* Gas/aerosol partitioning 2. Global modeling results [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2002, **107** (D16): 4313.
- [19] Yu H, Yu J Z. Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons at two receptor sites in the Pearl River Delta Region, China: implications of a dominant droplet mode [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2011, **45** (1): 101-112.
- [20] Cabada J C, Rees S, Takahama S, *et al.* Mass size distributions



- and size resolved chemical composition of fine particulate matter at the Pittsburgh supersite [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38**(20): 3127-3141.
- [21] 芦亚玲,常加敏,赵立宁,等. 庐山地区大气气溶胶单颗粒研究[J]. *中国科技论文*, 2013, **8**(3): 255-259.
- [22] 高健. 大气颗粒物个数浓度、粒径分布及颗粒物生成-成长过程和研究[D]. 济南: 山东大学, 2008
- [23] Shah J J, Johnson R L, Heyerdahl E K, *et al.* Carbonaceous aerosol at urban and rural sites in the United States [J]. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 1986, **36**(3): 254-257.
- [24] Andrews E, Larson S M. Effect of surfactant layers on the size changes of aerosol particles as a function of relative humidity [J]. *Environmental Science & Technology*, 1993, **27**(5): 857-865.
- [25] 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.
- [26] Topping D O, Mcfiggins G B, Coe H. A curved multi-component aerosol hygroscopicity model framework: Part 1-Inorganic compounds [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2005, **5**(5): 1205-1222.
- [27] Topping D O, Mcfiggins G B, Coe H. A curved multi-component aerosol hygroscopicity model framework: Part 2-Including organic compounds [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2005, **5**(5): 1223-1242.
- [28] 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.
- [29] Reilly P J, Wood R H. Prediction of the properties of mixed electrolytes from measurements on common ion mixtures [J]. *Journal of Physics and Chemistry*, 1969, **73**(12): 4292-4297.
- [30] 刘世玺,安俊琳,朱彬,等. 远距离输送作用对南京大气污染的影响[J]. *生态环境学报*, 2010, **19**(11): 2629-2635.
- [31] 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.
- [32] 李泰峰. 庐山气溶胶的观测与分析[J]. *高原气象*, 1988, **7**(3): 269-273.
- [33] 黄山市人民政府信息公开. <http://zw.huangshan.gov.cn/IndexCity/SearchAdvance.aspx?Category=2&Action=Search&title=%u4e2d%u5fc3%u57ce%u533a%u53ca%u9ec4%u5c71%u98ce%u666f%u533a%u7a7a%u6c14%u8d28%u91cf%u65e5%u62a5&UnitCode=JA000>.
- [34] 张养梅,孙俊英,张小曳,等. 北京亚微米气溶胶化学组分及粒径分布季节变化特征[J]. *中国科学: 地球科学*, 2013, **43**(4): 606-617.
- [35] Gysel M, Mcfiggins G B, Coe H. Inversion of tandem differential mobility analyser (TDMA) measurements [J]. *Journal of Aerosol Science*, 2009, **40**(2): 134-151.
- [36] Li W J, Chi J W, Shi Z B, *et al.* Composition and hygroscopicity of aerosol particles at Mt. Lu in South China: implications for acid precipitation [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **94**: 626-636.
- [37] 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.
- [38] Cocker III D R, Clegg S L, Flagan R C, *et al.* The effect of water on gas-particle partitioning of secondary organic aerosol. Part I:  $\alpha$ -pinene/ozone system [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, **35**(35): 6049-6072.
- [39] 徐彬,张泽锋,李艳伟,等. 南京北郊春季气溶胶吸湿性分析[J]. *环境科学*, 2015, **36**(6): 1911-1918.
- [40] 缪青,张泽锋,李艳伟,等. 黄山夏季大气颗粒物中碳粒径分布特征及其输送潜在源区[J]. *中国环境科学*, 2015, **35**(7): 1938-1946.
- [41] Decesari S, Facchini M C, Fuzzi S, *et al.* Characterization of water-soluble organic compounds in atmospheric aerosol: a new approach [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2000, **105**(D1): 1481-1489.
- [42] Fountoukis C, Nenes A. ISORROPIA II: a computationally efficient thermodynamic equilibrium model for  $K^+$ - $Ca^{2+}$ - $Mg^{2+}$ - $NH_4^+$ - $Na^+$ - $SO_4^{2-}$ - $NO_3^-$ - $Cl^-$ - $H_2O$  aerosols [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2007, **7**(17): 4639-4659.
- [43] Asa-Awuku A, Sullivan A P, Hennigan C J, *et al.* Investigation of molar volume and surfactant characteristics of water-soluble organic compounds in biomass burning aerosol [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008, **8**(4): 799-812.